



Ministerieel besluit tot vaststelling van het Compendium voor Monsterneming en Analyse.

Rechtsgronden

Dit besluit is gebaseerd op:

- het decreet van 23 december 2011 betreffende het duurzaam beheer van materiaalkringlopen en afvalstoffen, artikel 7;
- het besluit van de Vlaamse Regering van 19 november 2010 tot vaststelling van het Vlaams reglement inzake erkenningen met betrekking tot het leefmilieu, artikel 45, §1, tweede lid.

Vormvereisten

De volgende vormvereiste is vervuld:

- het advies van de Inspectie van Financiën is niet verplicht gezien het geen ontwerp van reglementair ministerieel besluit met een budgettaire weerslag betreft;
- de Vlaamse Toezichtscommissie voor verwerking van persoonsgegevens heeft advies gegeven op 6 september 2022;
- De Raad van State heeft advies gegeven op ..., met toepassing van artikel 84, §1, eerste lid, 2°, van de wetten op de Raad van State, gecoördineerd op 12 januari 1973.

Motivering

Dit besluit is gebaseerd op de volgende motieven:

- Ten gevolge van internationale en gewestelijke ontwikkelingen en recent onderzoek moeten de bestaande methoden worden aangepast en zijn nieuwe methoden noodzakelijk;
- Volgens artikel 45 van het VLAREL past een erkend laboratorium voor de monsternemingen, beproevingen, metingen en analyses waarvoor het erkend is, de methoden toe van de compendia voor water (WAC), lucht (LUC), bodembescherming (BOC), het mestdecreet (BAM) en het materialen- en bodemdecreet (CMA). Tussen de compendia bestaan er kruisverwijzingen.
- Om praktische, organisatorische en juridische redenen voor zowel de laboratoria, de overheid als de opdrachtgevers is eenzelfde datum van inwerkingtreding voor alle compendia aangewezen en wordt 15 januari 2023 vooropgesteld. De laboratoria zijn op de hoogte gebracht van de nieuwe methoden in de compendia en zijn online geraadpleegd op <https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria>;
- Op 12 augustus 2022 werd het ministerieel besluit tot vaststelling van het Compendium voor Monsterneming en Analyse aangemeld bij de Europese

Commissie onder richtlijn 2015/1535/EG. De opmerkingen bij de vertaling werden door de OVAM beantwoord en verstuurd op 20 september 2022. De status-quoperiode van drie maanden is verstreken en er was geen reactie op het ingediende besluit en onze antwoorden;

- De Vlaamse Toezichtcommissie vraagt dat de persoonsgegevens verwerkt worden op basis van een rechtvaardigingsgrond. De OVAM verwerkt de persoonsgegevens van de monsternemer in het kader van artikel 6, 1, e) Algemene Verordening Gegevensbescherming. De verwerking is noodzakelijk voor de vervulling van een taak van algemeen belang of van een taak in het kader van de uitoefening van het openbaar gezag dat aan de verwerkingsverantwoordelijke is opgedragen.

Juridisch kader

Dit besluit sluit aan bij de volgende regelgeving:

- het ministerieel besluit van 28 oktober 2022 houdende de vaststelling van het Compendium voor de Monsterneming en Analyse.

DE VLAAMSE MINISTER VAN JUSTITIE EN HANDHAVING, OMGEVING, ENERGIE EN TOERISME BESLUIT:

Artikel 1. Het Compendium voor Monsterneming en Analyse in het kader van het Materialendecreet en het Bodemdecreet, afgekort CMA, en de bijbehorende inhoudstabel, die als bijlage bij dit besluit is gevoegd, worden goedgekeurd.

Art. 2. De verwerking van persoonsgegevens door de OVAM en het referentielaboratorium van het Vlaamse Gewest is beperkt tot de naam van de monsternemer en de datum, het uur en de plaats van de monsternemingen. De verwerking van de betrokken persoonsgegevens kadert binnen artikel 6, 1, e) Algemene Verordening Gegevensbescherming.

Deze persoonsgegevens, vermeld in de verslagen en andere relevante documenten, worden door een erkend laboratorium maximaal bijgehouden voor een termijn van vijf jaar.

Art. 3. Het ministerieel besluit van 28 oktober 2022 houdende de vaststelling van het Compendium voor Monsterneming en Analyse wordt opgeheven.

Art. 4. Dit besluit treedt in werking op 15 januari 2023.

Brussel,

De Vlaamse minister van Justitie en Handhaving,
Omgeving, Energie en Toerisme,

Getekend door:Zuhal Demir (Signature)
Getekend op:2022-12-16 16:08:21 +01:0
Reden:Ik keur dit document goed

A handwritten signature in black ink that reads "Zuhal Demir".

Zuhal DEMIR

Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA)

Inhoudstabel

DEEL 1 MONSTERNEMING

BODEM

Bodem - Inleiding	CMA/1/A.0	november 2018
Vaste deel van de aarde	CMA/1/A.1	april 2022
Grondwater	CMA/1/A.2	maart 2022
Passieve staalnametechnieken voor grondwater	CMA/1/A.3	maart 2022
In situ staalname van waterbodem	CMA/1/A.4	maart 2022
Bodemvocht	CMA/1/A.5	maart 2001
Bodemlucht, binnenlucht, omgevingslucht en emissies bij saneringen	CMA/1/A.6	december 2018
Monsterneming voor bepaling van asbest in bodemlagen	CMA/1/A.7	april 2022
Staalname van hopen/partijen bodemmateriële	CMA/1/A.8	maart 2022
Staalname bentonietlib	CMA/1/A.9	maart 2022

WATER

Drinkwater	CMA/1/A.10	maart 2022
Oppervlaktewater	CMA/1/A.11	maart 2022

AFVALSTOFFEN/GRONDSTOFFEN

Inleiding, definities en referenties	CMA/1/A.13	maart 2019
Algemene richtlijnen monsterneming	CMA/1/A.14	juni 2022
Monsternemingstechnieken vaste materialen	CMA/1/A.15	april 2022
Monsternemingstechnieken vloeistoffen	CMA/1/A.16	april 2022
Monsternemingstechnieken (vloeibare) pasteuze materialen	CMA/1/A.17	april 2022
Monstervoorbehandeling ter plaatse	CMA/1/A.18	juni 2022
Monsterneming voor bepaling van asbest in gerecycleerde granulaten	CMA/1/A.19	oktober 2020
Monsterneming voor bepaling van asbest in verhardings- en funderingslagen	CMA/1/A.20	april 2022
Monsternaming van eindproducten bij de verwerking van dierlijke bijproducten	CMA/1/A.21	oktober 2019

ALGEMEEN

Monsterconservering en -bewaring	CMA/1/B	december 2021
Veiligheidsmaatregelen	CMA/1/C	maart 2001
Referenties	CMA/1/D	maart 2001

DEEL 2 ANORGANISCHE ANALYSEMETHODEN

I WATER (inclusief ELUATEN, DESTRUCTIEVLOEISTOFFEN)

A Algemene testen

Methoden voor algemene anorganische testen	CMA/2/I/A	augustus 2015
Zuurtegraad	CMA/2/I/A.1	oktober 2018
Elektrische geleidbaarheid	CMA/2/I/A.2	mei 2021
Droogrest in water en eluaten	CMA/2/I/A.3	oktober 2018
Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water – aqua regia ontsluiting	CMA/2/I/A.6.1	oktober 2018
Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water – salpeterzuurontsluiting	CMA/2/I/A.6.3	oktober 2018
Opgeloste zuurstof	CMA/2/I/A.7	juni 2010

B Bepaling van elementen

Methoden voor bepaling van elementen	CMA/2/I/B	oktober 2019
Elementen met inductief gekoppeld plasma atomaire-emissiespectrometrie (ICP-AES)	CMA/2/I/B.1	oktober 2019
Elementen met atomaire absorptie spectrometrie met grafietoven (ET-AAS)	CMA/2/I/B.2	september 2012
Kwik	CMA/2/I/B.3	augustus 2015
Elementen met inductief gekoppeld plasma massa spectrometrie (ICP-MS)	CMA/2/I/B.5	oktober 2019
Antimoon, arseen en seleen met hydride atomaire absorptie spectrometrie (Hydride-AAS)	CMA/2/I/B.6	september 2021

C Bepaling van anionen

Methoden voor bepaling van anionen	CMA/2/I/C	augustus 2015
Fluoride met ion selectieve electrode	CMA/2/I/C.1.1	mei 2022
Fotometrische bepaling van fluoride met behulp van een doorstroomanalysesysteem (CFA)	CMA/2/I/C.1.2	mei 2022
Fotometrische bepaling van het totale cyanidegehalte na manuele destillatie	CMA/2/I/C.2.1	november 2011
Totaal cyanide met behulp van continue doorstroomanalyse	CMA/2/I/C.2.2	september 2015
Vrije cyanide met behulp van continue doorstroomanalyse	CMA/2/I/C.2.3	september 2015
Opgeloste anionen – bromide, chloride, fluoride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat – door vloeistofchromatografie	CMA/2/I/C.3	november 2014
Nitrietstikstof en nitraatstikstof en de som van beide met behulp van doorstroomanalyse	CMA/2/I/C.6	november 2016
Opgelost chroom VI door vloeistofchromatografie	CMA/2/I/C.7	september 2015
Ionen met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie – ammonium, chloride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat	CMA/2/I/C.8	oktober 2015

D Bepaling van somparameters

Methoden voor bepaling van somparameters	CMA/2/I/D	augustus 2015
Totaal organische koolstof (TOC), opgeloste organische koolstof (DOC) en niet-purgeerbare organische koolstof (NPOC)	CMA/2/I/D.7	november 2014
Fenolindex	CMA/2/I/D.8	april 2021

E Bepaling van kationen

Methoden voor bepaling van kationen	CMA/2/II/E	augustus 2015
Ammonium stikstof door manuele spectrofotometrie	CMA/2/II/E.1	februari 2013
Ammonium stikstof met behulp van doorstroomanalyse	CMA/2/II/E.2	februari 2013
Ammonium stikstof door destillatie en titratie	CMA/2/II/E.3	februari 2013
Ammonium stikstof met behulp van ion chromatografie	CMA/2/II/E.4	februari 2013

II VASTE STOFFEN (inclusief PASTEUZE STOFFEN)

A Algemene testen

Watergehalte en droogrest	CMA/2/II/A.1	april 2021
Asrest	CMA/2/II/A.2	oktober 2019
Ontsluutingsmethode voor de bepaling van elementen in bodem, vaste en pasteuze materialen	CMA/2/II/A.3	mei 2021
Steekvastheid	CMA/2/II/A.4	mei 2022
Stookwaarde bij constante druk	CMA/2/II/A.5	november 2018
Kleigehalte (pipetmethode van Robinson-Köhn)	CMA/2/II/A.6	juli 2022
Kleigehalte (pipetmethode van Robinson-Köhn)	CMA/2/II/A.6	mei 2022
	versie_ISO11277_2020	
Totaal organisch koolstofgehalte (TOC)	CMA/2/II/A.7	oktober 2019
Wateroplosbaar gedeelte	CMA/2/II/A.8	juli 2005
Uitloging van anorganische componenten met de kolomproef voor bouwstof	CMA/2/II/A.9.1	september 2021
Uitloging van anorganische componenten uit vormgegeven en monolithische materialen met de diffusieproef	CMA/2/II/A.9.2	januari 2018
Maximale beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten	CMA/2/II/A.9.3	december 2009
Uitloging van anorganische componenten met de tweestapsschudtest	CMA/2/II/A.9.4	oktober 2018
Uitloging van anorganische componenten met de kolomproef voor stortplaats	CMA/2/II/A.9.5	oktober 2020
Stenen en bodemvreemde materialen in uitgegraven bodem	CMA/2/II/A.11	oktober 2018
Uitloging van anorganische componenten uit granulaire materialen en slib met de enkelvoudige schudtest	CMA/2/II/A.12	november 2020
Analysemethoden voor afvalstoffen op stortplaatsen	CMA/2/II/A.13	december 2015
Analysemethoden voor houtafval	CMA/2/II/A.14	februari 2013
Kjeldahlstikstof	CMA/2/II/A.16	februari 2013
Uitloging van anorganische componenten uit bodemmateriële met de enkelvoudige schudproef	CMA/2/II/A.19	november 2020
pH in bodem en waterbodern	CMA/2/II/A.20	oktober 2017
Geleidbaarheid in bodern	CMA/2/II/A.21	oktober 2007
Vlottende, niet-vlottende verontreinigingen en glas op granulaire materialen	CMA/2/II/A.22	maart 2022
Vlottende, niet-vlottende verontreinigingen en glas op fijnkorrelige granulaire materialen	CMA/2/II/A.23	maart 2022
Chroom(VI) in bodern en vaste afvalstoffen	CMA/2/II/A.24	september 2021

B Bepaling van anionen

Fluoride na hydropyrolyse	CMA/2/II/B.1	oktober 2012
Zwavel en halogenen na zuurstofverbranding in gesloten bom	CMA/2/II/B.2	mei 2022

C Bepaling van vezels

Asbest in gerecycleerde granulaten en bodem	CMA/2/II/C.2	december 2019
Asbest in verhardings-, funderings- en bodemlagen	CMA/2/II/C.3	december 2019

III AFVALOLIE

Sedimentgehalte	CMA/2/III/A	oktober 2018
Vlampunt	CMA/2/III/C	oktober 2018
Zwavel en halogenen	CMA/2/III/D	oktober 2018
Watergehalte (volgens Karl Fischer)	CMA/2/III/E	december 1991
Ontsluutingsmethode voor olie	CMA/2/III/F	september 2021
Analysemethoden voor opgewerkte afvalolie	CMA/2/III/G	december 2021

IV MESTSTOF EN BODEMVERBETEREND MIDDEL

Vocht/droogrest	CMA/2/IV/1	oktober 2018
Organische stof en koolstofgehalte	CMA/2/IV/3	oktober 2019
Totale stikstof	CMA/2/IV/4	oktober 2019
Bereiding van extracten en analyseoplossingen	CMA/2/IV/6	mei 2022
Ammonium- en nitraatstikstof	CMA/2/IV/7	oktober 2019
Kiemkrachtige zaden	CMA/2/IV/10	september 2021
Gehalte aan steentjes en onzuiverheden	CMA/2/IV/11	juni 2022
Zuurtegraad en elektrische geleidbaarheid	CMA/2/IV/13	november 2018
Elementen	CMA/2/IV/19	mei 2022
Kwik	CMA/2/IV/20	oktober 2020
Fijnheid	CMA/2/IV/21	september 2012
Rijpheidsgraad (zelfverhittingstest)	CMA/2/IV/22	november 2014
Volumedichtheid	CMA/2/IV/24	november 2014
Stabiliteit met gesloten respirometer	CMA/2/IV/25	oktober 2019

DEEL 3 ORGANISCHE ANALYSEMETHODEN

Polychloorbifenylen in oliën	CMA/3/A	juli 2019
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen	CMA/3/B	september 2019
TCE extraheerbare (apolaire) stoffen met IR	CMA/3/C	juni 2022
Per- en polyfluorverbindingen (PFAS) in bodem en sediment	CMA/3/D	juni 2022
Oplosmiddelen specifiek	CMA/3/E	september 2019
Polychlorodibenzo-p-dioxines en polychlorodibenzofuranen in bodem en afvalstoffen	CMA/3/F	november 2015
Polychlorodibenzo-p-dioxines en polychlorodibenzofuranen in bodem en waterbodem met GC-MS/MS	CMA/3/G	oktober 2017
Organofosforpesticiden en triazine-type herbiciden met GC/MS	CMA/3/H	september 2019
Organochloorpesticiden, polychloorbifenylen en hogere chloorbenzenen	CMA/3/I	juni 2022
Fenol en fenolische koolwaterstoffen	CMA/3/K	september 2019
Tributyltin in bodem, waterbodem, sediment, bagger- en ruimingsspecie	CMA/3/L	oktober 2017
Medicijnresten en hormonen in luiermateriaal	CMA/3/M	maart 2022
Extraheerbare organische halogeenverbindingen in vaste en pasteuze stoffen en olie	CMA/3/N	oktober 2021
Per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) in bodemverbeterende middelen	CMA/3/O	november 2022
Oplosmiddelen aspecifiek	CMA/3/Q	december 2012
Minerale olie met GC/FID	CMA/3/R.1	juni 2022

Minerale olie met GC/MS	CMA/3/R.2	juni 2022
Petroleumkoolwaterstoffen	CMA/3/R.3	juni 2014
Biogene/petrogene oorsprong van minerale olie	CMA/3/R.4	juni 2022
verontreinigingen in waterbodem		
Vluchtige minerale olie	CMA/3/R.5	september 2015
Polyaromatische koolwaterstoffen, organochloorpesticiden, polychloorbifenylen en hogere chloorbenzenen met gaschromatografie-tandem massaspectrometrie (GC-MS/MS)	CMA/3/T	november 2018
Organische screening met GC/MS	CMA/3/U	oktober 2016
Pentachloorfenol en benzo(a)pyreen in houtafval	CMA/3/V	september 2019
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen en minerale olie in bodemverbeterend middel en meststof	CMA/3/W	juni 2022
Polychloorbifenylen en chloorbenzenen in bodemverbeterend middel en meststof	CMA/3/X	oktober 2019
Organochloorpesticiden in bagger- en ruimingsspecie	CMA/3/Y	juni 2022
Gel permeatie chromatografie (GPC) voor de zuivering van monsterextracten	CMA/3/Z	december 2011

DEEL 4 BACTERIOLOGISCHE ANALYSEMETHODEN

Bacteriologische analyses van eindproducten bij de verwerking van dierlijke bijproducten	CMA/4/A	november 2020
Bacteriologische analyses op teruggewonnen grondstoffen na de recyclage van wegwerpluiers	CMA/4/B	november 2021

DEEL 5 MONSTERVOORBEHANDELING

A ALGEMEEN

Inleiding, definities en referenties	CMA/5/A.1	juni 2014
Homogeniseren	CMA/5/A.2	november 2020
Fasescheiding	CMA/5/A.3	september 2005
Drogen	CMA/5/A.4	juni 2022
Verkleinen deeltjesgrootte	CMA/5/A.5	september 2005
Verkleinen monstergrootte en deelmonsternamen	CMA/5/A.6	oktober 2017
Apparatuur en technieken	CMA/5/A.7	september 2005
Schema's en praktijkvoorbeelden	CMA/5/A.8	september 2021
Minimale monstergrootte voor heterogene stoffen	CMA/5/A.9	september 2005

B SPECIFIEK

Meststof en bodemverbeterend middel	CMA/5/B.1	juni 2022
Houtafval	CMA/5/B.2	november 2018
Waterbodem	CMA/5/B.3	september 2021
Bodem	CMA/5/B.4	juni 2022
Shredder	CMA/5/B.5	juli 2021
Granulaten/as en slakken	CMA/5/B.6	juli 2021
Olie en vetten	CMA/5/B.7	december 2011
Luier- en incontinentiematerialen	CMA/5/B.8	maart 2022

DEEL 6 VALIDATIE

Prestatiekenmerken	CMA/6/A	juni 2021
--------------------	---------	-----------

Meetonzekerheid
Rekenvoorbeelden

Kwaliteitseisen voor analysemethoden

Voorwaarden voor rapportering van monsternamegegevens en
analyseresultaten door een erkend laboratorium

CMA/6/B
CMA/6/C
CMA/6/D
CMA/6/E

oktober 2020
maart 2016
juni 2022
oktober 2021

DEEL 7 ANALYSEMETHODEN VOOR BODEMSANERINGSWERKEN

Analysemethoden ter ondersteuning van bodemsaneringswerken	CMA/7/A	oktober 2012
Acid volatile sulfide (AVS) – simultaneously extracted metals (SEM)	CMA/7/A.1 ontwerp	december 2006
Verzadigde hydraulische geleidbaarheid	CMA/7/A.2 ontwerp	december 2006
Vocht karakteristiek (pF-curve)	CMA/7/A.3 ontwerp	december 2006
Ionenbalans	CMA/7/A.4 ontwerp	december 2006
Redox potentiaal (veldmeting)	CMA/7/A.5	januari 2009
Methaan, ethaan en etheen in grondwater	CMA/7/A.6	oktober 2012

Gezien om gevoegd te worden bij het ministerieel besluit van (datum)
tot vaststelling van het Compendium voor Monsterneming en Analyse.

Brussel,

De Vlaamse minister van Justitie en Handhaving, Omgeving, Energie en Toerisme,

Getekend door:Zuhal Demir (Signature)
Getekend op:2022-12-16 16:08:24 +01:0
Reden:Ik keur dit document goed



Zuhal DEMIR

Bodem - Inleiding

Deze procedure vervangt de procedure CMA/1/A.0 van november 2011.

Conform het Bodemdecreet wordt “bodem” gedefinieerd als het vaste deel van de aarde met inbegrip van het grondwater, en de andere bestanddelen en organismen die er zich in bevinden. Deze definitie wordt ook in het kader van dit document gehanteerd.

Bodemonderzoeken worden uitgevoerd om kwalitatieve en/of kwantitatieve eigenschappen van de bodem te bepalen. De bodem kan verontreinigd zijn door verschillende inrichtingen en activiteiten. Een uitgebreid overzicht wordt gegeven in het Vlarebo. Bodemverontreiniging kan zowel lokaal als regionaal optreden.

Teneinde de gevolgen van een verontreiniging te kunnen bepalen is het belangrijk deze zo goed mogelijk te karakteriseren. Een dergelijke karakterisering kan bekomen worden door bestudering van kaartmateriaal, beschikbare rapporten en studies, door directe metingen in het veld en door karakterisering van (deel)stalen van bodemcomponenten in het laboratorium. Bij dit laatste is de staalname, i.e. de wijze waarop en de omstandigheden waaronder het staal is verkregen, uiterst belangrijk.

Het nemen van representatieve stalen vormt de basis van elk soort bodemonderzoek en is daardoor één van de belangrijkste aspecten. Het CMA heeft tot doel een reeks richtlijnen te bundelen met betrekking tot klassiek bodemonderzoek (i.e. plaatsen van boringen en peilbuizen; staalname van bodem en grondwater) voor de erkend bodemsaneringsdeskundige en de veldwerker om dergelijke representatieve staalname mogelijk maken. De richtlijnen opgenomen in de CMA procedures sluiten de toepassing van alternatieve onderzoekstechnieken niet uit (zie standaardprocedure beschrijvend bodemonderzoek). Toepassing van alternatieve technieken (i.e. metingen en toepassingen die verschillend zijn van het plaatsen van peilbuizen en het nemen van monsters voor analyse) mag het klassieke onderzoek echter niet vervangen en dient bijgevolg steeds gecombineerd te worden met de plaatsing van boringen/peilbuizen en bodem-/grondwaterstaalname. De bodemsaneringsdeskundige dient de noodzaak voor de toepassing van alternatieve technieken op voldoende wijze te onderbouwen en kan enkel technieken aanwenden die reeds op voldoende wijze werden uitgetest of die hun nut reeds bewezen hebben.

Aan de hand van de stalen kunnen zowel op het veld als door onderzoek in het laboratorium veel gegevens worden verkregen over de samenstelling, de opbouw en de kwaliteit van de bodem en over de wijze waarop de verontreiniging zich verspreidt.

In de bodem kan men verschillende fasen onderscheiden die elk een eigen specifieke monsternemingstechniek en – conservering vereisen. Er wordt onderscheid gemaakt tussen:

- vaste fase: vaste deel van de bodem met daaraan gebonden stoffen;
- vloeibare fase: grondwater met daarin opgeloste, geëmulgeerde of gesuspendeerde stoffen;
- bodemvocht: vocht dat zich in de poriën bevindt in de onverzadigde zone;
- gasfase: bodemlucht (lucht aanwezig in de poriën in de onverzadigde zone);
- **waterbodem: de bodem van een oppervlaktewaterlichaam die altijd of een groot gedeelte van het jaar onder water staat;**
- **vaste deel van de waterbodem: het van nature aanwezige geconsolideerde deel van de bodem van het oppervlaktewaterlichaam;**
- **sediment: een mengsel van fijne anorganische en organische deeltjes dat ontstaan is door sedimentatie van zwevende deeltjes uit het waterlichaam.**

Voor een gedetailleerde omschrijving van de hierboven omschreven fasen wordt verwezen naar de literatuur.

Elke fase kent zijn eigen onderzoeks- en staalnametechniek zodat men voor de rubriek “Bodem” volgende indeling, die verder in het CMA zal gehanteerd worden, kan bekomen:

- grond (CMA/1/A.1)
- grondwater (CMA/1/A.2)
- passieve staalnametechnieken voor grondwater (CMA/1/A.3)
- sediment (CMA/1/A.4)
- bodemvocht (CMA/1/A.5)
- bodemlucht (CMA/1/A.6)

De eBSD draagt de eindverantwoordelijkheid met betrekking tot het veldwerkprogramma (keuze staalnameapparatuur, diepte en locatie staalname) en het uitgevoerde veldwerk. De veldwerker draagt de verantwoordelijkheid om het vooropgestelde veldwerkprogramma op een kwalitatiefvolle wijze uit te voeren volgens de richtlijnen weergegeven in de bestaande regelgeving (CMA procedures, standaardprocedures en codes van goede praktijk).

Vaste deel van de aarde

INHOUD

1	Inleiding	4
2	Boorprogramma	5
2.1	Bepalen van de onderzoeksstrategie	5
2.2	Vastleggen van het uit te voeren veldwerk – informatie voor de veldwerker	6
2.3	Controle aanwezigheid nutsleidingen	6
2.4	Toelating uitvoering terreinwerk en signalisatie	7
2.5	Veiligheidsmaatregelen	7
2.6	Schematisch overzicht	8
3	Beschrijving van de Apparatuur en bijkomend materiaal	9
4	Type boringen en uitvoeringsmethoden gehanteerd bij staalname van grond	10
4.1	Handboringen	12
4.1.1	Edelmanboor	12
4.1.2	Riversideboor	13
4.1.3	Grindboor	13
4.1.4	Gutsboor	14
4.1.5	Pulsboor (“puls”)	15
4.1.6	Steekboren	16
4.1.7	Spiraalboor	17
4.1.8	Zuigerboor	18
4.2	Machinale boringen	19
4.2.1	Ramguts	19
4.2.2	Steekboring	19
4.2.3	(volle) Avegaarboor (spiraalboor)	20
4.2.4	Holle Avegaar	22
4.2.5	Pulsboor	22
4.2.6	Sonische boring	23
4.2.7	Kernboring	24
4.2.8	Spoelboring	24
4.3	Schematisch overzicht	24
5	Keuze van de boormethode	25
5.1	Algemene inleiding	25
5.2	Keuze van de boormethode: basisrichtlijnen	25
5.2.1	Algemene basisrichtlijnen	25
5.2.2	Gebruik werkwater	26
5.2.3	Geroerde versus ongeroerde staalname	26
5.3	Schematisch overzicht	26
6	Uitvoering van boringen: basisrichtlijnen	27
6.1	Algemeen	27

6.2	Vorboren	27
6.3	Zuiverheid en reiniging boorappartuur	27
6.4	Diameter boorgat	28
6.5	Gebruik van werkwater	28
6.6	Uitvoering van boringen in kernzones	28
6.7	Gebruik van verbuizing	29
6.8	Boringen i.k.v. verontreiniging met vluchtige stoffen	29
6.9	Afwerking boorgat / grouting	30
6.9.1	Terminologie	30
6.9.2	Algemeen	30
6.10	Schematisch overzicht	31
7	SAMENSTELLEN VAN BODEMSTALEN EN STAALVOORBEHANDELING TER PLAATSE	32
7.1	Algemeen	32
7.2	Visuele beoordeling van de uitgevoerde boringen	33
7.2.1	Beschrijving en toepassingsgebied	33
7.2.2	Uitvoering (indien geen liners gebruikt worden)	33
7.3	Selectie bodemstalen i.f.v. staalname interval / -diepte	33
7.4	Aantal stalen	34
7.5	Samenstellen van bodemstalen op het veld	34
7.5.1	Randvoorwaarden	34
7.5.2	Deelstaalname liners	35
7.5.3	Niet-natuurlijke stenen, steenachtigen en bodemvreemde materialen	35
7.5.4	Gebruik van recipiënten	36
7.6	Staalname voor analyse op vluchtige verbindingen	36
7.7	Richtlijnen PFAS-staalnames	37
7.8	Mengstalen	38
7.8.1	Algemeen	38
7.8.2	Mengstaal in het kader van bodemonderzoek	38
7.8.3	In het kader van grondverzet	38
7.9	Schematisch overzicht	40
8	Afwerking van de boorsite na uitvoering van de boring	41
9	Rapportering	42
9.1	Boorverslag	42
9.1.1	Algemene gegevens	42
9.1.2	Gegevens betreffende de uitgevoerde boringen	42
9.1.3	Peilbuisgegevens	43
9.1.4	Meldingsplicht	43
9.2	Grafische boorbeschrijving	43
9.3	Schematisch overzicht	44

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt de procedure CMA/1/A.1 van mei 2020.

In dit document wordt de term “grond” aangewend m.b.t. “het vaste deel van de aarde exclusief het grondwater”. Afhankelijk van het leem- en zandpercentage variëren grondsoorten van klei, leem, zand tot grindrijke grond. Veengrond bestaat voornamelijk uit organische stof. Cohesieve (samenhangende) gronden zijn bijvoorbeeld natte klei, leem en veengronden. Weinig-cohesieve gronden zijn bijvoorbeeld zand- en grindgronden.

Aan de hand van grondstalen kunnen zowel op het veld als door onderzoek in het laboratorium veel gegevens verkregen worden over de samenstelling, de opbouw van de ondergrond en de daarin voorkomende verontreinigende stoffen.

De beschrijving op het veld kan de volgende aspecten omvatten:

- de aard van het gesteente of sediment (zand, klei, grind, ...);
- gelaagdheid van de grond;
- textuur van de verschillende lagen (grof, medium, fijn);
- organisch stofgehalte;
- structuur van de grond;
- gleyverschijnselen (oxidatie-reductie verschijnselen door variërende watertafel);
- doorlatendheid van de grond;
- samendrukbaarheid;
- porositeit;
- visuele waarneming van de verontreinigingstoestand.

In het laboratorium kan, naast een meer nauwkeurige bepaling van de bovengenoemde aspecten, een groot aantal chemische, fysische en bacteriologische eigenschappen worden bepaald. De wijze waarop het staal is verkregen is van groot belang voor de kwaliteit van de verkregen data.

Het nemen van grondstalen en de selectie van stalen voor analyse is essentieel in het kader van milieuonderzoek. Aangezien slechts een beperkt aantal stalen worden geselecteerd voor analyse, moeten deze stalen voldoende representatief zijn. Dit kan enkel door een aantal strikte regels in acht te nemen. Grondstalen die bedoeld zijn voor analyse mogen enkel met droge boormethoden worden genomen. Stalen voor geologische beschrijving kunnen door middel van verschillende boormethoden worden genomen.

De richtlijnen opgenomen in de CMA procedure 1/A.1 sluit de toepassing van alternatieve onderzoekstechnieken niet uit (zie standaardprocedure beschrijvend bodemonderzoek). Toepassing van alternatieve technieken (i.e. metingen en toepassingen die verschillend zijn van het plaatsen van peilbuizen en het nemen van monsters voor analyse) mag het klassieke onderzoek echter niet vervangen en dient bijgevolg steeds gecombineerd te worden met de plaatsing van boringen/peilbuizen en bodem-/grondwaterstaalname. De bodemsaneringsdeskundige dient de noodzaak voor de toepassing van alternatieve technieken op voldoende wijze te onderbouwen en kan enkel technieken aanwenden die reeds op voldoende wijze werden uitgetest of die hun nut reeds bewezen hebben (zie ook standaardprocedure BBO).

Het meest correcte beeld van de bodemopbouw bekomt men door het gebruik van steek- of kernboringen daar deze methode de minst verstoorde staalname toelaat. Deze stalen worden in de

kernen of bussen naar de lokalen van de bodemdeskundige of het laboratorium gebracht. Dit laat eveneens toe om de beschrijving van het bodemprofiel en de selectie van de bodemstalen voor analyse na het tijdstip van de staalname uit te voeren.

In de standaardprocedures voor de uitvoering van bodemonderzoeken, saneringen en grondverzet (www.ovam.be) worden staalnamestrategieën vastgelegd. Deze werden bepaald rekening houdend met de aard van het onderzoek, de aard van de verontreiniging en van de gekende historiek van het te onderzoeken terrein. Het vastleggen van een juiste staalnamestrategie is bij de uitvoering van een bodemonderzoek noodzakelijk. De correcte uitvoering ervan hangt eveneens af van de keuze van de meest geschikte boormethode.

In de volgende hoofdstukken van de procedure CMA/1/A.1 wordt een overzicht gegeven van:

- de wijze waarop het boorprogramma moet worden vastgelegd;
- beschikbare boortechnieken;
- de milieutechnische uitvoering van boringen;
- de verschillende methoden die bij de staalname van bodem gehanteerd kunnen worden.

Zowel de manier van uitvoering van boringen en grondstaalname als de kwaliteitseisen van het gebruikte materiaal komen aan bod. **De technische eisen die in dit hoofdstuk zijn opgenomen, moeten steeds gevolgd worden bij terreinwerk in het kader van het Bodemdecreet.** Indien er door uitzonderlijke omstandigheden hieraan niet kan voldaan worden, moet er steeds overleg gebeuren tussen de boorfirma en de bodemsaneringsdeskundige. **De bodemsaneringsdeskundige neemt op basis van dit overleg de beslissingen en draagt de eindverantwoordelijkheid van het uitgevoerde veldwerk.** Alle afwijkingen moeten met een duidelijke motivatie in het rapport van het bodemonderzoek worden opgenomen.

De deskundige zal, als eindverantwoordelijke van uitgevoerd veldwerk, de uitvoering van boringen en de plaatsing van peilbuizen opvolgen en dit zeker tijdens kritische momenten (aanwezigheid drijf- en/of zaklagen, diepere afperkende boringen/peilbuizen). Op het einde van elk hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van dwingende, richtinggevende en informatieve richtlijnen. Hierbij wordt eveneens aangegeven welke elementen onder de verantwoordelijkheid vallen van respectievelijk de erkende bodemsaneringsdeskundige (eBSD) of van de veldwerker.

2 BOORPROGRAMMA

Bij de opstelling van het boorprogramma kunnen twee fasen onderscheiden worden:

- bepalen van de onderzoeksstrategie;
- vastleggen van het uit te voeren werk.

2.1 BEPALEN VAN DE ONDERZOEKSSTRATEGIE

Het veldwerk moet worden uitgevoerd op basis van een door de bodemsaneringsdeskundige opgestelde onderzoeksstrategie. In deze onderzoeksstrategie moeten minstens volgende elementen zijn opgenomen:

- de diepte en locatie van de boringen, peilbuizen;
- de bodemlagen waarvan stalen moeten worden genomen;
- het analysepakket dat op de genomen stalen moet worden geanalyseerd.

Op basis van veld- en passieve geurwaarnemingen kan de onderzoeksstrategie worden aangepast door de bodemsaneringsdeskundige.

Voor het minimaal aantal te plaatsen boringen en peilbuizen en voor de minimale samenstelling van de analysepakketten wordt verwezen naar de richtlijnen vermeld in de bestaande standaardprocedures voor bodemonderzoeken in het kader van het Bodemdecreet.

Na het bepalen van de onderzoeksstrategie wordt door de eBSD overgegaan tot het opstellen van het boorprogramma. Dit gebeurt in nauw overleg met de veldwerker. De eindverantwoordelijkheid m.b.t. de keuze van de aan te wenden boorapparatuur ligt bij de bodemsaneringsdeskundige. Een overzicht (niet-limitatief) van bestaande boorapparatuur en hun toepassingsmogelijkheden wordt weergegeven in §4 (Type boringen en uitvoeringsmethoden gehanteerd bij staalname van grond. Richtlijnen met betrekking tot de keuze van de boormethode zijn opgenomen in §5.

2.2 VASTLEGGEN VAN HET UIT TE VOEREN VELDWERK – INFORMATIE VOOR DE VELDWERKER

De bodemsaneringsdeskundige zal steeds een veldwerkopdracht / boorprogramma opstellen waarin, rekening houdende met de onderzoeksstrategie, minimum de volgende zaken worden vermeld:

- coördinaten projectverantwoordelijke & verantwoordelijken van de site;
- gebruik van het terrein;
- toegangsbeperkingen / voorwaarden;
- veiligheidsaspecten;
- overzicht van de problematiek met aanduiding van de te verwachten verontreinigingen (parameters en grootteorde van de te verwachten concentraties) en de eventuele aanwezigheid van puur productzones;
- locatie specifieke kenmerken zoals bijvoorbeeld bodembedekking, aanwezigheid van nutsleidingen / rioleringen, oppervlakte water, eventuele waterzuiveringsinstallatie;
- bodemgesteldheid;
- verwachte diepte grondwater;
- detailplan te onderzoeken locatie met een inplantingschema van de boringen, peilbuizen;
- boorprogramma:
- keuze van de boormethode (manueel / machinaal inclusief de aan te wenden techniek);
- diepte en diameter van de boringen rekening houdend met de doelstelling van de boringen (boring en/of afwerking tot peilbuis);
- diepte en lengte van de filters, de grindomstorting en de kleistoppen;
- technische kenmerken van de peilbuis (type materiaal, diameter);
- technische kenmerken van de verbuizing (type materiaal, diameter);
- wijze waarop het boorgat, de peilbuis moet worden afgewerkt (bv. wijze van opvulling, type straatpot).

Een overzicht van deze aspecten wordt in de volgende hoofdstukken gegeven. Voor de plaatsing van peilbuizen en de uitvoering van grondwaterstaalname wordt verwezen naar de procedure CMA/1/A.2 (Grondwater).

2.3 CONTROLE AANWEZIGHEID NUTSLEIDINGEN

Vooraleer over te gaan tot de plaatsing van boringen moet de eventuele aanwezigheid van nutsleidingen en rioleringen door de bodemsaneringsdeskundige worden nagegaan. Hierbij dienen liggingsplannen van ondergrondse nutsleidingen en rioleringsnetwerken opgevraagd te worden via

de geëigende kanalen (e.g. grondplannen onderzoekslocatie, Kabel en Leiding Informatie Portaal "KLIP",...). Deze plannen (of de relevante delen ervan) moeten door de bodemsaneringsdeskundige worden overgemaakt aan de veldwerker en moeten aanwezig zijn bij de uitvoering van boringen.

Het is de taak van de veldwerker om, op basis van de liggingsplannen en gebruikmakend van metaal- en/of leidingdetectoren (al dan niet met signaal), de effectieve locatie van aanwezige ondergrondse nutsleidingen te bepalen:

- kabeldetectie en voorboren* is steeds vereist ter hoogte van locaties waar terreinwaarnemingen, liggingsplannen en/of informatie van de gebruikers/ eigenaars van het terrein de aanwezigheid van nutsleidingen aantonen;
- kabeldetectie en voorboren* is aangewezen ter hoogte van locaties waar de aanwezigheid van nutsleidingen vermoed wordt.

*Indien de boring machinaal wordt uitgevoerd, moet handmatig worden voorgeboord tot op een diepte waarvan op een veilige manier verder machinaal kan worden geboord (zie §6.2 Voorboren).

2.4 TOELATING UITVOERING TERREINWERK EN SIGNALISATIE

Alvorens de geplande onderzoeksverrichtingen uit te voeren is het noodzakelijk over de nodige toelatingen voor de uitvoering van het terreinwerk te beschikken. Het is de verantwoordelijkheid van de bodemsaneringsdeskundige hiervoor te zorgen alsook de nodige signalisatie aan te brengen alvorens de werkzaamheden te starten.

Het is de taak van de veldwerker om tijdens de uitvoering van het veldwerk signalisatie aan te brengen / de werkzone af te bakenen in functie van zijn eigen veiligheid en in functie van de veiligheid van de gebruikers van het terrein.

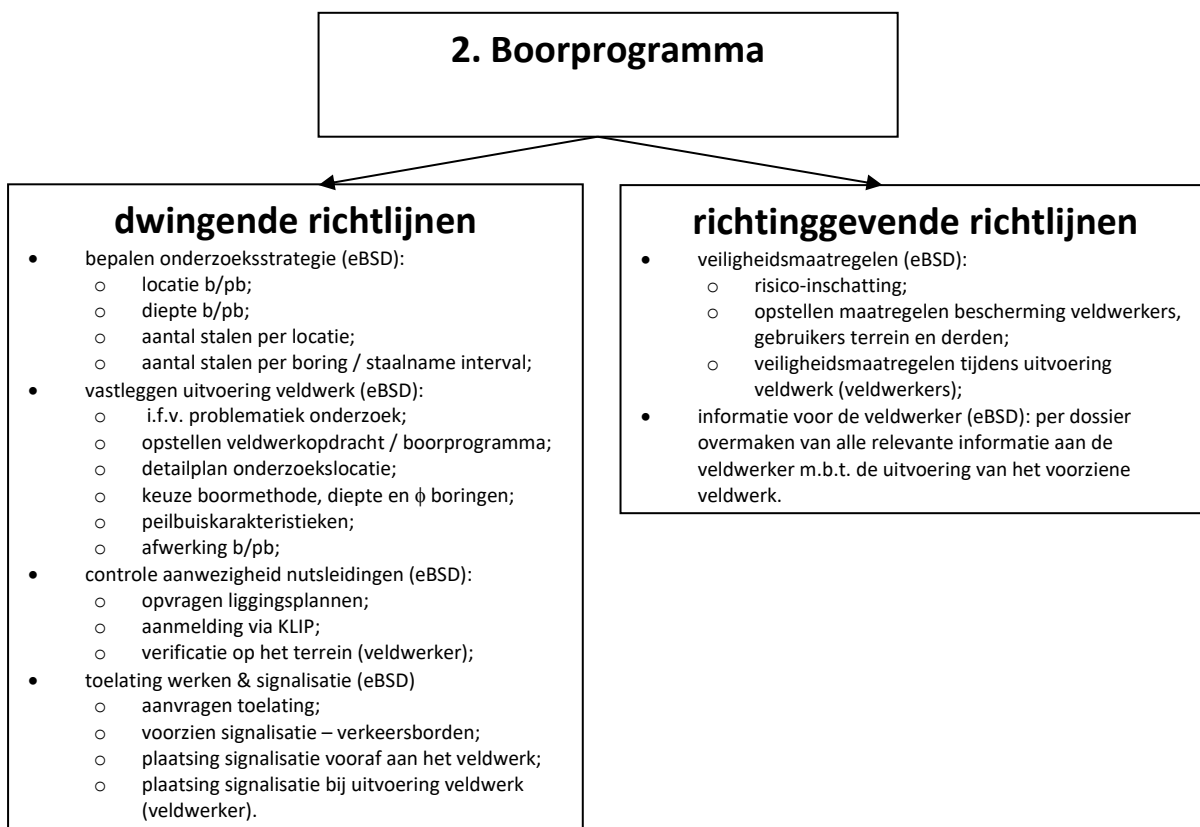
2.5 VEILIGHEIDSMATREGELEN

Voor het starten met de uitvoering van het veldwerk moeten de nodige maatregelen genomen worden om de veiligheid van zowel de uitvoerders van het veldwerk, de gebruikers van het terrein en eventuele derden (buren, voorbijgangers) te verzekeren. Hierbij moet door de bodemsaneringsdeskundige vooraf een inschatting worden gemaakt van de risico's die verbonden zijn aan het uit te voeren terreinwerk. Volgende elementen moeten hierbij minimaal in rekening worden gebracht:

- toxiciteit en reactiviteit van de te verwachten parameters;
- brand en explosiegevaar tijdens de uitvoering van het veldwerk;
- de kenmerken van de te gebruiken apparatuur;
- aanwezige ondergrondse leidingen (zie §2.3 Controle aanwezigheid nutsleidingen);
- plaatselijke omstandigheden (bijvoorbeeld toestand van de site / de gebouwen, aanwezigheid van werfverkeer, aard van het bedrijfsterrein, werken op de openbare weg).

De veldwerker dient op basis van de beschikbare informatie de nodige signalisatie en PBM's te voorzien.

Alle werkzaamheden dienen te gebeuren in overeenstemming met de welzijns- en veiligheidswetgeving (waaronder ARAB, AREI, CODEX, verkeersreglement).

2.6 SCHEMATISCH OVERZICHT

3 BESCHRIJVING VAN DE APPARATUUR EN BIJKOMEND MATERIAAL

De keuze van de boorapparatuur in kader van het uit te voeren veldwerk is functie van de doelstellingen van het onderzoek en locatie specifieke omstandigheden. Een overzicht van beschikbare klassieke boormethoden en hun toepassingsmogelijkheden wordt besproken in §4 (type boringen en uitvoeringsmethoden). Hierbij dient opgemerkt te worden dat toepassing van alternatieve en innoverende technieken geen deel uitmaakt van de CMA-procedures A.1 en A.2 (zie procedure CMA/1/A.0 – inleiding).

Het uitvoeren van boringen en de staalname van het vaste deel van de aarde moet op een kwaliteitsvolle wijze gebeuren. Hierbij is het van belang om hulpmiddelen te gebruiken om o.a. kruiscontaminatie te vermijden, het uitgevoerde werk zo goed mogelijk te beschrijven en reeds ter plaatse de veldwaarnemingen nauwkeurig te beschrijven. Daar boormaterialen werf specifiek en in functie van de opdracht zijn, is het niet zinvol een gedetailleerde oplijsting te voorzien van materialen die telkens door de veldwerker op het terrein moeten worden voorzien. Wel wordt hieronder een voorbeeld gegeven van veel gebruikte hulpmiddelen (niet-limitatief):

- kunststoffolie of gootjes voor visuele inspectie van het vaste deel van de aarde;
- geschikte recipiënten;
- handmatig / machinaal boormateriaal;
- draagbare PID-meter;
- olie-detectie pan;
- reinigingsmateriaal: hogedrukreiniger, zeep, borstel, emmer;
- voldoende zuiver water (drinkwater of gelijkwaardig);
- detergent;
- koelbox met koelelementen of koelkast;
- meetlint;
- fototoestel;
- persoonlijke beschermingsmaatregelen (waaronder maskers, veiligheidsbril, wegwerphandschoenen, ...);
- kernboor;
- groutpomp;
- leiding- en kabeldetectietoestel;
- bentoniet;
- meetapparatuur met betrekking tot locatiebepaling staalnamepunt.

Schematisch overzicht

3. Beschrijving van de apparatuur en bijkomend materiaal
richtinggevende richtlijn niet limitatieve lijst met hulpmiddelen te voorzien bij de uitvoering van veldwerk (veldwerker)

4 TYPE BORINGEN EN UITVOERINGSMETHODEN GEHANTEERD BIJ STAALNAME VAN GROND

Met betrekking tot milieuboringen wordt onderscheid gemaakt tussen enerzijds handboringen en anderzijds machinale boringen. Een korte beschrijving van beschikbare boormethoden wordt weergegeven in §4.1 (Handboringen) en §0 (

Machinale boringen).

Tabel 1 vermeldt de geschiktheid van de verschillende methoden in functie van:

- de doelstellingen van de boorcampagne (bv. opmaak van een goede boorbeschrijving, staalname van het vaste deel van de aarde, plaatsing van peilbuizen);
- de aard van de te nemen stalen: ongeroerde versus geroerde stalen;
- de diepte en zone van staalname (onverzadigde zone/verzadigde zone ...);
- de bodemopbouw en de aard van de aanwezige sedimenten en gesteenten;
- de diepte van de grondwatertafel;
- de maximaal te bereiken diepte;
- de geschiktheid bij het bepalen van vluchtige parameters;
- de snelheid van uitvoering.

Bij de keuze voor een bepaalde techniek zijn een aantal aspecten van belang:

- de bodemgelaagdheid en het grondwaterniveau;
- de gewenste te bereiken boordiepte;
- de diepte van de grondwatertafel;
- de aanwezigheid van puin;
- geroerde versus ongeroerde staalname;
- de mogelijkheid tot staalname waarbij contact met lucht wordt vermeden;
- de te onderzoeken parameters (niet vluchtige versus vluchtige parameters).

	informatief				dwingend				informatief		
	lithologie				beschrijving boorprofiel	staalname mogelijkheden		geschiktheid bij bepalen vluchtige stoffen	plaatsing peilbuizen i.k.v. milieukundig onderzoek	maximale diepte(1) (m)	snelheid van uitvoering(1)
	geconsolideerd gesteente, puin	klei, silt, veen, ...	zand, grind,... onverzadigde zone	verzadigde zone		geroerd	ongeroid				
<i>Handboringen</i>											
edelmanboor	-	+++	+++	+/-	++	+++	-	++ (10)	+	5 (8)	++
riversideboor	+++	+	+	+/-	-	+++	-	-	-	5	++
grindboor	+++	++	+	+/-	-	+++	-	-	-	5	++
gutsboor	-	+++ (4)	-	-	+++	-	++	-	-	5 à 10	+++
pulsboor (7)	-	+/-	-	+++	+/- (6)	++ (11)	-	-	+++	5 à 10	++
steektoestel(2) (steekbus)	-	+++	+++	+++ (4)	+++	-	+++	+++	+/-	8	+
steektoestel (liners)	-	+++	+++	+++ (4)	+++	-	+++	+++	+++	8	+++
spiraalboor (7)	+/-	+++	++	-	+/- (6)	++ (11)	-	-	+++	5 à 10	+
zuigerboor(2)	-	+	-	+++	++	-	++	-	+	5 à 10	++
<i>Mechanische boringen</i>											
ramguts	++	+++	++	+	+++	-	++	-	-	5 à 10	+++
(volle) avegaarboor	++	+++	+++	++	+	++ (10)	-	-	++ (7)	10 à 30	++
holle avegaarboor	++	+++	+++	++	+	++ (11)	-	-	++	10 à 30	++
pulsinstallatie (7)	-	+/-	-	+++	+/- (6)	++ (11)	-	-	+++	10 à 30	++
steektoestel(2) (steekbus)	+/-	+++	+++	++	+++	-	+++	+++	+/-	30	+
steektoestel met liners	+/-	+++	+++	++	+++	-	+++	+++	+++	30	+++
sonische boring (7)	+	+++	+++	+++	+++ (9)	-	+++ (9)	+++ (9)	+++	>30	+++
<i>Kernboringen</i>											
kroonboringen (3)	+++	++	n.v.t.	+++	+++	++	+++	++	+++	>30	+
steekboringen	+	++	n.v.t.	+++	+++	++	+++	++	+++	>30	+
spoelboringen(3)	toepassing niet toegelaten										

Legende:

- +++ = erg geschikt
- ++ = redelijk geschikt
- + = matig geschikt
- +/- = weinig geschikt
- = niet geschikt

- (1) afhankelijk van de aard van het terrein en de sedimenten / gesteenten
- (2) er bestaat een versie voor de bemonstering van onderwaterbodems
- (3) gebruik van werkwater
- (4) voornamelijk in matig cohesieve gronden
- (5) in goed doorlatende sedimenten dient gebruik te worden gemaakt van een liner
- (6) een gedetailleerde beschrijving van het bodemprofiel is niet mogelijk
- (7) enkel in combinatie met casing / verbuizing
- (8) in cohesieve gronden (klei, leem, veen, sterk kleihoudende- of leemhoudende gronden) kunnen eventueel grotere dieptes bereikt worden
- (9) met aqualock
- (10) in cohesieve bodems en bij deelstaalname d.m.v. steekboorsetje
- (11) geen staalname voor analyse

Tabel 1 - Niet-limitatieve selectie en toepassingsmogelijkheden van huidige beschikbare boor- en staalnametechnieken

4.1 HANDBORINGEN

Een overzicht van de meest gebruikte handboorwerktuigen wordt hieronder gegeven. Er wordt daarbij opgemerkt dat er enkel met de steekboor ongeroerde bodemstalen voor analyse op vluchtige verbindingen kunnen genomen worden.

4.1.1 EDELMANBOOR

4.1.1.1 BESCHRIJVING

De edelmanboor (figuur 1a) bestaat uit een conisch boorlichaam dat wordt gevormd door 2 lepelvormige bladen die aan de onderkant samenkomen in de boorpunt. De vorm en de afmetingen van de bladen is functie van de bodemsoort waarvan de grondstalen dienen te worden genomen. Vier verschillende typen edelmanboor (kleitype, zandtype, grof zandtype en combinatietype) worden hierbij onderscheiden:

- kleitype:
 - diameter van de boor: 70 tot 100 mm;
 - bladbreedte: 30-40 mm;
- zandtype:
 - diameter van de boor: 70 tot 100 mm;
 - bladbreedte: 40-60 mm;
 - gedraaide boorpunt;
- combinatietype:
 - diameter van de boor: 40 tot 200 mm;
 - bladbreedte: 35-50 mm;
 - vorm bladen: boller in vergelijking tot kleitype;
 - boorpunt combinatie type is langer in vergelijking tot boorpunt kleitype;
- grofzandtype:
 - diameter van de boor: 70 tot 100 mm;
 - bladbreedte: 75-105 mm;
 - boorlichaam ± gesloten geheel.

4.1.1.2 UITVOERING

De edelmanboor wordt handmatig, met de klok mee, de grond in gedraaid. Hierbij wordt de grond vanaf de bodem van het boorgat regelmatig het boorlichaam in geduwd. De vorm van de boorbladen laat toe om het grondstaal in het boorlichaam te houden. Als de boor volledig gevuld is (afhankelijk van de lengte van het boorlichaam, ongeveer per 20cm boordiepte) wordt deze omhoog gebracht uit het boorgat en wordt het grondstaal uit het boorlichaam verwijderd. Overvullen van de boor moet worden vermeden omdat anders het overtollige materiaal tegen de boorgatwand wordt uitgesmeerd, waardoor het boorgat vernauwt en een verdere uitvoering van de boring wordt bemoeilijkt. Bij boringen onder de grondwaterspiegel kan een overvolle boor bij het omhooghalen veel zuigkracht ondervinden waardoor het ophalen bemoeilijkt wordt.

Bij het ophalen van de edelmanboor dient men de boor licht draaiend omhoog te brengen. "Uittrekken" kan tot verlies van het genomen staal leiden.

4.1.1.3 TOEPASSING

- voornamelijk in de onverzadigde zone, in klei- en leemgronden ook in de verzadigde zone;
- geroerde staalname;
- staalname voor analyse van niet-vluchtige verbindingen;
- staalname voor analyse van vluchtige verbindingen kan enkel in cohesieve bodems (zéker niet in zandhoudende bodems noch in slib) en indien d.m.v. een steekboorsetje een representatief staal kan worden genomen van de opgeboorde kern (zie verder §7.6 Staalname voor analyse op vluchtige verbindingen);
- voorboren;
- in functie van type edelmanboor:
 - kleitype: sterk cohesieve gronden;
 - zandtype: weinig cohesieve gronden zoals zandbodems;
 - combinatietype: zowel zand- als kleiige bodems;
 - grofzandtype: grofkorrelige en droge zandbodems;
- maximale diepte:
- zandige bodems: ~5 m-mv;
 - cohesieve bodems (sterk klei-, leem- en veenhoudende gronden): > 5 m-mv;
 - niet bruikbaar in harde en/of grindrijke bodems.

4.1.2 RIVERSIDEBOOR

4.1.2.1 BESCHRIJVING

De riversideboor (figuur 1b) bestaat uit een holle cilinder (diameter 70 - 100 mm) met aan de onderzijde twee lepelvormige boorpunten. De riversideboor wordt op dezelfde manier als de Edelmanboor de grond ingebracht. Om de wrijving met het boorhuis minimaal te houden is de diameter van de boorpunten groter dan deze van het boorhuis.

4.1.2.2 UITVOERING

De riversideboor wordt op dezelfde wijze als de edelmanboor de grond ingebracht.

4.1.2.3 TOEPASSING

- voornamelijk in de onverzadigde zone (met betrekking tot staalname in de verzadigde zone dient opgemerkt te worden dat het boorhuis moeilijk kan worden leeggemaakt en gereinigd);
- geroerde staalname;
- staalname voor analyse van niet-vluchtige verbindingen;
- voorboren;
- staalname van harde, stenige en/of puinrijke gronden;
- maximale diepte: ~5 m-mv.

4.1.3 GRINDBOOR

4.1.3.1 BESCHRIJVING

De grindboor (figuur 1c) bestaat uit een stevige stalen constructie (diameter van 70 tot 100 mm) en vormt een min of meer gesloten boorlichaam. De toegespitste uiteinden zijn naar buiten gebogen waardoor het boorgat groter is dan de gemiddelde diameter van het boorhuis. De bladen zijn in het

midden en aan de bovenzijde aan elkaar bevestigd, maar raken elkaar bij de punten niet. Door de elastische constructie van de uiteinden en het min of meer gesloten boorlichaam kunnen stenen worden vastgeklemd, terwijl ook fijner materiaal (grof zand met fijnere grond) in de boor blijft.

4.1.3.2 UITVOERING

De grindboor wordt op dezelfde wijze als de edelmanboor de grond ingebracht.

4.1.3.3 TOEPASSING

- voornamelijk in de onverzadigde zone;
- staalname van harde en/of puinrijke gronden;
- staalname voor analyse van niet-vluchtige verbindingen;
- maximale diepte: ~5 m-mv;
- vaak in combinatie met edelmanboor.

4.1.4 GUTSBOOR

4.1.4.1 BESCHRIJVING

Gutsboren (figuur 1d) bestaan uit een cilindervormig boorlichaam waarvan het werkzame deel nagenoeg half cilindrisch is en van boven naar beneden een evenwijdig verloop heeft. Aan de onderkant bevindt zich een scherpe snijrand.

De meest geschikte diameter (diameter van 20 tot 60 mm) en lengte is afhankelijk van de samenstelling en de structuur van de grond, evenals van het doel van het onderzoek.

4.1.4.2 UITVOERING

Bij uitvoeren van de boring wordt de guts handmatig zo verticaal mogelijk in de grond gedrukt of gehamerd, waarbij de holle buis over de gehele lengte van het boorijzer met grond wordt gevuld. Vervolgens wordt de guts één- à tweemaal volledig om zijn as gedraaid waardoor het bodemstaal wordt "los gesneden".

4.1.4.3 TOEPASSING

- minimaal geroerde staalname;
- voornamelijk onverzadigde zone van matig cohesieve gronden:
 - onder de grondwaterspiegel kunnen met gutsboren alleen stalen gestoken worden in cohesieve gronden;
 - in sterk-cohesieve gronden worden gutsboren minder toegepast, daar de indringingsweerstand van deze gronden veelal te groot is;
- staalname in het kader van een gedetailleerde bodembeschrijving;
- staalname voor analyse van niet-vluchtige verbindingen;
- maximale diepte: 5-10 m-mv in functie van de aard van de bodem;
- niet bruikbaar in harde en/of grindrijke bodems.

4.1.4.4 VOORDELEN GUTSBOOR TEN OPZICHTE VAN EDELMANBOOR

- groter profieloverzicht per steek, als gevolg van het relatief lange werkzame deel van de gutsboor;
- het sneller bereiken van grotere boordieptes;
- het nemen van minimaal geroerde grondstalen.

4.1.5 PULSBOOR ("PULS")

4.1.5.1 BESCHRIJVING

De pulsboor (figuur 1e) bestaat uit een roestvrijstalen buis, die aan de bovenzijde open is en onderaan voorzien werd van een snijrand en terugslagklep. De pulsboor wordt gekenmerkt door een lengte van 1-1,5 m en een diameter van 40-75 mm.

4.1.5.2 UITVOERING

Het pulsboor kan alleen worden uitgevoerd als er voldoende water in het boorgat met steunbuis aanwezig is. De minimum waterhoogte moet zo zijn dat de puls zich volledig onder water bevindt tijdens het pulsproces. Daar in het algemeen het gebruik van werkwater niet toegelaten wordt (zie §6.5 Gebruik van werkwater) zijn pulsboringen enkel toegelaten onder het grondwaterniveau (i.e. in de verzadigde zone). Tot het grondwaterniveau wordt gebruik gemaakt van de andere klassieke boorsystemen (edelmanboor, riversideboor, ...) waarna het boorgat wordt verbuisd (voerbuizen tussen 90 en 100 mm). Hierdoor wordt het invallen van het boorgat voorkomen. De pulsboor wordt in het voorgeboord boorgat opgehangen ofwel aan een kabel ofwel aan standaard verlengstukken.

Tijdens het pulsen wordt de pulsboor enkele decimeters opgetrokken om vervolgens losgelaten te worden. Tijdens het neervallen van de puls in het boorgat staat de terugslagklep omhoog en kan sediment in de centrale buis worden verzameld. Het klepmechanisme zorgt ervoor dat het opgeboorde materiaal bij omhooghalen van de puls niet in het boorgat terugvalt. Door deze herhaalde op- en neergaande beweging (i.e. het pulsen) ontstaat een ruimte onder de voerbuis waardoor deze tijdens het pulsproces dieper in de grond kan worden gedrukt of gedraaid.

Indien toevoer van grondwater uit het sediment beperkt is of wanneer zandlagen onder druk worden aangeboord, kan gebruik van werkwater worden toegelaten enkel en alleen wanneer er geen andere boormethoden kunnen worden toegepast. Bij gebruik van werkwater dienen de richtlijnen weergegeven in §6.5 (Gebruik van werkwater) te worden nageleefd.

Op basis van het met de puls opgeboorde bodemmateriaal kan een niet-gedetailleerde boorbeschrijving opgesteld worden. Analytische bepaling op het opgeboorde materiaal is niet toegestaan. Indien staalname voor analyse gewenst is, moet op een andere staalnametechniek (bijvoorbeeld boring met steekapparaat) worden overgeschakeld.

4.1.5.3 TOEPASSING

- geroerde staalname: enkel in het kader van het opstellen van niet-gedetailleerde boorbeschrijvingen;
- pulsboringen zijn niet toegelaten indien een gedetailleerde bodembeschrijving noodzakelijk is;
- verzadigde zone;
- plaatsing peilbuizen;
- met verbuizing toepasbaar in kernzones (zie §6.5 Gebruik van werkwater);
- niet geschikt voor cohesieve gronden;
- maximale diepte handmatig pulsen: 5-10 m-mv in functie van de aard van de bodem;
- niet bruikbaar in harde en/of grindrijke bodems.

4.1.6 STEEKBOREN

4.1.6.1 BESCHRIJVING

Steekboren zijn opgebouwd uit ofwel een metalen steekbus ofwel een cilindrisch boorlichaam waarin een staalnamebuis (liner) bestaande uit PE, teflon, metaal of een ander inert materiaal kan worden geplaatst. Zowel de steekbus als het cilindrisch boorlichaam worden bevestigd aan een systeem om de steekbus of liner in de grond te brengen. De boren zijn onderaan voorzien van een cilindrische snijring.

Verscheidene typen van boorlichamen worden onderscheiden waaronder steekbus, Van der Horst steekapparaat, steekbuis met liner:

- steekbus:
 - dunwandige metalen steekbus;
 - diameter van de boor: 40 mm (buitendiameter) – 38 mm (binnendiameter);
 - gekend volume;
 - lengte: 200 mm;
- Van der Horst steekapparaat:
 - dunwandige metalen steekbus;
 - diameter van de boor: 70 mm (buitendiameter) – 67 mm (binnendiameter);
 - lengte: 440 mm;
- cilindrisch boorlichaam met staalnamebuis (“dual tube methode”):
 - dunwandige transparante kunststof staalnamebuis;
 - lengte 1-1,2 m.

Het type steekboor bruikbaar voor staalname is afhankelijk van de diameter en lengte van het gewenste staal.

4.1.6.2 UITVOERING

Steekboren worden de grond ingeduwd of geslagen, waarbij de sequentie van de bodemlagen minimaal wordt verstoord en de chemische eigenschappen (zuurstofgehalte, redox-potentiaal, ...) zo correct mogelijk worden behouden. Na het bovenhalen worden de steekbussen en/of liners onmiddellijk afgesloten, waardoor nauwelijks vervluchtiging kan optreden. Vervolgens kunnen de steekbussen / liners naar het labo getransporteerd worden voor verder onderzoek van de genomen stalen. Voor het bovenhalen van de steekbussen / staalnamenbuizen zijn verschillende (mechanische) uittreksystemen beschikbaar.

Bij de steekbus met folie sampler, wordt een kunststof folie in de steekbus aangebracht om het uithalen van het staal te vergemakkelijken. Het staal wordt direct na staalname overgebracht in een transportkoker en de steekbus wordt dan opnieuw gebruikt met een nieuwe folie. **Bij het gebruik van de folie sampler ontstaat een headspace waardoor deze techniek niet geschikt is voor staalname van vluchtige verbindingen.** Afhankelijk van het type transportkoker, kan ook uitdroging van het staal optreden bij langere bewaartijden.

Voor toepassing in weinig cohesieve bodems kunnen zowel steekbussen als liners worden uitgerust met een zandvang waarvoor toepassing in dit type afzetting mogelijk en bruikbaar is.

Afhankelijk van de doelstelling van de te plaatsen boringen kan eerst met één van de andere klassieke boormethodes worden voorgeboord tot aan de voor staalname gewenste diepte.

4.1.6.3 TOEPASSING

- steekboor:
 - ongeroerde staalname;
 - staalname voor analytische bepaling van zowel niet-vluchtige als vluchtige parameters, een uitzondering hierop is de folie sampler set die niet geschikt is voor staalname van vluchtige verbindingen;
 - staalname voor de bepaling van bodemeigenschappen (gelaagdheid, structuur en textuur);
 - staalname voor de bepaling van grondmechanische eigenschappen;
 - onverzadigde zone;
 - voor cohesieve gronden in verzadigde zone, in minder cohesieve gronden kunnen problemen optreden door terugval van het sediment uit de steekboor;
 - niet bruikbaar in harde en/of puinrijke en/of grindrijke bodems;
 - maximale diepte: ~8 m (de maximaal bereikbare diepte varieert in functie van de bodemopbouw maar is voor de handmatige toepassing meestal beperkt tot een diepte van 8 m);
- steekbus:
 - toepassingen steekboor;
 - uiterst geschikt voor kleine staalnames;
 - te gebruiken in combinatie met edelmanboor;
 - staalname direct onder maaiveld (steekbus wordt aan het steekapparaat gekoppeld);
- staalnamebuis met liner:
 - ongeroerde staalname;
 - staalname voor analytische bepaling van zowel niet-vluchtige als vluchtige parameters;
 - staalname voor de bepaling van bodemeigenschappen (gelaagdheid, structuur en textuur);
 - onverzadigde zone;
 - voor cohesieve gronden in verzadigde zone, in minder cohesieve gronden kunnen problemen optreden door terugval van het sediment uit de liner;
 - gedetailleerde profielbeschrijving;
 - niet bruikbaar in harde en/of grindrijke bodems;
 - maximale diepte: ~8 m (de maximaal bereikbare diepte varieert in functie van de bodemopbouw maar is voor de handmatige toepassing meestal beperkt tot een diepte van 8 m);
 - niet bruikbaar in harde en/of puinrijke en/of grindrijke bodems.

4.1.7 SPIRAALBOOR

4.1.7.1 BESCHRIJVING

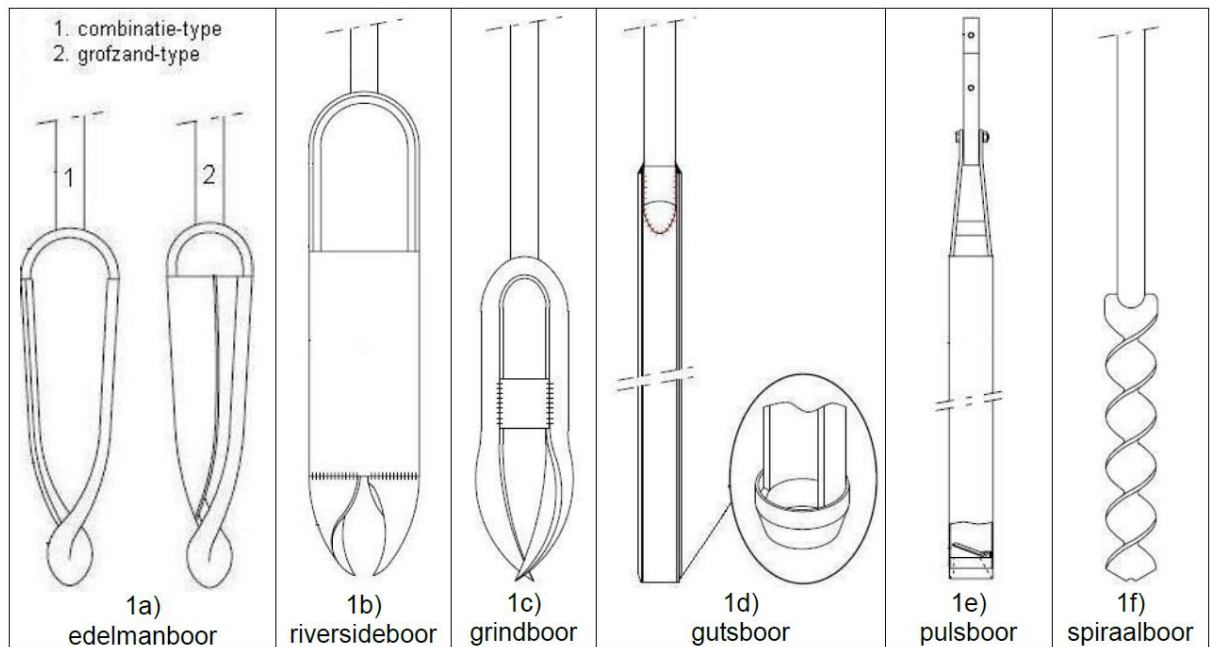
Deze boor is opgebouwd uit een spiraalvormig boorhuis (figuur 1f).

4.1.7.2 UITVOERING

De spiraalboor wordt handmatig, met de klok mee, de grond in gedraaid. De smalle spiraalboor duwt bij het boren stenen opzij en graaft zich in met de speciaal gevormde punt.

4.1.7.3 TOEPASSING

- onverzadigde zone;
- handbediende type wordt slechts zelden gebruikt (mechanische uitvoering: zie §4.2.3 ((volle) Avegaarboor (spiraalboor)));
- doorboren van hardere lagen bestaande uit krijt en kalk;
- spiraalboren mogen niet aangewend worden voor staalname in kader van chemische analyses;
- maximale diepte: 5-10 m-mv in functie van de aard van de bodem.



Figuur 1: Overzicht van verschillende handboren met de onverzadigde zone als voornaamste toepassingsgebied

4.1.8 ZUIGERBOOR

4.1.8.1 BESCHRIJVING EN UITVOERING

Voor meer details omtrent deze boortechniek wordt verwezen naar het deel betreffende in situ staalname van sediment (zie CMA/1/A.4).

4.1.8.2 TOEPASSINGSGBIED

- verzadigde zone;
- niet-cohesieve bodem;
- erg geschikt voor staalname van onderwaterbodems (zie CMA/1/A.17);
- peilbuisplaatsing (opdat peilbuisplaatsing conform de voorschriften opgenomen in CMA/1/A.2 dient te gebeuren kan deze techniek hiervoor enkel worden aangewend in combinatie met gebruik van een casing);
- maximale diepte: 5-10 m-mv in functie van de aard van de bodem.

4.2 MACHINALE BORINGEN

4.2.1 RAMGUTS

4.2.1.1 BESCHRIJVING EN UITVOERING

Een ramguts is een stalen, deels open, cylinder voorzien van een geharde snijkop (zie §4.1.4 Gutsboor) die machinaal met een slaghamer in de grond wordt gedreven.

4.2.1.2 TOEPASSING

- minimaal geroerde staalname;
- zowel in onverzadigde zone als in verzadigde zone;
- staalname in een harde ondergrond met al dan niet de aanwezigheid van puinlagen en/of stenen;
- staalname in het kader van een gedetailleerde bodembeschrijving;
- staalname voor analyse van niet-vluchtige verbindingen (omwille van het contact met omgevingslucht door deze uitsparing, is het gebruik van de ramguts weinig tot niet geschikt voor de staalname voor analyse van vluchtige verbindingen);
- maximale diepte: 5-10 m-mv in functie van de aard van de bodem;
- ook bruikbaar in harde en/of grindrijke bodems.

4.2.2 STEEKBORING

4.2.2.1 BESCHRIJVING

Machinale steekboringen worden uitgevoerd met boorwerktuigen waarvan het werkzame half-cilindrisch of cilindrisch deel voorzien wordt van een staalnamebuis (zie §0

Steekboren). Er zijn verschillende types op de markt (waaronder de dual tube), maar het werkingsprincipe is voor de verschillende types gelijkaardig. Er bestaan ook methoden waarbij een steekstaal op elke mogelijke diepte kan genomen worden en dit zonder dat er in het bovenliggend profiel een staalname of een voorboring moet gebeuren.

Diameters van de boorwerktuigen variëren van 32 mm tot meer 100 mm.

4.2.2.2 UITVOERING

Bij de mechanische boringen wordt de boor bevestigd aan ramstangen en wordt in de grond gedreven door middel van een slaghamer die hydraulisch of met een andere motor wordt aangedreven. Hierbij wordt door middel van verlengstangen de gewenste diepte bereikt. Op regelmatige dieptes moet de boor uit de grond getrokken worden, ook dit gebeurt mechanisch of hydraulisch.

Gelijkaardig aan de handmatig uitgevoerde boorsystemen moeten de liners na het bovenhalen van de staalnamebuizen onmiddellijk worden afgesloten om vervluchtiging zoveel mogelijk te vermijden.

4.2.2.3 TOEPASSING

- ongeroerde staalname;
- staalname in onverzadigde en verzadigde zone;
- staalname voor analytische bepaling van zowel niet-vluchtige als vluchtige parameters;
- staalname voor de bepaling van bodemeigenschappen (gelaagdheid, structuur en textuur);
- gedetailleerde profielbeschrijving;
- maximale diepte: de toepassing vanaf een boorwagen kan, afhankelijk van de geologische opbouw, tot dieptes groter dan 30 m-mv worden uitgevoerd;
- plaatsing van peilbuizen: indien steekstalen genomen worden waarbij de terugval in het boorgat beperkt blijft, bijvoorbeeld door gebruik te maken van voer- of steunbuizen (casing), kan er ook een peilbuis geplaatst worden.

4.2.3 (VOLLE) AVEGAARBOOR (SPIRAALBOOR)

4.2.3.1 BESCHRIJVING

De avegaarboor bestaat uit mechanisch aangedreven spiraalboor (zie §4.1.7 Spiraalboor).

4.2.3.2 UITVOERING

Door de draaiende beweging van de boormotor schroeft de boor zichzelf in de grond. De verlengstukken kunnen glad of gekarteld zijn. De diameter van de boor (100 mm → 600 mm) hangt af van de kracht van de boormotor.

4.2.3.3 TOEPASSING

Algemeen gesteld is het gebruik van de avegaarboring bij bodemonderzoeken niet aangewezen en dit omwille van:

- de onzekerdere bepaling van de staaldiepte;
- het sterk geroerde karakter van de staalname;
- het risico op versmering;
- het doorboren van lagen die “te laat” worden vastgesteld;

- het dichtsmeren van de boorwand waardoor de toestroming beperkt wordt;
- na- of inval van de boorgatwand en boormateriaal;
- onzekerheid met betrekking tot de identificatie van de aanwezige gelaagdheid in het bodemprofiel;
- onzekerheid met betrekking tot het opnieuw kunnen afdichten van eventueel doorboorde afsluitende lagen na afloop van het uitvoeren van de boring.

Niettegenstaande belangrijke gebruiksbeperkingen kan deze boormethode onder bepaalde omstandigheden wel toegestaan worden. De voorwaarden voor het al dan niet gebruiken van de avegaarboor worden hieronder opgesomd en moeten strikt nageleefd worden:

- Niet toegestaan:
 - Het gebruik van de volle avegaarboor is niet toegestaan;
 - bij aanwezigheid van verontreiniging in het bodemprofiel;
 - als een gedetailleerde boorbeschrijving noodzakelijk is;
 - indien er puntstalen van het vaste deel van de aarde moeten geanalyseerd worden;
 - indien de geologie ter hoogte van de locatie onvoldoende gekend is;
 - ter hoogte van al dan niet dunne, relatief continue on- of minder doorlatende laagjes waarvan de diepte niet gekend is;
 - in kernzones;
 - indien er duidelijke aanwijzingen zijn dat er puur product aanwezig is in het profiel waarover de boring zal uitgevoerd worden;
 - bij een 1e terreinonderzoek (m.u.v. grondverzetstudies);
 - bij verontreinigingen met vluchtige componenten;
 - bij plaatsing van geneste peilbuizen (zie procedure CMA/1/A.2).
- Toegestaan:
 - Het gebruik van de volle avegaar (al dan niet in combinatie met gladde verbuizing) is toegestaan;
 - voor boringen doorheen het puin (tot net onder het puin) waarna op een andere boortechniek overgeschakeld moet worden;
 - voor boringen doorheen stortmateriaal (tot net onder het stortmateriaal) waarna op een andere boortechniek overgeschakeld moet worden;
 - voor het plaatsen van peilbuizen in cohesieve bodems onder de volgende voorwaarden:
 - indien de avegaartechniek enkel wordt gebruikt voor doorboren van de onverzadigde zone, nadien dient op een andere techniek te worden overgeschakeld;
 - indien er geen gedetailleerde boorbeschrijving noodzakelijk is;
 - indien er geen puntstalen van het vaste deel van de aarde moeten geanalyseerd worden;
 - indien de geologie ter hoogte van de locatie voldoende gekend is;
 - indien avegaarboor in combinatie met gladde verbuizing wordt toegepast;
 - voor het nemen van mengstalen in het kader van grondverzet (zie §7.8.3 Mengstalen, In het kader van grondverzet);
 - indien er geen al dan niet dunne, relatief continue on- of minder doorlatende laagjes aanwezig zijn waarvan de diepte niet gekend is;
 - indien er duidelijke aanwijzingen zijn dat er geen puur product aanwezig is in het profiel waarover de boring zal uitgevoerd worden;
 - ter hoogte van harde, moeilijk doorboorbare afzettingen van natuurlijke oorsprong (cfr. Fe-zandstenen Diestiaan, kalkzandsteenbanken Lediaan,) die op grotere diepte voorkomen.

Bij de toepassing van de avegaarboor dient men zich strikt te houden aan de volgende richtlijnen:

- continu avegaren is niet toegestaan;
- avegaar dient de bodem te worden ingebracht maximaal per 1,5 m;
- per geboord interval moet de avegaar worden opgehaald;
- de boring dient onder trage continue rotatie te worden uitgevoerd;
- staalname mag enkel van de kern van het opgeboord gedeelte (verwijderen van opgeboorde grond daar waar contact met boorgatwand heeft plaatsgevonden).

In combinatie met de toepassing van voer- of steunbuizen kunnen, in ideale omstandigheden, dieptes groter dan 30 m-mv (tot maximaal 100 m-mv) bereikt worden. Op de toepassing van de voerbuizen wordt ingegaan bij de bespreking van de mechanische pulsboor (zie §0 mechanische boringen, pulsboor).

Een uitgebreide argumentatie voor de aanwending van de avegaartechniek en eventuele staalname moet opgenomen worden in het rapport van het bodemonderzoek. Tevens moet bij uitvoering de nodige begeleiding van de boorploeg voorzien worden opdat onmiddellijk bijgestuurd kan worden indien dit nodig blijkt te zijn.

4.2.4 HOLLE AVEGAAR

4.2.4.1 BESCHRIJVING

De holle avegaarboor is een spiraalboor met een holle binnenbuis. De holle binnenbuis is onderaan afgesloten met een vergrendelbare punt. Met behulp van een aangepast vangmechanisme, opgehangen aan een kabel, kan de vergrendelbare punt opgehaald worden. Op de bereikte diepte kan dan een monster genomen worden met behulp van een ramguts of steekbus.

4.2.4.2 UITVOERING

Zie §4.2.3 (volle) Avegaarboor (spiraalboor).

4.2.4.3 TOEPASSING

- zie toepassing / niet toepassing volle avegaar (§4.2.3.3);
- een holle avegaar met verloren punt of met plaat kan enkel worden toegepast in het kader van de plaatsing van peilbuizen, niet voor staalname.

4.2.5 PULSBOOR

4.2.5.1 BESCHRIJVING

Zie §4.1.5 (Handboringen – Pulsboor).

4.2.5.2 UITVOERING

Voor de uitvoering van diepere pulsboringen (> 10 meter) wordt in het algemeen gebruik gemaakt van boorstellingen die op een truck gemonteerd zijn. De wijze van uitvoering is gelijkaardig aan deze van het handmatig pulsen (zie §4.1.5 Handboringen, Pulsboor).

De diameter van de voer- of steunbuizen (casings) kunnen bij mechanische pulsbooren 100 tot 400 mm bedragen. Steunbuizen met een diameter groter dan 600 mm zijn zeer ongebruikelijk. Richtlijnen betreffende de toepassing van verbuizing zijn weergegeven in §6.6 (gebruik van verbuizing).

4.2.5.3 TOEPASSING

- geroerde staalname: enkel in het kader van het opstellen van niet-gedetailleerde boorbeschrijvingen;
- pulsboringen zijn niet toegelaten indien een gedetailleerde bodembeschrijving noodzakelijk is;
- verzadigde zone;
- plaatsing peilbuizen;
- niet geschikt voor cohesieve gronden;
- maximale diepte mechanisch pulsen: >30 m-mv in functie van de aard van de bodem en met gebruik van voerbuizen;
- niet bruikbaar in harde en/of grindrijke bodems.

4.2.6 SONISCHE BORING

4.2.6.1 BESCHRIJVING

Bij sonisch boren wordt gebruik gemaakt van een sonische boorkop gemonteerd op een boormotor. De constructie van de boormotor, die onder andere is voorzien van een trillingsgenerator, maakt het mogelijk dat de boorstangen gelijktijdig een vibrerende en roterende beweging maken waardoor deze methode ook toepasbaar is in combinatie met diverse andere boormethoden.

4.2.6.2 UITVOERING

De sonische boortechniek is een boormethode waarbij, door middel van hoogfrequente (sonische) vibraties variërend van 50 tot 180 Hz, de materie rondom de boorbuis en boorbeitel gaat vloeien. Hierdoor kan in nagenoeg ieder bodemtype vlot de beoogde boordiepte worden bereikt. Vaak wordt bij dit type boringen werkwater gebruikt. In de onverzadigde bodemzone is dit niet toegestaan. Bij toepassing van sonisch boren in de verzadigde bodemzone mag werkwater worden gebruikt indien dit absoluut vereist is door de terreinomstandigheden en indien er geen andere boormethoden kunnen worden toegepast. In dat geval dienen de richtlijnen weergegeven in §6.5 (gebruik van werkwater) te worden nageleefd.

4.2.6.3 TOEPASSING

In een bodemonderzoek moet de sonische boormethode steeds worden toegepast **in combinatie met een aqualock systeem en liners**. Dit systeem kan vervolgens toegepast worden voor:

- ongeroerde staalname;
- staalname voor analytische bepaling van zowel niet-vluchtige als vluchtige parameters;
- gedetailleerde boorbeschrijvingen;
- in onverzadigde en verzadigde zone;
- plaatsing van peilbuizen;
- maximale diepte: groter dan 30 m, mede afhankelijk van de aard van de bodem;
- niet toepasbaar in harde en/of grindrijke bodems;
- het gebruik van werkwater moet tot een minimum herleid worden. Tevens dienen de richtlijnen voor het gebruik van werkwater te worden opgevolgd (§6.5).

4.2.6.4 VOORDELEN SONISCH BOREN

De voordelen van het sonisch boren met **aqualock /liners** in vergelijking tot de klassieke mechanische boormethoden zijn:

- snelle methode;
- betrouwbare grondstalen op elke diepte;
- grote diameter boorbuis;
- mogelijkheid tot plaatsen filterbuizen.

4.2.7 KERNBORING

4.2.7.1 KROONBORING

Dit type boring wordt gebruikt bij het boren in harde gesteenten (bijvoorbeeld zandsteenbanken) en zal in het kader van bodemonderzoek in Vlaanderen bijna nooit toegepast worden. Voor achtergrondinformatie betreffende deze methode of andere methoden voor het boren in harde gesteenten wordt verwezen naar de literatuur (bijvoorbeeld "Groundwater and Wells" van F. G. Discroll of "The IADC Drilling manual" of "Methods, applications and management van the Australian drilling industry training committee).

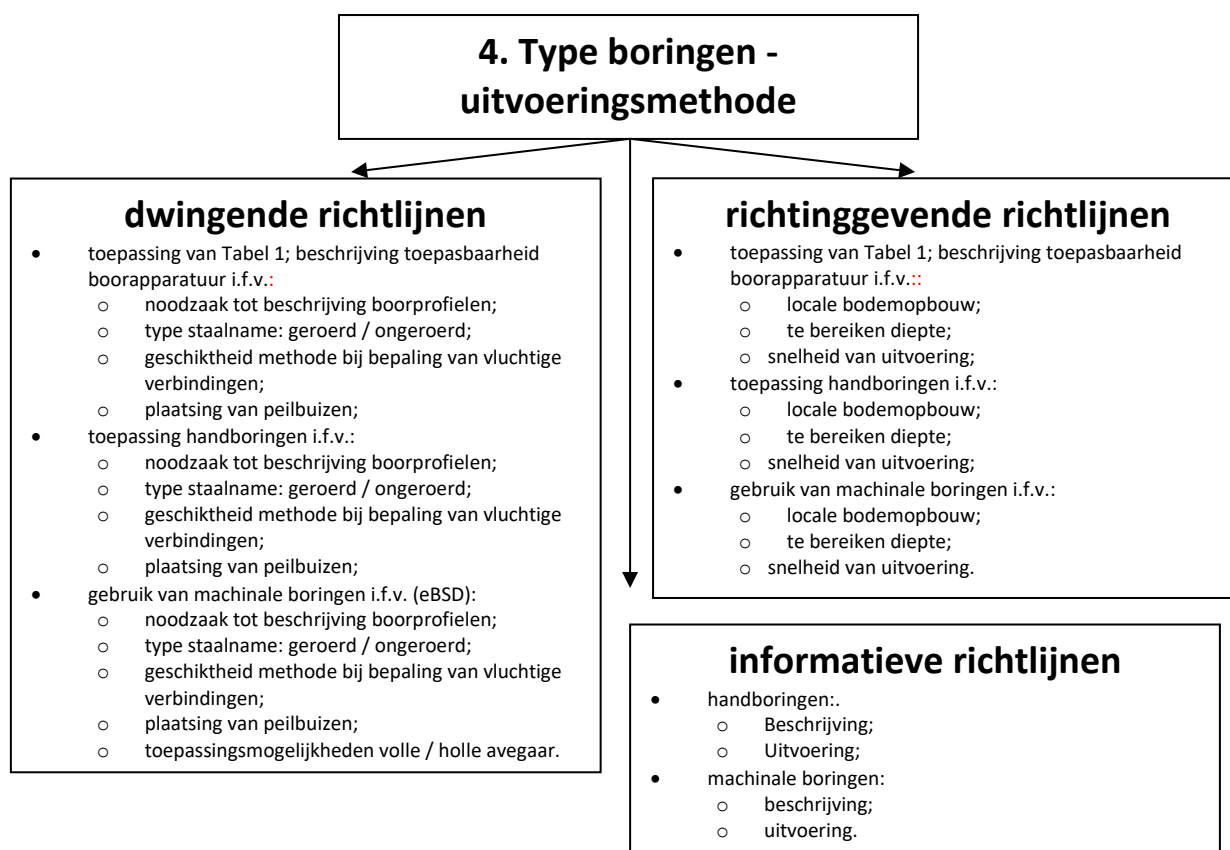
4.2.7.2 STEEBORING

Beschrijving van de steekboring: zie §0 (Handmatige boringen, Steekboring).

4.2.8 SPOELBORING

De beschrijving van deze boorteknik werd niet in voorliggende procedure opgenomen daar **het gebruik van spoelboringen bij bodemonderzoeken in het kader van het bodemdecreet niet is toegestaan**.

4.3 SCHEMATISCH OVERZICHT



5 KEUZE VAN DE BOORMETHODE

5.1 ALGEMENE INLEIDING

Aan de hand van het opgestelde onderzoeksprogramma wordt geopteerd voor een bepaalde boormethode. De keuze van de boormethode wordt opgenomen in het boorprogramma en is afhankelijk van verschillende factoren, waarbij de doelstelling van de boorcampagne allereerst moet worden bepaald. Verschillende aspecten kunnen aan bod komen:

- staalname voor bepaling van de geologische opbouw;
- staalname voor bepaling van de kwaliteit van de vaste bodem;
- plaatsing van peilbuizen voor stijghoogtemetingen en staalname van het grondwater.

De meeste milieuboringen worden uitgevoerd voor een combinatie van meerdere aspecten. De specifieke noden van het project zullen dan ook bepalend zijn voor de keuze van de boormethode, afhankelijk van de volgende factoren:

- bodemstaalname in de onverzadigde of de verzadigde zone;
- noodzaak tot het nemen van ongeroerde bodemstalen;
- noodzaak tot het nemen van anaërobe bodemstalen;
- noodzaak tot het nemen van bodemstalen in afwezigheid van lucht;
- bodemstaalname i.f.v. analyse naar niet-vluchtige parameters;
- bodemstaalname i.f.v. analyse naar vluchtige parameters;
- noodzaak tot het opmaken van een (detail)beschrijving van het bodemprofiel;
- bodemopbouw en lithologie ter hoogte van de te onderzoeken site;
- aanwezigheid van verontreiniging in de vaste fase of in de vloeistoffase.

Het is aangewezen om overleg te plegen met de boorfirma bij de keuze van de boormethode. De uiteindelijke verantwoordelijkheid voor de keuze van de boormethode ligt bij de erkend bodemsaneringsdeskundige. Hierbij dienen de basisrichtlijnen weergegeven in paragraaf 5.2 (Keuze van de boormethode: basisrichtlijnen) te worden gevolgd.

5.2 KEUZE VAN DE BOORMETHODE: BASISRICHTLIJNEN

5.2.1 ALGEMENE BASISRICHTLIJNEN

- De boormethode moet zo weinig mogelijk verstoring van de fysisch-chemische gesteldheid van de vaste bodem veroorzaken.
- De gekozen boordiameter moet toelaten om de gewenste diameter van peilbuis te plaatsen conform de voorziene afwerking (zie CMA/1/A.2).
- Het staalnametoestel moet vervaardigd zijn uit RVS of een ander chemisch inert materiaal zodat geen componenten worden afgegeven of geabsorbeerd die de chemische bepalingen van de te nemen stalen kunnen beïnvloeden.
- De keuze van de boormethode (zie Tabel 1) moet toelaten om voldoende representatieve stalen te nemen zodat de doelstellingen van het onderzoek gehaald kunnen worden.
- De bereikbaarheid van de boorlocatie (via toegangspoort, kelder, ondergrondse garage, ...) en de aard van het terrein (type geologie, ophoging, verhard, aanwezigheid funderingen, ...) is samen met de doelstelling van het onderzoek en de kostprijs bepalend voor de keuze van de boormethode.

- Het doel van de te nemen stalen (bijvoorbeeld chemische analyse, korrelgrootte bepalingen, doorlatendheidstesten, boorbeschrijvingen) bepaalt het type materiaal waaruit de te gebruiken recipiënten moeten bestaan. Richtlijnen met betrekking tot conservering en recipiënten voor chemische analyse zijn opgenomen in de procedure CMA/1/B.

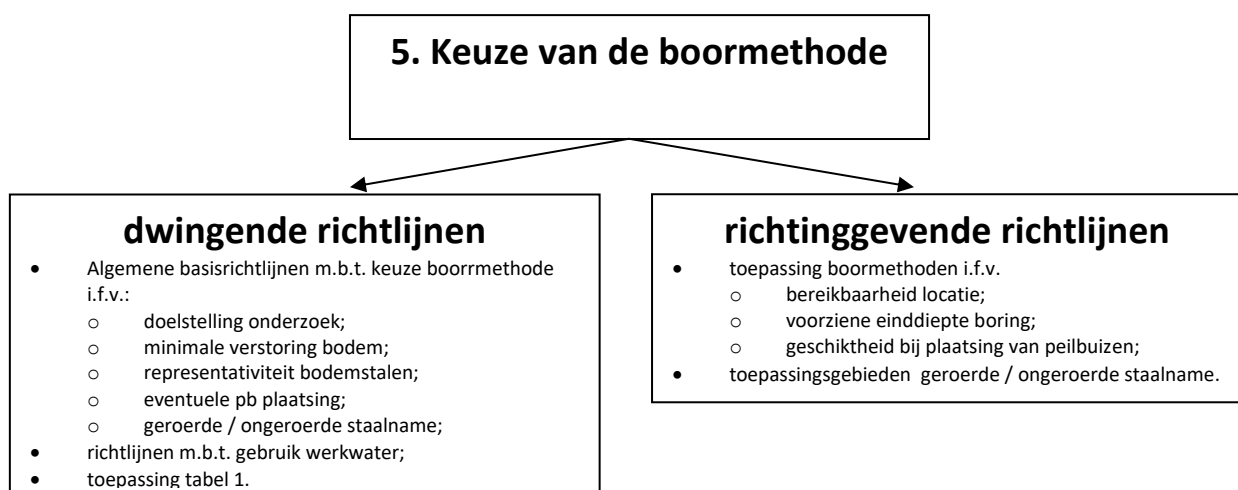
5.2.2 GEBRUIK WERKWATER

- Tenzij dit omwille van de terreintoestand technisch noodzakelijk is en er geen andere boormethoden kunnen worden toegepast, mag bij boringen met staalname geen werkwater gebruikt worden.
- De richtlijnen betreffende het gebruik van werkwater zijn opgenomen in §6.5 (Gebruik van werkwater).

5.2.3 GEROERDE VERSUS ONGEROERDE STAALNAME

- Geroerde stalen: deze stalen kunnen enkel aangewend worden bij het opstellen van een minder gedetailleerde boorbeschrijving en voor de analytische bepaling van niet-vluchtige parameters.
In cohesieve bodems is toepassing van edelmanboor voor staalname in functie van analyse naar vluchtige verbindingen toegelaten mits staalname van de opgeboorde kern gebeurt d.m.v. een steekboorsetje al dan niet in combinatie met vials gevuld met methanol.
Een overzicht van de boormethoden die geschikt zijn voor geroerde staalname worden weergegeven in Tabel 1.
- Ongeroerde stalen: dit type stalen is noodzakelijk indien gedetailleerde lithologische beschrijvingen noodzakelijk zijn, voor analyse op vluchtige verbindingen, en voor de bepaling van de doorlatendheid van sedimenten. Hiervoor dienen kern- of steekstalen genomen te worden (zie Tabel 1).

5.3 SCHEMATISCH OVERZICHT



6 UITVOERING VAN BORINGEN: BASISRICHTLIJNEN

Bij de uitvoering van boringen moet externe contaminatie, verspreiding van de verontreiniging en kruiscontaminatie bij staalname van het vaste deel van de aarde steeds vermeden worden en moet aan de hierna volgende richtlijnen voldaan worden.

6.1 ALGEMEEN

- Voor zover dit te achterhalen is, worden opeenvolgende bodemstaalnames uitgevoerd van de minst vervuilde naar de meest vervuilde locatie.
- Het gebruik van boormodders en toeslagstoffen is in het kader van milieuboringen niet toegestaan.
- In kleiige en veenrijke gronden moet worden vermeden dat versmering optreedt doordat de boor te lang wordt doorgedraaid.
- Smering van de draadverbindingen van de steun- of voerbuizen is verboden.
- De diepte van de boring wordt bepaald aan de hand van de doelstellingen van het onderzoek, de verdachte stoffen, de geologische kenmerken van de ondergrond en de visuele en passieve geurwaarnemingen tijdens het uitvoeren van de boring.

6.2 VOORBOREN

- Indien de boring uitgevoerd wordt in een verharding (beton, klinkers, asfalt) moet eerst een kernboring uitgevoerd worden.
- Het koelwater moet uit het boorgat verwijderd worden alvorens de boring aan te vatten.
- Bij mechanische boringen moet handmatig voorgeboord worden wanneer de aanwezigheid van nutsleidingen/rioleringen vermoed wordt of indien er te weinig gegevens bekend zijn. In sommige gevallen is het aangewezen voor te graven.
- De diameter van de handboring moet minstens dezelfde zijn als deze van de machinale boring.

6.3 ZUIVERHEID EN REINIGING BOORAPPARTUUR

- De door de veldwerker te gebruiken boorapparatuur moet vrij zijn van contaminatie en bodemmaterialen van een voorgaande boring. Hogedrukreinigers en stoomreinigers kunnen hiervoor zeer waardevol zijn. Hierbij moeten wel voorzorgen genomen worden om verspreiding van de vervuiling tegen te gaan.
- Tevens wordt het gebruik van reinigingsproducten aanbevolen (i.e. detergent, bijvoorbeeld MSDS Deconex 15 PF) voor reiniging op het terrein, **met uitzondering van de staalnames voor PFAS, zie §7.7.**
- De gereinigde apparatuur moet steeds zéér grondig worden schoongespoeld met zuiver water (drinkwaterkwaliteit).
- Indien boringen worden uitgevoerd in sterk vervuilde bodems en bij de boringen in zones met puur product, moet het water dat gebruikt wordt bij het reinigen van de boorapparatuur worden opgevangen. Afhankelijk van de hoeveelheid reinigingswater en de verontreinigings-graad wordt het opgevangen

reinigingswater verwerkt volgens de gangbare voorschriften of wordt het geloosd in een daartoe bestemde installatie (saneringsinstallaties).

6.4 DIAMETER BOORGAT

- De boorgatdiameter moet aangepast zijn aan de te plaatsen peilbuisdiameter (zie procedure CMA/1/A2, §3.4.1.1 Peilbuiskarakteristieken, diameter peilbuizen) en aan de minimaal opgelegde annulaire ruimte van 1,5 cm (zie CMA/1/A2, §3.4.3.2 Filterkarakteristieken, filterstelling).
- Voor de bepaling van de boorgatdiameter is het belangrijk dat voor de plaatsing van kleistoppen de annulaire ruimte voldoende groot is om een goed sluitende aanvulling met de klei te kunnen garanderen.
- Indien dunne bodemlagen moeten worden doorboord, moet een voldoende grote boor-diameter gehanteerd worden om een minimale, representatieve hoeveelheid bodemstaal te kunnen nemen.

6.5 GEBRUIK VAN WERKWATER

- Het gebruik van werkwater bij boringen met staalname is verboden tenzij dit omwille van de terreintoestand technisch noodzakelijk is en er geen andere boormethoden kunnen worden toegepast.
- Indien toevoeging van enig werkwater noodzakelijk is, moet dit in het boorverslag (zie §9.1.2 Boorverslag) worden gemotiveerd.
- De hoeveelheid gebruikt werkwater moet in het boorverslag worden opgenomen. Deze hoeveelheid moet in rekening worden gebracht bij het schoonspoelen van peilbuizen (zie CMA procedure CMA/1/A.2).
- Het gebruikte werkwater moet van goede kwaliteit zijn en moet minimaal een kwaliteit hebben gelijkwaardig aan deze van drinkwater.
- Bij gebruik van werkwater moet na plaatsing van de peilbuis een evenredig volume worden afgepompt.
- het verwijderen van werkwater:
- indien het zuiver werkwater betreft kan dit worden geloosd in de riool of in een nabijgelegen oppervlaktewater;
- in functie van de verontreiniging (in ieder geval bij de aanwezigheid van puur product) en de volumes die opgepompt worden zal de deskundige bepalen of:
 - het werkwater wordt opgevangen in een container waarvan de inhoud volgens de gangbare voorschriften zal worden verwerkt;
 - het werkwater geloosd wordt in een wateringzuiveringsinstallatie (bijvoorbeeld bij saneringswerken).

6.6 UITVOERING VAN BORINGEN IN KERNZONES¹

Bij de uitvoering van boringen en de plaatsing van peilbuizen in kernzones dient rekening gehouden te worden met de volgende richtlijnen:

- Enkel de volgende boortechnieken worden toegelaten:
 - verbuisde handmatige boringen met ‘verloren casing’ om naval te vermijden;

¹ Definitie: zie Standaardprocedure OBO, BBO, BSP.

- steekboringen;
 - sonische boring met “Aqua Lock”;
 - pulsboringen (met verbuizing) kunnen toegepast worden op voorwaarde dat de uitvoering op degelijke en gecontroleerde wijze gebeurt. De uitvoering ervan dient door de eBSD op het terrein te worden opgevolgd.
- Bij de uitvoering van boringen in kernzones is het gebruik van gladde verbuizing verplicht.
- Versmering van de verontreiniging moet vermeden worden:
 - avegaarboringen mogen niet worden toegepast;
 - het gebruik van werkwater bij doorboring van kernzones is niet toegelaten;
 - in kernzones mogen geen geneste peilbuizen geplaatst worden.

6.7 GEBRUIK VAN VERBUIZING

- Bij uitvoering van droge boringen moet naval van de boorgatwand en boormateriaal vermeden worden. In geval van naval moet gebruik gemaakt worden van een gladde verbuizing dan wel een verloren verbuizing.
- Indien een sterk verontreinigde zone of een drijfslag wordt doorboord, moet verplicht een gladde verbuizing worden geplaatst om verontreiniging van de ondergelegen bodemlagen te voorkomen. In dit geval bestaat de mogelijkheid om het verontreinigde water dat zich in de gladde verbuizing bevindt te verversen door de gladde verbuizing via een ingehangen toevoerslang van onderen af schoon te spoelen.
- Indien er afsluitende (klei)lagen doorboord worden, moet er steeds een verbuizing gebruikt worden.
- Na gebruik moet de gladde verbuizing grondig gereinigd en nagespoeld worden.
- Ter hoogte van de verontreinigingskernen moet vermeden worden dat afsluitende lagen doorboord worden. Indien onderzoek van de diepere watervoerende lagen in het kader van het bodemonderzoek noodzakelijk is, worden deze boringen aan de rand van de verontreiniging uitgevoerd. Gebruik van gladde verbuizing is ook hier verplicht.
- Wanneer de wandwrijving (“kleef”) op de verbuizing te groot wordt, plaatst men een tweede en eventueel derde verbuizing met een kleinere diameter (vertoeren). Op die wijze worden dieptes tot meer dan 30 m bereikt. Vertoering mag nooit in een drijf- of zaklaag plaatsvinden, noch in sterk verontreinigde zones aanwezig in het bodemprofiel.
- Het gebruik van een verloren verbuizing is verplicht om naval van doorboorde puin- of aslagen te vermijden.

6.8 BORINGEN I.K.V. VERONTREINIGING MET VLUCHTIGE STOFFEN

In het kader van onderzoek naar verontreinigingen met analyse op vluchtige stoffen dienen een voldoende aantal boringen met ongeroerde staalname (steekbus of liner) te worden voorzien. **Steekbussen die gebruik maken van het folie Sampler Set, zijn niet geschikt voor de staalname van vluchtige stoffen en mogen daarom ook niet worden toegepast in het kader van onderzoek naar vluchtige stoffen.**

Bij afwerking van het boorgat moet gebruik worden gemaakt van hoogwaardige afdichtingsmaterialen en moet de aangebrachte afdichting worden gecontroleerd.

Richtlijnen m.b.t. staalbehandeling van het vaste deel van de aarde voor analyse op vluchtige verbindingen worden weergegeven in §7.6 (Staalname voor analyse op vluchtige verbindingen).

6.9 AFWERKING BOORGAT / GROUTING

6.9.1 TERMINOLOGIE

Grouting is het aanbrengen van vloeibaar afdichtingsmateriaal in een boorgat, tussen de boorgatwand en de stijgbuis, met als doel:

- het insijpelen van oppervlakte water te verhinderen;
- instroming van grondwater uit boven- of onderliggende lagen aquifers te verhinderen;
- verspreiding van pollutanten, als gevolg van de plaatsing van boringen / peilbuizen, te vermijden;
- de levensduur van de eventuele aanwezige verbuizing te verhogen door deze te beschermen tegen locatiespecifieke corrosieve bodemeigenschappen.

Met betrekking tot de afwerking van het boorgat worden de termen bentoniet, grout, cement, beton, metselspecie vaak in de verkeerde context gebruikt. De definitie van elk van de begrippen wordt hieronder gegeven:

- Bentoniet (zwelklei) is een in de natuur voorkomende natriumhoudende kleisoort (montmorilloniet). In functie van de zwelcapaciteit en de samenstelling worden in de handel verschillende type bentoniet onderscheiden.
- Grout wordt in het kader van milieutechnische toepassingen gedefinieerd als een mengsel van cement, bentoniet en water.
- Cement is een snelhardend bindmiddel gebruikt voor bouwwerken dat voornamelijk uit calciumwaterstofsilicaat bestaat. Cement wordt voornamelijk gebruikt als grondstof voor beton en metselspecie.
- (standaard) Beton bestaat uit 1 deel cement, 2 delen zand (meestal gewoon metselzand) en 3 delen grind. Afhankelijk van de toepassing kunnen andere verhoudingen / toevoegingen worden gehanteerd.
- Metselspecie bestaat uit 1 deel cement en 4 delen metselzand.

De samenstelling van het materiaal dat zal worden gebruikt voor grouting en de afwerking van een boorgat is in functie van de locatie, de diepte waar het afdichtingsmateriaal moet worden aangebracht (net onder maaiveld, in de onverzadigde / verzadigde zone, ter hoogte van ondoorlatende lagen,...) en de verontreinigingssituatie.

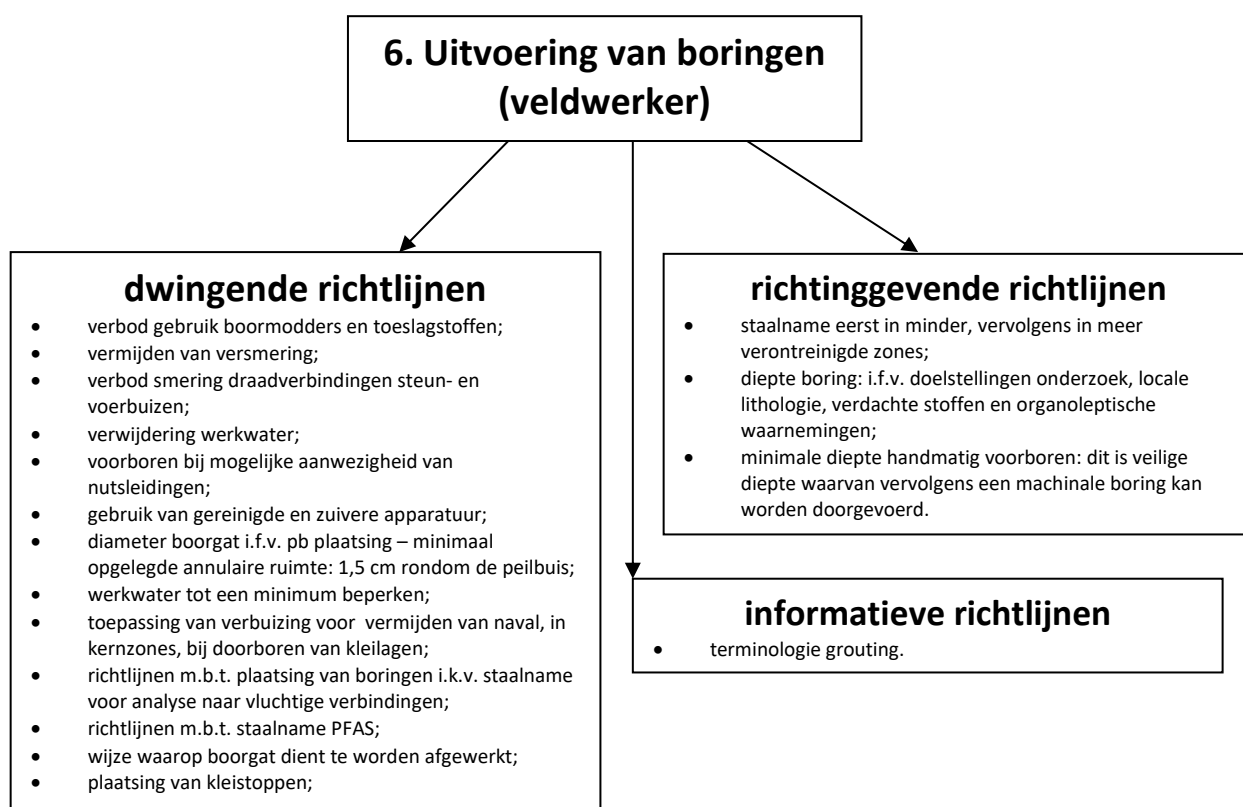
6.9.2 ALGEMEEN

Het type materiaal dat gebruikt werd voor de afwerking van het boorgat moet vermeld worden in het boorverslag.

- Ter hoogte van kleilagen en slecht doorlatende lagen moet steeds een afdichting / kleistop in het boorgat worden aangebracht (ook na plaatsing van de peilbuis). De dikte van de aangebrachte afdichting / kleistop bedraagt tenminste de dikte van de klei- en/of slecht doorlatende bodemlaag. De effectieve locatie van de aangebrachte kleistop(pen) moet zo accuraat mogelijk bepaald worden.
- Indien vereist door de verontreinigingssituatie of de bodemopbouw moet het boorgat volledig opgevuld worden met een dichtingsmiddel / zwelklei om aldus verdere verspreiding van de verontreiniging door een onoordeelkundige heraanvulling te vermijden. Dit kan door een groutmengsel van onderuit aan te brengen, door middel van verpomping of door het mengsel van bovenaf te laten instromen (gravitationeel).

- Indien de doorboorde sedimenten opgebouwd zijn uit goed doorlatende sedimenten (zand) kan het boorgat opgevuld worden met filtergrind.
- Sterk verontreinigde grond en grond waarin puur product aanwezig is mag niet terug in het boorgat worden gestort en moet door de bodemsaneringsdeskundige of veldwerker meegenomen worden en afgevoerd worden naar een erkend verwerker.
- Indien geen peilbuis geplaatst wordt in het boorgat, wordt dit opgevuld met een inert en zuiver materiaal. Indien het bodemmateriaal niet zintuiglijk verontreinigd is, kan de opgeboorde grond – volgens lithologisch voorkomen - terug in het boorgat gestort worden rekening houdend met de hierboven opgesomde voorwaarden.
- Na inbrengen van bentonietpellets in de onverzadigde zone is het noodzakelijk om van bovenaf water toe te voegen.

6.10 SCHEMATISCH OVERZICHT



7 SAMENSTELLEN VAN BODEMSTALEN EN STAALVOORBEHANDELING TER PLAATSE

7.1 ALGEMEEN

Om van het boormateriaal tot één of meerdere representatieve laboratoriumstalen te komen, moeten volgende stappen in functie van het onderzoek, in overweging genomen worden:

- analyse op vluchtige parameters;
enkele specifieke aandachtspunten met betrekking tot staalname voor VOC's worden beschreven in §7.6 (Staalname voor analyse op vluchtige verbindingen);
- visuele beoordeling en/of beschrijving van de boring (zie §7.2 Visuele beoordeling van de uitgevoerde boringen);
- selectie bodemstalen in functie van staalnamediepte (zie §7.3) + aantal stalen nodig voor het onderzoek (§7.4);
- samenstellen van bodemstalen bij gebruik van liners (zie §0);
- dwarsdoorsnede van volledige staalname-interval;
- doorsnede in lengte-richting;
- verwijdering / staalname van stenen of bodemvreemde materialen (zie §7.5.3);
- samenstellen van mengstalen (zie §7.7);
- enkel de kern van het opgeboorde materiaal mag in een recipiënt worden overgebracht. Hiervoor dient men eerst met een spatel zowel de buitenste randen als de bovenzijde van het opgeboorde materiaal te verwijderen. Enkel het materiaal dat niet in contact is geweest met de boorgatwand mag worden bemonsterd.
- staalname moet zo snel mogelijk gebeuren zonder het opgeboorde materiaal open te laten liggen.

De veldwerkers moeten bij samenstellen en staalvoorbehandeling ter plaatse steeds rekening houden met onderstaande richtlijnen:

- Volgorde staalvoorbehandeling:
De staalname en staalvoorbehandeling gebeurt eerst in de minder gecontamineerde zones van het aangeboorde deel van het bodemprofiel en dan in de zwaar gecontamineerde zones (indien deze gekend zijn).
- Transport en bewaring (onmiddellijk na staalname en tijdens transport): steeds gekoeld, conform CMA/1/B (Conservering en recipiënten). Onmiddellijk na staalname moet een stijging van de temperatuur van het genomen staal worden tegengegaan. De genomen stalen moeten hiervoor op het terrein gekoeld bewaard worden in een koelbox, in afwachting van en tijdens transport naar de opslagsplaats voor de stalen of het laboratorium.
- Materiaal en benodigdheden voor staalvoorbehandeling:
Alle benodigdheden moeten aangepast zijn aan de (op basis van de voorstudie) verwachte verontreiniging. Noch de behandelingsmethode, noch de apparatuur mogen aanleiding geven tot beïnvloeding van de beoogde analyseparameters (bijvoorbeeld door vervluchtiging, adsorptie, kruiscontaminatie, etc.).
- Gebruik persoonlijk beschermingsmateriaal (PBM):
Naast de nodige PBM's voor grondboringen, moeten er tijdens de staalname en verdere behandelingen steeds wegwerphandschoenen (type latex, nitril, vinyl, neopreen, ...) worden gebruikt. Wegwerphandschoenen kunnen slechts ter hoogte van één staalnamepunt gebruikt worden. Na gebruik moeten deze gewisseld worden alvorens een nieuwe staalname aan te vatten. Het gebruik van leren handschoenen bij de staalname en reiniging van het materiaal is niet toegestaan. Ze zijn permeabel, sponsachtig en bevatten restanten van looizuren en metalen.

7.2 VISUELE BEOORDELING VAN DE UITGEVOERDE BORINGEN

7.2.1 BESCHRIJVING EN TOEPASSINGSGEBIED

Hiermee worden passieve geur- en/of visuele waarnemingen, beschrijvingen van het boorprofiel en de selectie van de staalname-intervals bedoeld. Deze visuele beoordeling / beschrijving wordt doorgaans uitgevoerd in het kader van geohydrologische karakterisatie van de bodem en/of analyse naar niet-vluchtige verbindingen.

Actieve geurwaarnemingen zijn niet toegelaten.

De waarnemingen en/of beschrijvingen worden onmiddellijk en ter plaatse geregistreerd op een boorverslag/-formulier (handmatig of digitaal) (zie §9.1.2 Gegevens betreffende de uitgevoerde boringen).

Indien gebruik gemaakt wordt van liners, kan de beschrijving eventueel ook in een (veld-, bodem- of analyse) laboratorium uitgevoerd worden.

7.2.2 UITVOERING (INDIEN GEEN LINERS GEBRUIKT WORDEN)

- Per staalnamepunt wordt de boring uitgelegd in de onmiddellijke omgeving van de boorlocatie of staalnamepunt.
- Het uitleggen gebeurt op een zuivere kunststof folie, in zuivere en droge kunststoffen gootjes of in een vlakke schaal. Bij het gebruik van kunststoffen gootjes of schalen moet erop toegezien worden dat deze steeds grondig gereinigd, met zuiver water nagespoeld en gedroogd worden alvorens ze opnieuw gebruikt worden.
- De boring wordt steeds in zijn geheel uitgelegd; dit kan ook in meerdere delen uitgevoerd worden.
- Er moet voldoende ruimtelijke spreiding zijn van verschillende horizonten of verontreinigingslagen. Uitgelegde delen van verschillende boringen respectievelijk lagen/horizonten mogen elkaar niet raken.
- Uitgelegde delen van het bodemprofiel mogen niet gekruist worden bij het uitleggen van dieper aangeboorde bodemlagen. Hierdoor wordt het mogelijk optreden van kruiscontaminatie vermeden.
- Plastiek folie mag niet worden herbruikt.

7.3 SELECTIE BODEMSTALEN I.F.V. STAALNAME INTERVAL / -DIEPTE

Een belangrijk criterium bij de selectie van stalen is de samenstelling en de gelaagdheid van de bodem alsook de verontreinigingstoestand ervan. Vanuit dat oogpunt dienen volgende richtlijnen aangehouden te worden bij de keuze van het (de) staalname-interval(len), waarbinnen bodemstalen geselecteerd moeten worden:

- Staalname-interval:
 - Per staal mag opgeboord materiaal worden verzameld over een diepte-interval van maximaal 50 cm.
 - Vermenging van verschillende, duidelijk te onderscheiden, grondsoorten of verschillende grondlagen is verboden.
 - Aanpassen in functie van veranderingen in lithologie / horizont.
 - Bij specifieke visuele en organoleptische kenmerken en/of op basis van resultaten van snelle screeningsmethode zoals bvb. de olie-op-water test kan het staalname-interval steeds aangepast worden.

- Verontreinigingslagen: indien deze voorkomen in het bodemprofiel, wordt per verontreinigde laag een bodemstaal samengesteld. Voor de selectie houdt men in eerste plaats rekening met de visuele passieve geurwaarnemingen en/of veldmetingen (PID-screening, olie-op-water test, kleurveranderingen,...). De vermoedelijke bron van de verwachte verontreiniging bepaalt mee de diepte van de verdachte bodemlaag. Kennis van de aard en de historie van de activiteiten is dan ook zeer belangrijk.
- Specifieke bodemonderzoeken: staalnamediepte of de selectie tot bodemstaal aanpassen aan de aard van het onderzoek. Bijvoorbeeld, bij het onderzoek naar atmosferische deposities wordt staalname van de bovenste 10 cm uitgevoerd.

In alle gevallen geldt dat de staalnamedieptes of –intervallen waaruit het laboratoriumstaal samengesteld werd, geregistreerd worden op het boorverslag/staalnameformulier (zie §9.1.2 Gegevens betreffende de uitgevoerde boringen).

7.4 AANTAL STALEN

- Het aantal boringen en/of aantal te analyseren stalen per boring is afhankelijk van het doel van het onderzoek en verschilt naargelang het om een oriënterend bodemonderzoek, een beschrijvend bodemonderzoek (met risico-analyse), een onderzoek ter controle van sanering of een ander soort onderzoek gaat. Bijgevolg wordt met betrekking tot het minimaal aantal te selecteren stalen in de eerste plaats verwezen naar de desbetreffende OVAM standaardprocedures voor bodemonderzoek en grondverzet.
- Van horizonten waarvan via visuele en passieve geurwaarnemingen verontreiniging vastgesteld wordt, moet er een representatief aantal stalen voor analyse genomen worden.

7.5 SAMENSTELLEN VAN BODEMSTALEN OP HET VELD

Het samenstellen van bodemstalen op het veld is enkel toegelaten voor de opvolging van niet-vluchtige componenten in het bodemonderzoek. Uitzondering op deze regel is deelstaalname op basis van dwarsdoorsnede van liners (zie §7.5.2.1) en bij gebruik van steekboorsetje al dan niet in combinatie met vials gevuld met methanol (§7.6 Staalname voor analyse op vluchtige verbindingen).

7.5.1 RANDVOORWAARDEN

Volgende randvoorwaarden gelden om de representativiteit van het bodemstaal te kunnen garanderen:

- Er wordt steeds eenzelfde hoeveelheid (uitgedrukt in volume of massa) opgeboord materiaal over de volledige lengte van het beoogde staalname-interval genomen.
- Het voorgaande impliceert dat alleen hoeveelheden opgeboord materiaal met een vergelijkbare diameter bij elkaar gevoegd mogen worden.
- Samenstellen bodemstalen bij staalname met liners:
De eenvoudigste manier voor het samenstellen van bodemstalen is het hele beoogde staalname-interval met liner via een dwarsdoorsnede uit de boring te snijden (zie §7.5.2.1).
- Een staalnamerecipiënt kan typisch 375 ml bodemmateriaal bevatten, maar grotere staalnamevolumes zijn toegelaten, en voor bepaalde analyses zelfs vereist (bijv. schudproef bodem: 2 liter; bepaling stenen, steenachtigen en bodemvreemde materialen: 10 liter).

7.5.2 DEELSTAALNAME LINERS

7.5.2.1 DWARSDOORSNEDE

Beschrijving en uitvoering

Uit de boorkern wordt het volledige beoogde staalname-interval geselecteerd. Zonder de liner te verwijderen wordt het volledige staalname-interval uit de boorkern gesneden via 2 dwarsdoorsnedes. De 2 buitenzijden worden afgesloten met passende eindafsluiters. De afgesloten liner met boormateriaal wordt aan het analyselaboratorium bezorgd; verdere homogenisatie en deelstaalname wordt door het laboratorium uitgevoerd.

Toepassingsgebied

Deze methode van deelstaalname is enkel toepasbaar indien boortechnieken met gebruik van liners werden toegepast. De staalnemer moet wel beschikken over de gepaste afsluitdoppen voor het afsluiten van het bodemstaal en de bodemsaneringsdeskundige of staalnemer dienen vooraf afspraken te maken met het analyselaboratorium in verband met de afwijkende aanlevering van de bodemstalen.

Aangezien de liner (of een deel ervan) ongeopend aan het analyselaboratorium wordt bezorgd, moeten eveneens de nodige maatregelen of afspraken getroffen worden voor de boorbeschrijving (extra staalname voor boorbeschrijving, of openen liner in aanwezigheid van de staalnemer/bodemsaneringsdeskundige zodat de boorbeschrijving alsnog uitgevoerd wordt).

Deze methode kan eveneens toegepast worden bij staalname voor analyse op vluchtige paramaters.

7.5.2.2 DOORSNEDE VAN HET VOLLEDIGE STAALNAME-INTERVAL IN LENGTERICHTING

Beschrijving en uitvoering

Bij gebruik van bijvoorbeeld liners of bij zeer consistente stalen kan een representatieve deelstaalname uitgevoerd worden door met een mes over de hele lengte van de boorkern een insnijding in de lengterichting van de boorkern te maken. Deelstaalname dient te gebeuren volgens de richtlijnen opgenomen in paragraaf 7.

Toepassingsgebied

Deze methode voor deelstaalname is toepasbaar op alle consistente, klei en/of leemachtige bodem. Een brede spatel of truweel kan hierbij helpen. Bij zandachtige of minder consistente gronden kan het overbrengen van de afsnijding in de staalnamereciënt moeilijker verlopen.

7.5.3 NIET-NATUURLIJKE STENEN, STEENACHTIGEN EN BODEMvreemde MATERIALEN

- Indien niet-natuurlijke stenen, steenachtigen en/of bodemvreemde materialen zoals bijvoorbeeld steenslag, betonpuin, plastic, behandeld hout in het opgeboorde materiaal aanwezig zijn wordt, voor analyse op niet-vluchtige parameters, aanbevolen om deze materialen indien mogelijk reeds op het veld uit het bodemstaal te verwijderen.
- De aanwezigheid niet-natuurlijke stenen, steenachtigen en bodemvreemde materialen moet steeds op het veld worden geregistreerd en moet opgenomen worden in het boorverslag.
- Indien het gehalte aan niet-natuurlijke stenen, steenachtigen en bodemvreemde materialen en/of hoeveelheid puin in het opgeboorde materiaal / staal moet worden bepaald (zie procedure CMA/2/II/A.11 – Stenen en bodemvreemde materialen in bodem), moet een voldoende groot staal (10 liter) aan het labo worden aangeboden (zie CMA/1/B).

7.5.4 GEBRUIK VAN RECIPIËNTEN

- Met betrekking tot de staalhoeveelheden en conservering wordt verwezen naar de CMA procedure "CMA/1/B". In geval van twijfel vraagt de bodemsaneringsdeskundige advies hieromtrent bij het door de OVAM erkend laboratorium waar de analyses zullen worden uitgevoerd.
- Het gebruik van grotere recipiënten (dan vermeld in CMA/1/B) is steeds toegelaten.
- Liners of steekbussen kunnen ook gebruikt worden om bodemstalen te transporteren. In dat geval moet de inhoud van de liner of steekbus niet meer overgebracht worden in een afzonderlijke recipiënt. De liners en steekbussen moeten in dat geval wel luchtdicht afgesloten kunnen worden en gekoeld bewaard worden. De tijdspanne tussen staalname en analyse moet zo klein mogelijk worden gehouden en is functie van de conserveringstermijn van de beoogde analyseparameters.
- De recipiënten, steekbussen en liners moeten chemisch inert zijn ten opzichte van de te analyseren parameters.
- De recipiënten waarin de stalen worden bewaard, moeten zuiver en ongebruikt zijn. Daar het mogelijk is dat er in een verder stadium van het onderzoek bijkomende analyses gewenst zijn, is het aangewezen om de stalen die niet voor analyse werden geselecteerd, gedurende een bepaalde periode conform de procedure CMA/1/B te bewaren;
- De recipiënten en steekbussen moeten volledig met grond gevuld worden (geen headspace).
- De recipiënten of steekbussen of liners moeten onmiddellijk van een (unieke) identificatie (datum staalname, projectnummer, boornummer, staalname-interval, ...) voorzien worden.
- De gebruikte etiketten en inkt moeten waterbestendig zijn (bijv. bij condensvocht bij koeling). De etiketten moeten stevig aangebracht worden op de recipiënten zodat onderlinge verwisseling of verlies niet mogelijk is. Voorgeprinte labels en/of barcodes vergemakkelijken de etikettering.

7.6 STAALNAME VOOR ANALYSE OP VLUCHTIGE VERBINDINGEN

Onder vluchtige verbindingen worden deze componenten verstaan die opgenomen zijn in het toepassingsgebied van de procedure CMA/3/E ('Oplosmiddelen specifiek').

Omwille van de vluchtigheid van VOC's moeten tijdens de staalname volgende elementen in acht - worden genomen:

- Voor analyse naar vluchtige verbindingen neemt men representatieve stalen waarbij vervluchtiging wordt vermeden (steekbussen, liners...). Staalnamelocaties moeten evenredig verdeeld zijn over het mogelijk verontreinigde traject. De toegelaten boor-en staalnametechnieken zijn vermeld in Tabel 1.
- De bekomen stalen (steekbussen en liners) moeten op het terrein onmiddellijk worden afgesloten. Deze stalen mogen bijgevolg niet worden uitgelegd op kunststofgootjes / -folies. Visuele beoordeling van de uitgevoerde boring is enkel – indien nog mogelijk – toegelaten nadat de deelstaalname voor VOC analyse werd uitgevoerd. De stalen (steekbussen en liners) worden luchtdicht verpakt en onmiddellijk koel bewaard.
- Deelstaalname mag enkel in het labo uitgevoerd worden. Uitzondering hierop is de toepassing van een steekboorsetje in combinatie met vials gevuld met methanol.
- Toepassing van de edelmanboor voor staalname in functie van analyse naar vluchtige verbindingen is enkel toegelaten in cohesieve bodems (zéker niet in zandhoudende bodems noch in slib). Bij gebruik van de edelmanboor wordt onmiddellijk na de staalname een deelstaal genomen:
 - Ofwel in een ministeekbus. De ministeekbus wordt volledig gevuld, luchtdicht afgesloten en koel bewaard.

- Ofwel wordt een deelstaal gesuspenderd in methanol.
- Het gebruik van snelle screeningsmethoden (PID-metingen, sudanrood) die kunnen worden gebruikt voor selectie van het staalname interval bij vluchtige verbindingen wordt aanbevolen. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de sudanroodtest enkel is toegestaan indien er sterke vermoedens zijn van de aanwezigheid van VOCI puur product. Omwille van de toxische eigenschappen van sudanrood en de kans op windverstuiving en vervolgens inademing, wordt aanbevolen om deze test enkel in het labo uit te voeren.
- Het gebruik van steekbussen met de Folie Sampler is niet toegestaan voor staalnames in het kader van de analyse op vluchtige stoffen.

7.7 RICHTLIJNEN PFAS-STALNAMES

Wanneer staalnames gebeuren in het kader van PFAS-analyses, moet rekening worden gehouden met volgende richtlijnen:

- In de mate van het mogelijke moet nagegaan worden (bij de leverancier / aan de hand van analyses) of het materiaal gebruikt bij staalnames voor analyse op PFAS, PFAS kan bevatten. Een overzicht van mogelijke PFAS-houdende elementen wordt in de checklist, opgenomen in de OVAM-richtlijn PFAS, weergegeven.
- Elk rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden, dit houdt ook rechtsreeks contact met de handschoenen in. Het is bijgevolg noodzakelijk om een gereinigd hulpmiddel te gebruiken om het staal te nemen.
- Reinigen van materiaal:
 - Enkel met water van drinkwaterkwaliteit;
 - Bij de toepassing van reinigingsmiddel mag enkel gebruik gemaakt worden van PFAS-vrije detergents en moet grondig worden nagespoeld. Het gebruik van Deconex is niet toegestaan;
- Voor wat het gebruik van werkwater betreft gelden de richtlijnen weergegeven in §6.5.
- Het gebruik van koelelementen wordt toegestaan onder de volgende voorwaarden:
 - de koelelementen vertonen geen lekken;
 - alleen harde koelelementen worden toegestaan, de flexibele koelelementen niet omdat ze een grotere kans op scheuren hebben.
- Er wordt geen beperking opgelegd in te dragen regen-, veiligheids- en andere kledij indien aan volgende voorwaarden wordt voldaan:
 - Rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden;
 - Afloop van hemelwater via de kledij in het staal moet worden vermeden;
 - Kledij aangewend bij staalname mag niet worden gewassen met wasverzachter.
- Bij het uitleggen van bodemstalen en/of waterbodems is het gebruik van HDPE kunststof gootjes of kunststof folie alleen toegestaan wanneer deze niet worden beschadigd bij het vullen van de recipiënten. Indien dit niet kan worden gegarandeerd, moeten bodemstalen worden uitgelegd op zuivere, onbehandelde jute (zakken).
- Richtlijnen met betrekking tot conservering en recipiënten zijn opgenomen in de procedure CMA/1/B.

7.8 MENGSTALEN

7.8.1 ALGEMEEN

- Een mengstaal is een samengesteld staal dat wordt verkregen door (deel)stalen, die op twee of meer verschillende locaties zijn genomen, te mengen.
- Deelstalen met een waarneembaar verschillende verontreinigingsgraad worden nooit met elkaar vermengd tot een mengstaal.
- De deelstalen voor het samenstellen van het mengstaal voor de analyse van een onderscheiden bodemlaag worden zodanig genomen dat het mengstaal representatief is voor het respectievelijke deel van de bodemlaag / hoop uitgegraven bodemmateri len (i.e. in het kader van grondverzet).
- Binnen bepaalde voorwaarden, nader besproken in §7.8.2 (Mengstaal in het kader van bodemonderzoek) en §7.8.3 (mengstalen in het kader van grondverzet) is het mogelijk dat stalen ter plaatse samengesteld worden tot een mengstaal. Het kan hierbij gaan om het samenvoegen van staalname-intervallen binnen      boring en/of van meerdere boringen. In beide gevallen gelden dezelfde regels inzake deelstaalname (§0) als voor het samenstellen en behandelen van een staal genomen uit      traject van 50 cm, zoals besproken in §7.5 (Samenstellen van bodemstalen op het veld).
- In de rapportage van het uitgevoerde veldwerk moeten per mengstaal volgende elementen worden weergegeven:
 -   de deelstalen waaruit ze werden samengesteld;
 -   de boringen / hopen bodemmateri len waaruit de deelstalen afkomstig zijn;
 -   de diepte waarop de deelstalen werden genomen;
 -   de boor- en staalnametechniek waarmee ze werden genomen.
- Mengstalen samenstellen voor analyse op vluchtige componenten is niet toegestaan.
- **Indien staalreductie van een mengstaal nodig is op het terrein, moet dat gebeuren volgens de geldende afspraken in CMA/1/A.8 §5.3 "Samenstellen van mengstalen en staalreductie".**
- **Indien analyses op PFAS worden uitgevoerd op de mengstalen, moeten de richtlijnen uit §7.7 worden gevolgd.**

7.8.2 MENGSTAAL IN HET KADER VAN BODEMONDERZOEK

- Het samenstellen van mengstalen afkomstig van      boring is enkel toegelaten indien de lithologische en de zintuiglijke kenmerken gelijk zijn. Maximum drie stalen gelijkmatig genomen over een traject van maximaal 50 cm (dus een totale lengte van 1,5 m profiel) mogen gemengd worden.
- Het samenstellen van mengstalen afkomstig van meerdere boringen is enkel toegelaten voor niet-verdachte stalen; maximum drie stalen (genomen over een traject van 50 cm) en afkomstig van eenzelfde horizont mogen gemengd worden.

7.8.3 IN HET KADER VAN GRONDVERZET

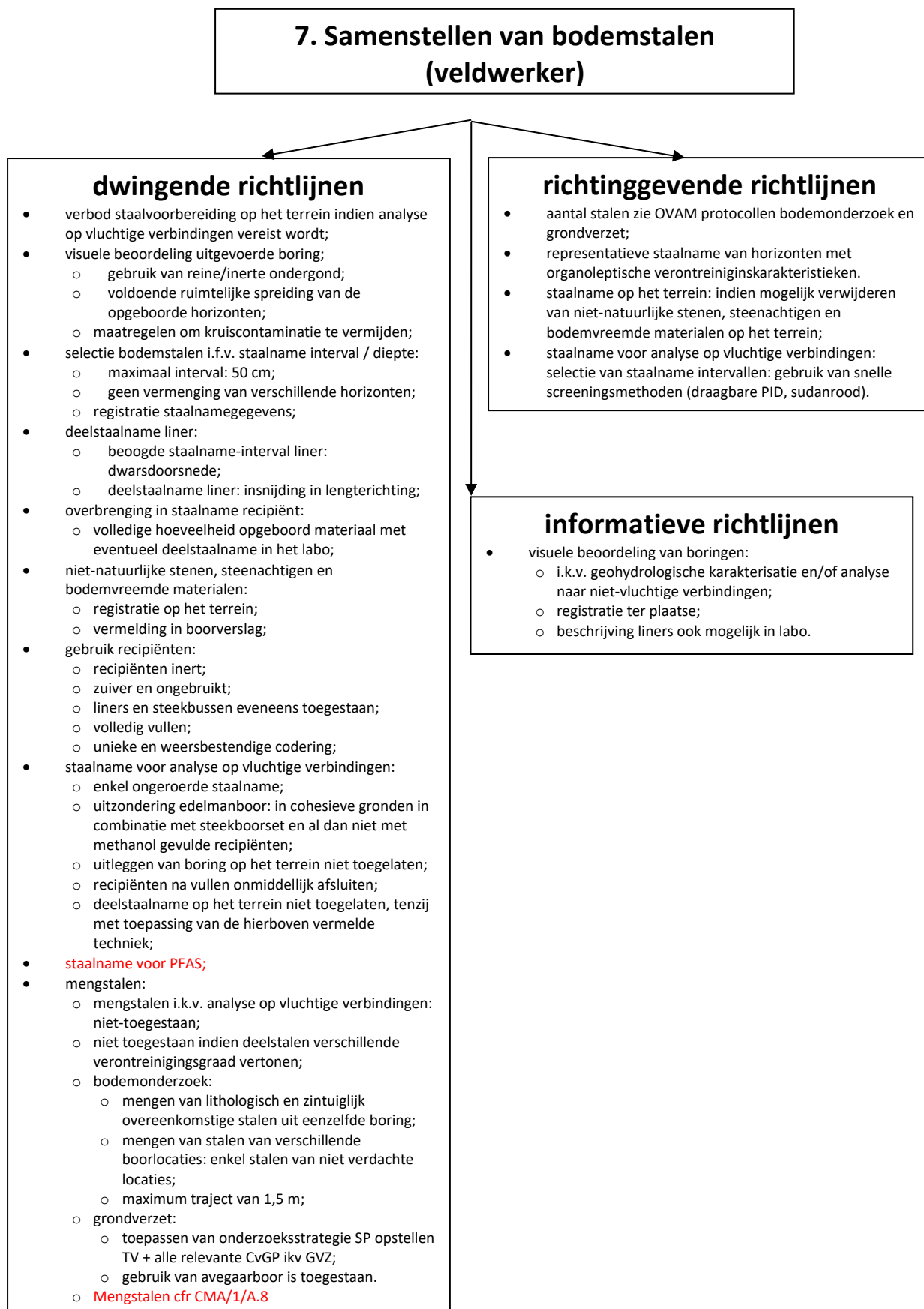
Voor het samenstellen van mengstalen in het kader van grondverzet moet de onderzoeksstrategie, aangegeven in de standaardprocedure voor opstellen van een technisch verslag worden gevolgd.

In het kader van een technisch verslag worden mengstalen samengesteld per bodemlaag / per hoop bodemmateri len. Gezien de doelstelling van dit type bodemonderzoek kan het gebruik van de avegaartechniek toegestaan worden. Er moet evenwel steeds op toegezien worden dat:

- er met een lage, constante rotatiesnelheid geboord wordt;
- de avegaren op regelmatige dieptes teruggetrokken worden (richtinggevend 1,5 m boordiepte);

- de buitenrand van de aangeboorde bodemlaag wordt verwijderd alvorens boorbeschrijving en deelstaalname uit te voeren;
- rechtstreekse staalname vanaf de avegaar is toegestaan indien staalname van de kern op een representatieve wijze wordt uitgevoerd (verwijderen van opgeboorde grond daar waar contact met boorgatwand heeft plaatsgevonden);
- de in het aangeboorde deel van het bodemprofiel aanwezige scheidingsvlakken mogen niet worden meegenomen in de staalvoorbehandeling op terrein (traject van 5cm → 2,5 cm boven/onder scheidingsvlak).

7.9 SCHEMATISCH OVERZICHT



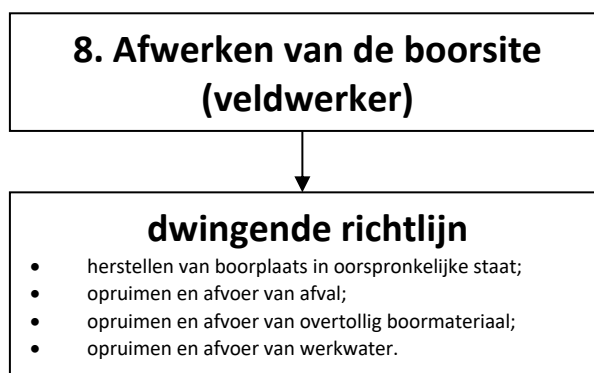
8 AFWERKING VAN DE BOORSITE NA UITVOERING VAN DE BORING

Zowel tijdens als na de boorwerkzaamheden moet voldoende aandacht worden besteed aan de staat van het terrein. De afwerking moet op een dusdanige manier gebeuren dat de afgewerkte boring / peilbuis geen hinder vormt voor de activiteiten op het terrein. Steeds wordt het terrein in een ordelijke staat achtergelaten.

Volgende maatregelen moeten genomen worden:

- tijdens de uitvoering van boringen vermijdt men zoveel mogelijk verstoring van het terrein;
- in elk geval worden de nodige veiligheidsmaatregelen voorzien (bijvoorbeeld het afbakenen van werkzone met een veiligheidslint). Deze maatregelen kunnen van persoonlijke dan wel van collectieve aard zijn;
- na het uitvoeren van de boringen, wordt de boorplaats terug in haar oorspronkelijke staat gebracht;
- afval wordt opgeruimd en afgevoerd;
- bij sterke verontreiniging en de aanwezigheid van puur product moet de overtollige grond en het gebruikte werk- / spoelwater worden afgevoerd. Hierbij moet men er rekening mee houden dat deze materie polluenten kan bevatten. De eindbestemming moet gekend zijn en conform zijn met de geldende wetgeving;
- na het beëindigen van de dagtaak of omwille van onvoorziene omstandigheden moeten onvolledig afgewerkte boringen worden gemarkeerd en afgesloten totdat de boring kan worden hervat.

Schematisch overzicht



9 RAPPORTERING

9.1 BOORVERSLAG

De gegevens verzameld tijdens het veldwerk maken een belangrijk deel uit van de resultaten van het bodemonderzoek. Onjuiste of onvolledige gegevens over de uitgevoerde boringen kunnen een belangrijke storende factor vormen bij de interpretatie van de onderzoeksresultaten. Daarom is het belangrijk dat de bodemsaneringsdeskundige het veldwerk nauwkeurig opvolgt en dat de boorder een zo volledig mogelijk dossier van de boorcampagne opmaakt, dat mee in het boorverslag wordt opgenomen. De gegevens die door de boormeester (i.e. de verantwoordelijke voor de technische uitvoering van boringen, plaatsing van peilbuizen en staalname) minimaal in het boorverslag moeten worden opgenomen, worden hieronder overlopen. Een aantal van deze gegevens moeten eveneens aan de grafische beschrijving (§9.2 Grafische boorbeschrijving) worden toegevoegd.

9.1.1 ALGEMENE GEGEVENS

- uitvoerder van de boring;
- locatie, naam (code + manier van identificatie) en uitvoeringsdatum van de boring;
- schets van het terrein met aanduiding van de verschillende boringen;
- gegevens locatiebepaling van de boringen en peilbuizen. Deze gegevens worden verzameld door middel van een GPS-toestel met correctie, laser, of door inmeting ten opzichte van een of meerdere vaste referentiepunten door middel van een meetwiel of lintmeter.

9.1.2 GEGEVENS BETREFFENDE DE UITGEVOERDE BORINGEN

- boormethode (manueel / machinaal + aangewende techniek);
- diepte van de boringen;
- boordiameter (verplicht bij peilbuisplaatsing);
- hoeveelheid gebruikt en afgepompt werkwater (verplicht bij peilbuisplaatsing). Indien de verwijdering van het gebruikte werkwater niet onmiddellijk na plaatsing gebeurt, moet het boorverslag na de effectieve verwijdering worden aangevuld (met vermelding datum van verwijdering);
- lithologische beschrijving (hoofdbestanddeel, nevenbestanddelen, kleur);
- **Beschrijving** van puin, niet-natuurlijke stenen, steenachtigen en andere bodemvreemde materialen;
- een indicatie van het vochtgehalte van de bodem (droog, vochtig, verzadigd);
- aanduiding van het diepte-interval en de nummering van de verschillende stalen;
- zintuiglijke waarnemingen, inclusief de vastgestelde diepte: aard, kleur, geur;
- grondwaterstand tijdens de boring én na plaatsing van de peilbuis (na stabilisatie van de watertafel);
- aard van de stalen (geroerd, ongeroerd; gebruik liners / steekbussen);
- type recipiënt en/of gebruik liner / steekbus;
- gegevens indien staalname van mengstaal:
 - per mengstaal aangeven uit welke deelstalen ze werden samengesteld;
 - de boringen / hopen bodemmateriële waaruit de deelstalen afkomstig zijn
 - de diepte waarop ze werden genomen;
- diepte en omschrijving van eventuele metingen (vb. boorgatmetingen, PID-metingen; olie-op-watertest);
- wijze waarop de boring werd afgewerkt (opvulling boorgat, eventuele herstelling van het maaiveld);

- de wijze waarop verontreinigde grond werd verwerkt;
- melding van alle afwijkingen ten opzichte van de richtlijnen opgenomen in het CMA en motivatie.

9.1.3 PEILBUISGEGEVENS

- gegevens betreffende de nivellering (topografische opmeting) van de peilbuizen (en eventueel de boringen). Hierbij zijn volgende gegevens van belang:
 - referentievlak (met coördinaten) waarbinnen de metingen uitgevoerd werden, i.e. vast referentiepunt (dorpel deur, riooldeksel, etc ...) waarnaar alle opmetingen zullen teruggebracht worden;
 - weergave van het referentiepunt op het plan van de onderzoekslocatie met aanduiding van de uitgevoerde boringen / peilbuizen;
 - maaiveld peilbuis / boring;
 - top van de peilbuis;
- diepte en lengte van de filter;
- voorkomen van artesische lagen en eventuele maatregelen bij overloop;
- eventueel waterverlies en maatregelen die hiertoe worden genomen;
- bijzondere waarnemingen inzake hydrogeologie;
- de aard van de afwerking (vloeiستofdicht of niet, beschermkap,);
- (in uitzonderlijke gevallen) bij gebruik van spoel- / werkwater:
 - een indicatie van de hoeveelheid gebruikt spoel- / werkwater;
 - de wijze waarop het spoel- / werkwater werd verwerkt.

9.1.4 MELDINGSPLICHT

Bij Koninklijk Besluit (28/11/1939) geldt er voor boringen vanaf 30 m diepte een meldingsplicht betreffende het ter beschikking stellen van de verzamelde gegevens. De geologische informatie en de peilbuisgegevens moeten in dat geval aan de Belgische Geologische Dienst (BGD, Jennerstraat 13, 1040 Brussel) overgemaakt te worden.

9.2 GRAFISCHE BOORBESCHRIJVING

Tijdens de uitvoering van boringen en de plaatsing van peilbuizen (zie procedure CMA/1/A.2) worden zowel gegevens over de bodemopbouw als organoleptische en lithologische kenmerken verzameld. Aan de hand van de verzamelde gegevens wordt er steeds een continue en gedetailleerde grafische log opgemaakt met lithologische symbolen evenals een overzichtelijke en gedetailleerde beschrijving van de bodemopbouw. De opmaak van de grafische log evenals de gedetailleerde boorbeschrijving moeten digitaal worden aangeleverd. De grafische log en de boorbeschrijving moeten in het verslag van het bodemonderzoek worden opgenomen.

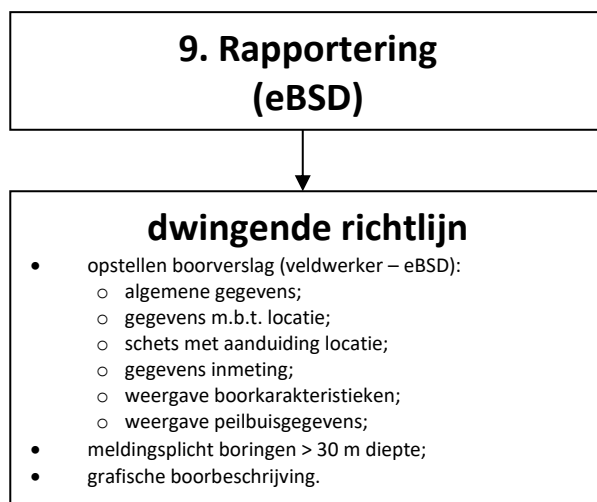
Op de grafische log/boorbeschrijving worden ten minste de volgende gegevens weergegeven:

- nummer of code van de boring/peilbuis;
- gebruikte boortechniek (manueel / machinaal + aangewende techniek inclusief diameter type);
- de diepte van de boring;
- aanduiding van de grondwaterstand:
 - tijdens het boren;
 - indien plaatsing van peilbuis: na stabilisatie van de grondwaterstand;
- peilbuisconstructie (grafisch schema met accurate weergave van de filtergrindomstorting en kleistoppen);

- wijze van afwerking ter hoogte van het maaiveld (bovengronds / ondergrondse, vloeistofdicht, beschermkap);
- lithologie (zowel beschrijvend als grafisch): hoofdbestanddelen, nevenbestanddelen, kleur;
- diepte van de grensvlakken;
- zintuiglijke waarnemingen (+ diepte);
- gebruikte staalnametechniek (geroerd versus ongeroerd);
- diepte waarop stalen werden genomen.

Een geologische interpretatie en een overzicht van de geselecteerde stalen voor analyse worden steeds in het rapport van het bodemonderzoek opgegeven.

9.3 SCHEMATISCH OVERZICHT



Grondwater

INHOUD

1	Inleiding	4
2	Plaatsing van boringen	4
3	Installatie van peilbuizen	5
3.1	<i>Algemeen</i>	5
3.2	<i>De snijdende peilbuis</i>	6
3.3	<i>De niet-snijdende peilbuis ("volledig verzadigde" filter)</i>	6
3.4	<i>Minimumvereisten bij het plaatsen van peilbuizen</i>	8
3.4.1	Peilbuiskarakteristieken	8
3.4.2	Vermijden van kruiscontaminatie	9
3.4.3	Filterkarakteristieken	9
3.4.4	Afwerking peilbuis	11
3.4.5	Plaatsen bentonietstop (Figuren 1 - 3)	12
3.4.6	Bepaling dieptes filtergrind en bentonietstoppen	12
3.4.7	Geneste peilbuizen	13
3.4.8	Peilbuisontwikkeling	13
3.4.9	Schoonsoelen na plaatsing peilbuis	13
3.5	<i>Tijdelijke peilbuizen</i>	14
3.6	<i>Multi-level wells (MLW)</i>	14
3.7	<i>Schematisch overzicht</i>	15
4	Afwerking van de boring / peilbuis	15
5	Factoren die de peilputwaterkwaliteit beïnvloeden	16
5.1	<i>Locatiespecifieke factoren</i>	16
5.2	<i>Geohydrologische factoren</i>	16
5.3	<i>Invloed van opgeloste gassen</i>	17
5.4	<i>Invloed van oxido-reductie en precipitatie reacties</i>	17
5.5	<i>Schematisch overzicht</i>	18
6	Staalnameapparatuur	18
6.1	<i>Algemeen</i>	18
6.2	<i>Pompapparatuur</i>	19
6.2.1	Waterstaalnametechnieken door opzuigen van water	19
6.2.2	Waterstaalnamestechnieken door opdrukken van water	20
6.2.3	Andere methoden	21
6.3	<i>Schematisch overzicht</i>	21
7	Richtlijnen bij staalname van grondwater	22
7.1	<i>Algemeen</i>	22
7.2	<i>Staalname uit bestaande peilbuizen</i>	22

7.3	<i>Opmeten van grondwaterstanden en peilbuis karakteristieken</i>	23
7.3.1	Algemeen	23
7.3.2	Opmeten grondwaterstand	24
7.4	<i>Keuze van de staalname apparatuur</i>	24
7.5	<i>Voorpompen van peilbuizen door micropurging.</i>	25
7.6	<i>Verwijdering van opgepompt grondwater</i>	27
7.6.1	Algemeen	27
7.6.2	Lozing in riool of op onverhard terrein	27
7.6.3	Lozing in oppervlaktewater	27
7.6.4	Lozing in waterzuiveringsinstallatie (WZI)	27
7.6.5	Afvoer in vaten voor verwerking volgens de gangbare regelgeving	27
7.7	<i>Metingen tijdens het voorpompen</i>	28
7.8	<i>Procedure voor filtratie grondwaterstalen</i>	30
7.9	<i>Peilbuizen met een “slechte” toestroming aan grondwater</i>	30
7.10	<i>Periode tussen peilbuis plaatsing en staalname</i>	31
7.11	<i>Staalname grondwater</i>	32
7.11.1	Algemene richtlijnen	32
7.11.2	Recipiënten	32
7.11.3	Grondwaterstaalname door micropurging (low flow staalname)	32
7.11.4	Staalname van grondwater verontreinigd met vluchtige verbindingen – zware metalen	33
7.11.5	Richtlijnen PFAS-staalnames	34
7.12	<i>Samenvatting criteria Low flow Staalname</i>	35
7.13	<i>Schematisch overzicht</i>	36
8	Opmeten van drijfslagen en zinklagen	36
8.1	<i>Drijfslagen</i>	36
8.2	<i>Definities</i>	36
8.3	<i>Puur product versus drijfslag</i>	37
8.3.1	Opmeting van drijfslagen	38
8.3.2	Zinklagen	39
8.3.3	Staalname puur product	39
8.4	<i>Schematisch overzicht</i>	40
9	Rapportage	40
9.1	<i>Schematisch overzicht</i>	42
10	Opvulling van definitief buiten gebruik gestelde peilbuizen	42

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt de procedure CMA/1/A.2 van december 2018.

Het grondwateronderzoek is een buitengewoon belangrijk element binnen het bodemonderzoek. Dit onderzoek zal toelaten om na te gaan of een aanwezige bodemverontreiniging zich bevindt tot in de verzadigde zone en daar verspreidt. Om een dergelijk onderzoek te kunnen uitvoeren is staalname van grondwater nodig. Dit moet gebeuren uit putten waarin zich grondwater bevindt of op plaatsen waar er grondwater aan de oppervlakte komt (bronnen). Het gebruik van peilbuizen heeft het mogelijk gemaakt om op willekeurig gekozen locaties grondwateronderzoek uit te voeren. Het belang van een correcte staalname van grondwater kan niet genoeg benadrukt worden. In tegenstelling tot oppervlaktewater- en drinkwaterstaalname (respectievelijk CMA procedures CMA/1/A.11 & CMA/1/A.10) waar de staalname op een relatief eenvoudige wijze kan gebeuren is dit voor het grondwater meestal niet mogelijk.

Eerst en vooral moet de juiste plaats (bodemiaag) geselecteerd worden en moet de plaatsing van de filter waaruit de staalname zal gebeuren zo nauwkeurig mogelijk gebeuren. Om de representativiteit van het waterstaal op de gekozen plaats te waarborgen en om wijzigingen in concentraties of contaminaties van het genomen staal tijdens de staalname te voorkomen moeten speciale voorzorgen worden genomen. Deze voorzorgen worden besproken in het voorliggende document.

De correcte uitvoering van de plaatsing van peilbuizen hangt eveneens af van de keuze van de juiste boormethode (techniek + diameter én de wijze waarop de geselecteerde boortechniek wordt toegepast). In de volgende hoofdstukken wordt een overzicht gegeven van:

- de factoren die de peilbuiswaterkwaliteit beïnvloeden;
- staalnameapparatuur die bij de staalname van grondwater kan gehanteerd worden;
- richtlijnen bij staalname en de wijze waarop een staal van puur product moet genomen worden;
- richtlijnen met betrekking tot de verwijdering van opgepompt grondwater.

De richtlijnen opgenomen in de CMA procedure 1/A.2 sluit de toepassing van alternatieve onderzoekstechnieken niet uit (zie standaardprocedure beschrijvend bodemonderzoek). Toepassing van alternatieve technieken (i.e. metingen en toepassingen die verschillend zijn van het plaatsen van peilbuizen en het nemen van monsters voor analyse) mag het klassieke onderzoek echter niet vervangen en dient bijgevolg steeds gecombineerd te worden met de plaatsing van boringen/peilbuizen en bodem-/grondwaterstaalname. De bodemsaneringsdeskundige dient de noodzaak voor de toepassing van alternatieve technieken op voldoende wijze te onderbouwen en kan enkel technieken aanwenden die al op voldoende wijze werden uitgetest of die hun nut al bewezen hebben (zie ook standaardprocedure BBO).

2 PLAATSING VAN BORINGEN

Met betrekking tot de uitvoering van boringen, voorafgaand aan de plaatsing van peilbuizen (richtlijnen betreffende de uitvoering van boringen, wijze waarop het boorprogramma moet worden vastgelegd, overzicht van de beschikbare boortechnieken, richtlijnen met betrekking tot de technische uitvoering van boringen en wijze van rapportage), wordt verwezen naar de voorschriften opgenomen in de procedure CMA/1/A.1 (Vaste deel van de aarde).

3 INSTALLATIE VAN PEILBUIZEN

3.1 ALGEMEEN

Peilbuizen bestaan uit een kunststof of INOX buis waarvan – meestal - het onderste gedeelte geperforeerd is. Dit gedeelte, de filter, laat toe dat grondwater in de buis kan instromen. Het niet geperforeerde gedeelte van de peilbuis wordt omschreven als blinde buis of stijgbuis.

Er kan onderscheid gemaakt worden tussen een definitieve en een tijdelijke peilbuis:

- Een definitieve peilbuis kan omschreven worden als een peilbuis die geplaatst wordt met als doel langdurige monitoring mogelijk te maken en dit over langere periodes (tot meerdere jaren).
- Een tijdelijke peilbuis is een peilbuis die slechts voor een beperkte tijd op het terrein aanwezig is, meestal slechts enkele uren. Bij de plaatsing van dergelijke peilbuizen worden roestvrijstalen filters gebruikt die mechanisch ingebracht worden. Deze filters vormen een onderdeel van het boorgereedschap.

De wijze waarop een peilbuis geplaatst wordt, kan de resultaten van het grondwateronderzoek in belangrijke mate beïnvloeden. Vooral de diepte en de lengte van de filter zijn erg belangrijk en moeten steeds in relatie staan met de doelstellingen van het onderzoek, de lithologische opbouw van de ondergrond en de aard en de verwachte verspreiding van de verontreiniging, zowel in horizontale als in verticale richting.

Elementen die de resultaten van grondwateronderzoek in belangrijke mate kunnen beïnvloeden zijn o.a.:

- de staalname zelf;
- nalevering van verontreinigende stoffen die door versmering tijdens uitvoering van de boring langsheen de boorgatwand verspreid worden;
- permeatie van verontreinigende stoffen doorheen het peilbuismateriaal;
- lekkage bij onzorgvuldig plaatsen en aanbrengen van bentonietstoppen (bij plaatsing van enkelvoudige maar zeker bij geneste peilbuizen / multilevel wells) waardoor kortsluitstromen kunnen ontstaan (lekkage via boorgat, via filterstelling of stijgbuis, preferentiële onttrekking aan permeabele lagen, ...).

Om dit zoveel mogelijk te voorkomen moet bij de plaatsing van peilbuizen terdege rekening gehouden worden met:

- de geohydrologische randvoorwaarden / bodemopbouw ter hoogte van de onderzoekslocatie;
- de aanwezigheid van ondoorlatende en minder doorlatende lagen die terug afgedicht moeten worden. Hierbij is kennis van de exacte diepte van essentieel belang;
- de wijze van uitvoering van de boring (boren, roteren, wegdrukken, vibreren);
- de technische afwerking van de peilbuis: koppelingen, zand/slibvang, afwerking ter hoogte van het maaiveld en ter hoogte van afsluitende en/of minder doorlatende lagen;
- het peilbuismateriaal dat gebruikt wordt (te evalueren in functie van de heersende bodemcondities en de aanwezigheid van of de te verwachten verontreiniging(en));
- het niet of onvoldoende verwijderen van het werkwater gebruikt bij de plaatsing van een peilbuis;
- de wijze waarop de peilbuis na plaatsing schoon gepompt wordt.

De optimale diepte van de filter is sterk afhankelijk van de omstandigheden van het project. Er wordt onderscheid gemaakt tussen:

- de snijdende peilbuis, waarbij de filter van de peilbuis de grondwatertafel snijdt;
- de niet-snijdende peilbuis, waarbij de filter volledig in het verzadigde gedeelte van de watervoerende laag gelegen is.

3.2 DE SNIJDENDE PEILBUIS

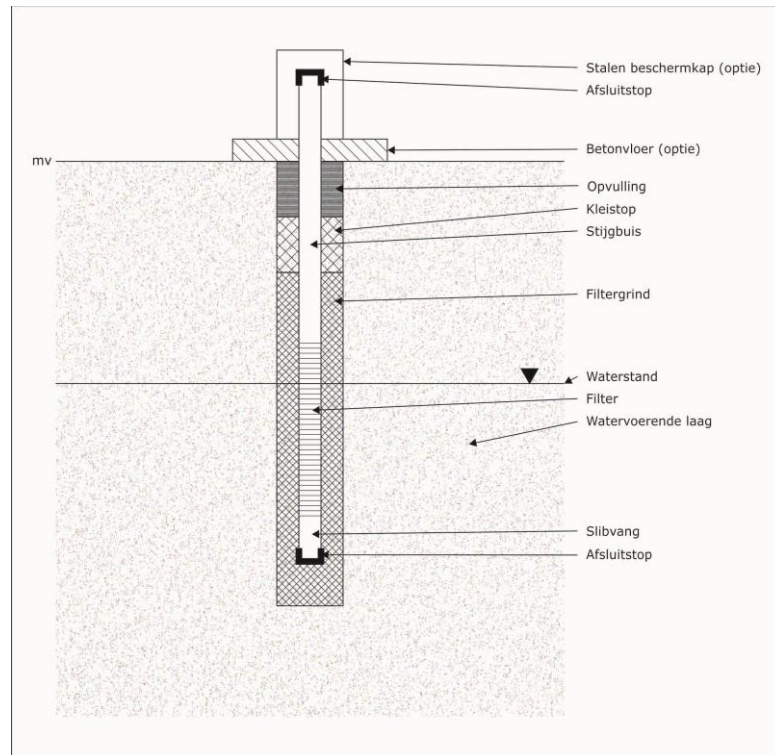
Voor de detectie van een mogelijke drijfslag /puur product, moet de filter altijd snijdend met de grondwatertafel worden geplaatst (figuur 1). Voor deze peilbuizen moet er bij de filterplaatsing specifiek rekening gehouden worden met de waarnemingen van de veldtesten tijdens de uitvoering van de boringen, met de lokale geologische opbouw en met de natuurlijke schommeling van de grondwatertafel. In de filter moet steeds een waterkolom aanwezig zijn die minstens 50 % van de filterlengte bedraagt en dit ook bij de laagste grondwaterstand. Bij hoge grondwaterstand moet er ook minimaal 10 % van de filter “vrij” blijven anders is het niet mogelijk om tijdens periodes van hoge grondwaterstand drijfslagmetingen uit te voeren.

Bij het invoegen treden van deze CMA-procedure zijn snijdende peilbuizen alleen nog toegelaten voor de detectie van drijfslagen. Voor de staalname voor chemische analyses, zijn geen snijdende peilbuizen toegelaten. Bij afwijkingen zal de deskundige altijd een grondige reden moeten opgeven betreffende een andere peilbuisopbouw. Snijdende peilbuizen die geplaatst werden vóór 18/01/2012, kunnen wel nog aangewend worden voor grondwaterstaalname / analyse, op voorwaarde dat de toestroming van grondwater in overeenstemming is met de lokale bodemopbouw. Tevens moet rekening gehouden worden met de richtlijnen opgenomen onder §7.

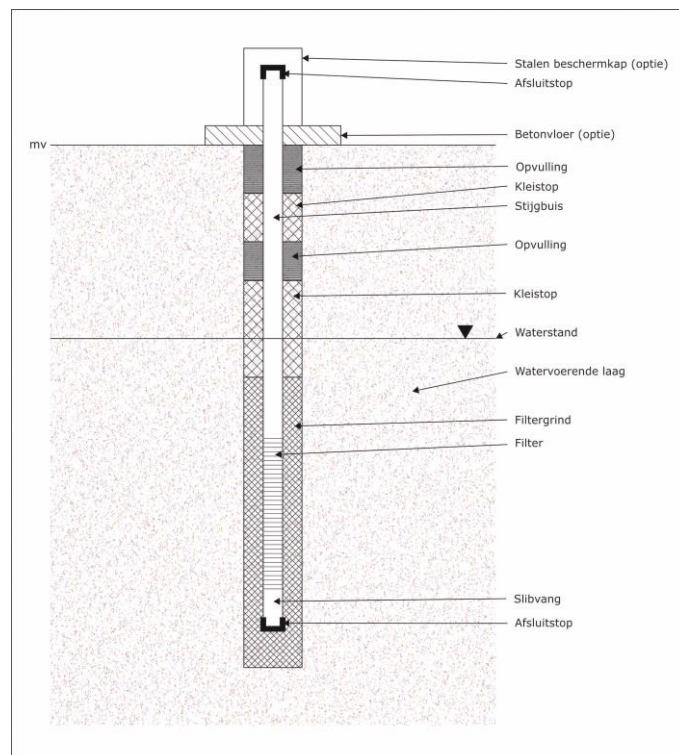
3.3 DE NIET-SNIJDENDE PEILBUIS (“VOLLEDIG VERZADIGDE” FILTER)

Bij de peilbuizen waarvan de filter volledig in de verzadigde zone gelegen is (figuur 2) wordt de diepte en de lengte van de filter bepaald door de geologische karakteristieken van het terrein en de aard van de verontreiniging. De lengte van de filter bedraagt standaard 1 à 2 m (zie §3.4.3.2). In het geval van peilbuizen in volledig afgesloten watervoerende lagen (figuur 3) is een afstand van 1 m tussen de bovenkant van de filter en het “dak” van de watervoerende laag noodzakelijk. De deskundige zal de peilbuisopbouw bepalen.

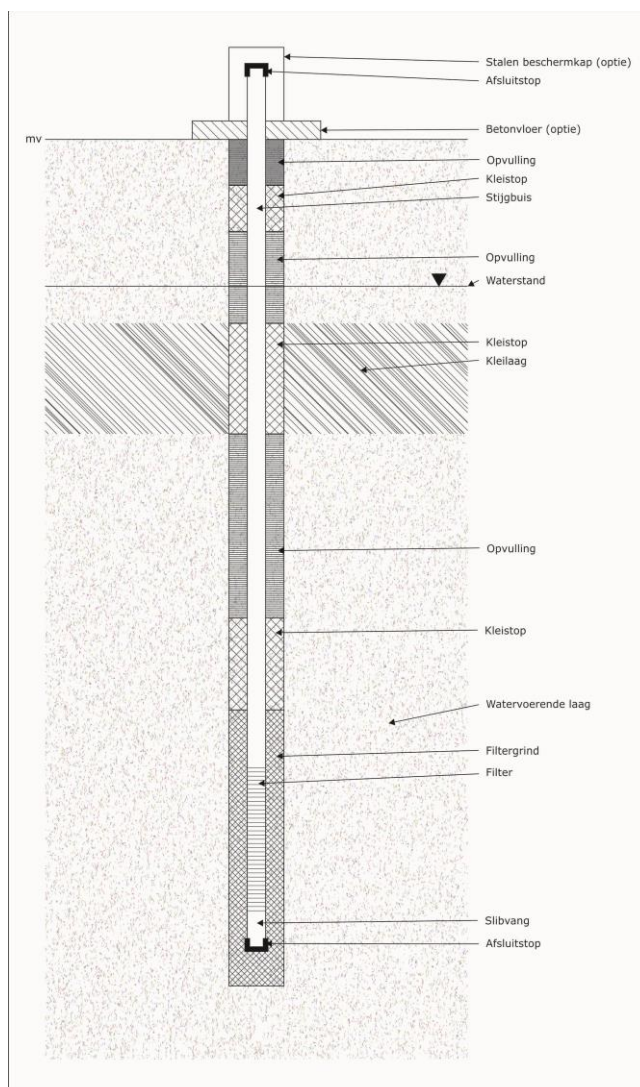
De keuze van de diepte van de te plaatsen peilbuis en de filterlengte is uitermate belangrijk. De filterplaatsing moet dus met grote zorg gebeuren.



Figuur 1 – Schematische doorsnede van een boorgat met snijdende peilbuis (niet op schaal)



Figuur 2 – Schematische doorsnede van een boorgat met niet-snijdende peilbuis (niet op schaal)



Figuur 3 – Schematische doorsnede van een boorgat met een peilbuis waarvan de filter is gelegen onder een slecht doorlatende laag (niet op schaal)

3.4 MINIMUMVEREISTEN BIJ HET PLAATSEN VAN PEILBUIZEN

3.4.1 PEILBUISKARAKTERISTIEKEN

3.4.1.1 DIAMETER PEILBUIZEN

De minimale diameter van peilbuizen is afhankelijk van de doelstellingen van het project en van de geologische randvoorwaarden. Voor peilbuizen is een minimale buisdiameter noodzakelijk opdat meetapparatuur of een peilsonde vlot kan worden neergelaten. Ook staalname moet mogelijk zijn. De diameter van de peilbuis staat in relatie met de grootte van de pompen en (eventueel) ook met de grootte van de registratieapparatuur die bij de staalname zullen gebruikt worden.

Bij de plaatsing van een peilbuis moet de diameter van het boorgat minstens groot genoeg zijn zodat na aanbrengen van het peilbuismateriaal in het boorgat een annulaire ruimte van minstens 1,5 cm rondom

de peilbuis aanwezig is. Hiervoor wordt tevens verwezen naar de voorschriften opgenomen in procedure CMA1/A.1 (Vaste deel van de aarde, §6.4).

3.4.1.2 KEUZE VAN DE MATERIALEN

- Het materiaal waaruit de peilbuis is gemaakt, moet met grote zorg gekozen worden. Voor het bepalen van het materiaal van de peilbuizen moet rekening gehouden worden met o.a. de aard en de graad van de verwachte of gekende verontreiniging. De aard van het materiaal waaruit peilbuizen gemaakt zijn kan invloed hebben op de kwaliteit van het staal. Een overzicht van de effecten in functie van de aard van het materiaal wordt, voor een selectie van types materialen, gegeven in tabel 1. Indien er geopteerd wordt voor stalen peilbuizen, mag er enkel inox gebruikt worden.
- De filter elementen en stijgbuizen (blinde buizen) worden onderling verbonden door middel van schroefdraadverbindingen. Indien het peilbuismateriaal PVC is, zijn naast schroefdraadverbindingen tevens mofverbindingen toegestaan.
- Lijmverbindingen en tape mogen niet worden toegepast.

3.4.2 VERMIJDEN VAN KRUISCONTAMINATIE

- Tijdens de plaatsing van peilbuizen wordt contact tussen het peilbuismateriaal en opgeboorde verontreinigde bodem of verontreinigde materie (voorwerpen, verhardingen, ...) vermeden.
- Besmeurd peilbuismateriaal kan niet gebruikt worden. De te gebruiken peilbuis moet vrij zijn van contaminatie.

3.4.3 FILTERKARAKTERISTIEKEN

3.4.3.1 ALGEMEEN

- Rondom de filterstelling kan een filterkous aangebracht worden. Dit is echter niet verplicht. Het al of niet gebruik van een filterkous moet echter weergegeven worden in de peilbuisopbouw.
- Bij peilbuizen gebruikt voor langere monitoringsperioden wordt best een slibvang voorzien van minstens 0,5 m. De dimensies en de noodzaak tot het voorzien van een slibvang wordt door de deskundige bepaald en dit rekening houdend met de lokale terreinopbouw en de aard van de peilbuis.
- Het gebruik van prepack filterbuizen is verplicht bij toepassing van DPT-technieken., behalve wanneer voldaan kan worden aan de voorwaarden inzake de minimale annulaire ruimte van 1,5 cm rondom de peilbuis (zie §3.4.3.2).

3.4.3.2 FILTERSTELLING

- Een peilbuisfilter mag nooit tegelijkertijd in twee of meerdere watervoerende lagen geplaatst worden.
- Standaard moeten peilbuizen uitgerust worden met een filterlengte van 1 à 2m bij plaatsing in de bovenste 10 meter van de eerste watervoerende laag. Hiervan kan na overleg met de OVAM – in uitzonderlijke gevallen - op gemotiveerde wijze afgeweken worden.
- Indien – na overleg met de OVAM - geopteerd wordt een peilbuis te plaatsen met een filtersegment langer dan 2 m moet met onderstaande punten rekening gehouden worden:
 - het mogelijk optreden van verticale stroming langsheen het filterinterval kan leiden tot de menging van grondwater met verschillende kwaliteiten;
 - verticale stroming kan zelfs optreden in homogene aquifers met kleine verschillen in hydraulische stijghoogte! Op deze wijze kan oppervlakkig aanwezige verontreiniging naar dieper gelegen delen van de watervoerende laag getransporteerd worden;

- hoe langer de filterstelling (ten opzichte van de relatieve dikte van de aquifer), hoe moeilijker het wordt analytische concentraties op verschillende diepte te correleren;
- door menging binnen de filterstelling kunnen geen maximum of minimum concentraties aan polluenten bepaald worden;
- peilbuizen met filters langer dan 2 m worden niet aanvaard in het kader van onderzoek naar de aanwezigheid van verontreiniging met VOCI's.
- Voor detectie van mogelijke drijfvlagen / puur product moeten de filters snijdend aan de grondwatertafel te worden geplaatst (zie §3.2).
- Voor grondwaterstaalname in het kader van het bodemdecreet moeten peilbuizen met niet-snijdende filters worden geplaatst (zie §3.3).

Tabel 1 - Niet-limitatief overzicht van peilbuismaterialen en hun eigenschappen

Materiaal	Voordelen	Nadelen
PVC	<ul style="list-style-type: none"> - licht gewicht - hoge resistentie tegen abrasie, elektrochemische en galvanische corrosie - toepasbaar bij zuren, oxiderende middelen, zouten, alkaliën, olie, brandstoffen en vluchtige aromaten - zeer goed bestand tegen zwakke basen, alcoholen, alifatische koolwaterstoffen en olie - goed bestand tegen sterke minerale zuren, geconcentreerde oxidantia en sterke basen - gemakkelijk verkrijgbaar - kostprijs 	<ul style="list-style-type: none"> - zwakker, buigzamer en meer temperatuurgevoelig dan metallische materialen - weinig bestand tegen (lichtgewicht) ketonen, aldehyden, amines, gechloreerde alkenen en alkanen en aromatische koolwaterstoffen (de kritische concentraties zijn echter onbekend) - kan componenten uit het grondwater adsorberen (tetrachlooretheen, lood, bepaalde gechloreerde ethanen, bromoform) - kan met componenten uit het grondwater reageren - uitloog van lood, cadmium en bepaalde additieven mogelijk
HDPE Hoge dichtheid polyethyleen	<ul style="list-style-type: none"> - licht gewicht - hogere chemische resistentie dan PVC - zeer goed bestand tegen minerale zuren - goed tot zeer goed bestand tegen basen, alcoholen, ketonen en esters - goed bestand tegen olie - redelijk goed bestand tegen oxidantia, alifatische en aromatische koolwaterstoffen - afwezigheid sporen zware metalen, inkt, glijwas, weekmakers - kostprijs 	<ul style="list-style-type: none"> - zwakker, buigzamer en meer temperatuurgevoelig dan metallische materialen - kan met componenten in het grondwater reageren - mogelijkheid tot uitloog van bepaalde componenten - mogelijkheid tot adsorptie zink - mogelijkheid tot permeatie/diffusie van vluchtige aromaten en vluchtige gechloreerde solventen - moeilijk machinaal te bewerken omdat het gemakkelijk smelt en moeilijk te snijden is
Teflon	<ul style="list-style-type: none"> - licht gewicht - hoge schokbestendigheid - temperatuurbestendig - uitzonderlijk goede resistentie - onoplosbaar in alle organische stoffen behalve in enkele weinig voorkomende gefluoreerde solventen - minimale adsorptie en absorptie - inert voor metalen 	<ul style="list-style-type: none"> - lage spankracht - onderhevig aan snelle slijtage in vergelijking met andere plastics; - mogelijkheid tot adsorptie lood en cadmium - mogelijke adsorptie vluchtige bestanddelen - kostprijs - niet geschikt voor PFAS analyses
PVDF (polyvinylidenfluoride) (Kynar = merknaam)	<ul style="list-style-type: none"> - meer spankracht en meer slijtagevast dan teflon - bestand tegen de meeste chemicaliën - goedkoper dan teflon 	<ul style="list-style-type: none"> - vaak niet onmiddellijk verkrijgbaar - chemisch slecht bestand tegen ketonen en aceton - kostprijs

Materiaal	Voordelen	Nadelen
		- niet geschikt voor PFAS analyses
Inox	<ul style="list-style-type: none"> - zeer sterk binnen een ruim temperatuursbereik - zeer goede corrosiebestendigheid - mogelijke uitloog en sorptie van bepaalde zware metalen - gemakkelijk verkrijgbaar 	<ul style="list-style-type: none"> - zwaarder dan plastics - kan in een zeer zuur milieu metalen afgeven - kan als katalysator optreden bij organische reacties - kostprijs

3.4.4 AFWERKING PEILBUIS

3.4.4.1 AFSLUITEN VAN DE PEILBUIS

- Een peilbuis moet aan de onderzijde zijn afgedicht met een dop of op een andere wijze om instroming van bodemmateriaal te voorkomen. Deze afsluiting moet ofwel uit hetzelfde materiaal zijn als de peilbuis ofwel bestaan uit een ander inert materiaal.
- Om de invloed van bovenaf op de waterkwaliteit in de peilbuis te verhinderen wordt eveneens aan de bovenzijde van de peilbuis een dop voorzien (afwerking zie ook figuren 1 - 3). Aangezien in de peilbuis atmosferische luchtdruk moet heersen om het grondwater vrij te kunnen laten fluctueren, moet een kleine opening in de dop aanbracht worden.
- Ingeval van eventuele kwel of bij mogelijke overstroming van de locatie waar de peilbuizen zijn geplaatst, moet een dichte dop worden gebruikt en moet een vloeistofdichte straatpot of beschermhuis worden voorzien.

3.4.4.2 OPVULLING ANNULAIRE RUIMTE FILTER - BOORGATWAND

- De filter wordt steeds omstort met gegloeid, gezeefd en gekalibreerd filterzand / filtergrind.
- De omstorting van de filterstelling wordt steeds uitgevoerd tot boven de bovenkant van de filterstelling (minimaal 0,25 m en maximaal 0,5 m).
- Bij toepassing van een slibvang moet de omstorting 10 cm beneden de filterstelling aangevat worden.
- De korrelgrootte van het gebruikte filterzand of -grind is afhankelijk van de grondsoort waarin de filter wordt geplaatst en staat in relatie met de perforatie van de filterbuis.

3.4.4.3 OPVULLING ANNULAIRE RUIMTE BLINDE BUIS - BOORGATWAND

- Annulaire ruimte peilbuis– wand boorgat:
De annulaire ruimte tussen de blinde buis van de peilbuis en de wand van het boorgat kan opgevuld worden met het oorspronkelijke bodemmateriaal, tenzij dit verontreinigd is of indien puur product aanwezig is. In dat geval moet het materiaal worden afgevoerd conform de geldende regelgeving en moet het boorgat worden opgevuld met niet-verontreinigd materiaal met gelijkaardige eigenschappen als het opgeboorde sediment of kan er een bentonietstop over de gehele lengte worden aangebracht.
- Annulaire ruimte onder de peilbuis
De annulaire ruimte die ontstaan is bij boringen die dieper werden uitgevoerd dan de diepte van de voorziene peilbuis moet worden opgevuld indien mogelijke verspreiding van pollutanten naar dieper gelegen delen van de watervoerende laag waarschijnlijk wordt geacht. De opvulling moet gebeuren met bentoniet of grout. Hierbij moet echter rekening gehouden worden met de zwelcapaciteit van het bentoniet opdat verstopping van de filterstelling van de te plaatsen peilbuis van onder uit wordt vermeden.

3.4.5 PLAATSEN BENTONIETSTOP (FIGUREN 1 - 3)

3.4.5.1 ALGEMENE RICHTLIJNEN

- Uit de bentonietstop mogen geen verontreinigingen uitlogen.
- Tussen het aanbrengen en het maximaal zwellen van de bentonietstop mag er zich maximaal een tijdspanne van 24 uur bevinden.
- De diepte en de dikte van de aangebrachte bentonietstoppen moet zo accuraat mogelijk bepaald worden. Bij gebruik van meetlint of verlengstangen moet men er rekening met houden dat mogelijke instorting van het boorgat kan leiden tot verkeerde meetwaarden.
- Bij de keuze van de afdichtingsmaterialen moet rekening gehouden worden met:
 - de technische specificaties van de te gebruiken materialen. Zwelcapaciteit én -snelheid zullen bepalend zijn of een bepaald type materiaal geschikt is om te gebruiken.
 - De omgevingscondities waarin het afdichtingsmateriaal zal aangebracht worden. Deze condities kunnen bepalend zijn voor de mate waarin zwelcapaciteit én -snelheid tot uiting kunnen komen (vb: in sterk saline condities zal klei eerder de neiging hebben te krimpen dan uit te zetten).

3.4.5.2 LOCATIES BENTONIETSTOPPEN

Bentonietstoppen moeten worden geplaatst ter hoogte van de volgende locaties:

- Net onder maaiveld – onverzadigde zone:
Na plaatsing van de peilbuis moet, net onder het maaiveld (diepte: 0,25 tot minimum 0,50 m-mv), een bentonietstop (groutmengsel of bentoniet) worden aangebracht om contaminatie door instromend water tegen te gaan. Hierbij moet echter vermeden worden dat de straatpot op termijn volledig opgevuld geraakt ten gevolge van de swelling van het groutmengsel / bentonietcement. Bij gebruik van bentoniet, moet bij de plaatsing een beperkte hoeveelheid water (kwaliteit vergelijkbaar met drinkwater) gebruikt worden om de uitzwelling van het bentoniet mogelijk te maken.
- Afsluitende lagen:
Bij het doorboren van afsluitende lagen moet ter hoogte van elke afsluitende laag een bentonietstop worden aangebracht. Elke afzonderlijke bentonietstop moet minimaal de dikte van de afsluitende laag hebben (zie figuur 3). Het aanbrengen van een bentonietstop ter hoogte van afsluitende lagen moet gebeuren door middel van het van onderaan aanbrengen van vloeibare grout.
- Bovenop aangebracht filtergrind:
Er wordt steeds een bentonietstop van minimum 1 m lengte aangebracht boven het filtergrind dat zich rond de filter bevindt.
- Puur product zones
Bij het doorboren van puur product zones moet ter hoogte van deze zones een bentonietstop worden aangebracht. Elke afzonderlijke bentonietstop moet minimaal de dikte van de puur product zone hebben. Het aanbrengen van een bentonietstop ter hoogte van puur product zones moet gebeuren door middel van het van onderaan aanbrengen van een vloeibare grout.

3.4.6 BEPALING DIEPTES FILTERGRIND EN BENTONIETSTOPPEN

Bij afwerking van de peilbuizen, moeten de dieptes van het filtergrind, de aangebrachte bentonietstoppen en het opvulmateriaal worden opgemeten (d.m.v. bijvoorbeeld meetlint, verlengstangen). Zowel basis als top van elk type opvulling moet in het veldverslag worden opgenomen.

3.4.7 GENESTE PEILBUIZEN

- Het plaatsen van meer dan één filterbuis in één boorgat (i.e. de zogenaamd “geneste peilbuizen”) moet zoveel mogelijk worden vermeden. In het geval deze werkwijze toch wordt toegepast, mogen maximaal 2 geneste peilbuizen in eenzelfde boorgat worden geplaatst en moeten de bentonietstoppen boven de filters minstens 2 m lang zijn en gelden ook de vereisten zoals hierboven opgegeven.
- Bij de plaatsing van geneste peilbuizen moeten de individuele peilbuizen afzonderlijk geïnstalleerd worden in het boorgat zodat de afwerking ervan conform de voorschriften opgenomen in voorliggende procedure kunnen gegarandeerd worden. Het aan elkaar binden van de verschillende te plaatsen peilbuizen is niet toegestaan. Tevens moet de boorgatdiameter voldoende groot zijn om een kwaliteitsvolle afwerking te waarborgen.
- Het aanbrengen van afdichtingen op de relevante plaatsen in het bodemprofiel (zie hierboven) moet gebeuren door middel van het van onderaf in brengen van vloeibaar grout. Het gebruik van bentoniet in poeder-, pellets- of korrelvorm is hierbij niet toegestaan.
- Het gebruik van de holle avegaartechniek is niet toegestaan.
- In kernzones mogen geen geneste peilbuizen worden toegepast.
- De effectiviteit van de geplaatste kleistoppen moet worden nagegaan door middel van een pompproef op de peilbuizen aanwezig in het boorgat. Na afpompings van het grondwater in één van de peilbuizen moet de grondwaterstand in alle peilbuizen aanwezig in het boorgat worden opgevolgd. Deze pompproef moet gebeuren na uitharding van de geplaatste aangebrachte afdichtingsmaterialen. Ingeval van lekstromen bij geneste peilbuizen moeten alle peilbuizen in het boorgat waar een lekstroom wordt vastgesteld, buiten gebruik worden gesteld. Met betrekking tot de te hanteren werkwijze wordt verwezen naar §10.
- Het verslag van de pompproef wordt opgenomen in het veldverslag van de peilbuisplaatsing.

3.4.8 PEILBUISONTWIKKELING

De term peilbuisontwikkeling omvat alle handelingen die tot doel hebben het herstellen van natuurlijke hydraulische kenmerken van sedimenten na de plaatsing van boringen met afwerking tot peilbuis. Peilbuisontwikkeling omvat minimaal het schoonspoelen van de peilbuis na plaatsing (zie §3.4.9). Richtlijnen met betrekking tot het voorpompen van peilbuizen (i.e. het verversen van het grondwatervolume ter hoogte van het filtergedeelte) onmiddellijk voorafgaand aan de grondwaterstaalname zijn opgenomen in §7.6.

3.4.9 SCHOONSPOELEN NA PLAATSING PEILBUIS

- Peilbuizen worden direct na plaatsing schoongespoeld, tenzij de aanwezige bodemverontreiniging anders vereist. Bij het doorboren van bijvoorbeeld een ondoorlatende laag of een puur productzone kan door de eBSD worden beslist om na plaatsing van de peilbuis enkele dagen te wachten vooraleer de peilbuis schoon te spoelen en dit om de aangebrachte kleistop voldoende te laten uitzwellen. Vervolgens moet de termijn vastgesteld voor de periode tussen peilbuisplaatsing en staalname (zie §7.10) worden gerespecteerd.
- Schoonspoelen omvat meer dan enkel het onder hoog debiet leegtrekken van de geplaatste peilbuis:
 - gradueel schoonspoelen, waarbij met de staalnameslang een op- en neergaande beweging wordt uitgevoerd, geniet de voorkeur
 - minimum 5x het peilbuisvolume;
 - schoonspoelen: het spoelwater moet slib- en zandvrij te zijn alvorens het schoonspoelen te beëindigen.

- Wanneer werkwater werd gebruikt (enkel indien dit omwille van de terreintoestand technisch noodzakelijk is; zie CMA/1/A.1: Vaste deel van de aarde, §5.2.2 en §6.5), moet het volume water dat wordt opgepompt bij het schoonspoelen, vermeerderd worden met vijf maal het volume aan gebruikt werkwater.
- Het is aangewezen hierbij met hogere pompdebieten te werken, liefst intermitterend (opzuigen en terug in peilbuis laten vallen).
- Geneste peilbuizen: Tussen het plaatsen van geneste peilbuizen en schoonspoelen dient minimaal een periode van 1 week te worden voorzien. Vervolgens dient de termijn vastgesteld voor de periode tussen peilbuisplaatsing en staalname (zie §7.10) te worden gerespecteerd.
- Na het schoonspoelen wordt een stabilisatieperiode van minimaal 1 week voorzien alvorens grondwaterstaalname uit te voeren.

3.5 TIJDELIJKE PEILBUIZEN

Toepassing van tijdelijke filters, geplaatst door middel van sonderingstechnieken (de zogenaamde tijdelijk peilbuis), heeft als voordelen:

- dat grondwaterstalen op verschillende diepte kunnen worden genomen;
- snelle staalname. Grondwaterstalen kunnen onmiddellijk, na plaatsing van de tijdelijke peilbuis, genomen worden;
- een minimale verstoring van de bodem;
- kan aangewend worden voor grondwaterstaalname voor analyse op zowel vluchtige als niet-vluchtige verbindingen.

Indien deze techniek wordt gebruikt, moeten de volgende vereisten in acht worden genomen:

- de bodemopbouw moet vóór de plaatsing van de peilbuis gekend zijn opdat de filter op de juiste diepte en in de correcte bodemlaag wordt geplaatst;
- de aanwezigheid en diepte van eventueel afsluitende kleilagen moet nagegaan worden;
- bij de plaatsing van tijdelijke peilbuizen is het doorboren van afsluitende lagen niet toegelaten;
- de exacte diepte van de filter moet gekend zijn;
- deze methode is enkel van toepassing bij de bepaling van grondwaterkwaliteit en niet voor het opmeten van grondwaterstanden noch voor langdurige monitoring van welke aard dan ook;
- het ontstaan van preferentiële verspreidingswegen moet vermeden worden. Hiertoe moet het sondeergat van onderuit worden opgevuld in functie van de lithologische opbouw en de verontreinigingsgraad (zie CMA/1/A.1: Grond, §6.8 – Afwerking boorgat – grouting).
- Staalname wordt uitgevoerd na voorpompen volgens de richtlijnen opgenomen voor micropurging (zie §7.5)

3.6 MULTI-LEVEL WELLS (MLW)

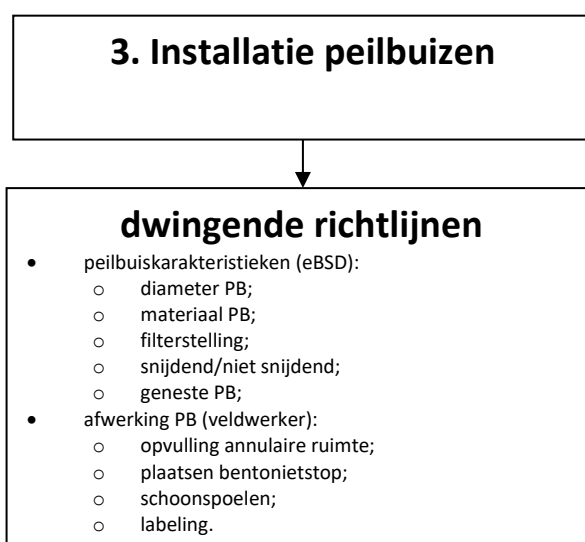
“Multi-level groundwater wells” worden toegepast om grondwaterstalen te nemen op welbepaalde diepten in eenzelfde peilbuis. MLWs kunnen vergeleken worden met geneste peilbuizen waarvan de filterelementen echter worden gekenmerkt door een geringe lengte. Voor de plaatsing van MLW's is echter maar 1 boorgat vereist. Verscheidene types MLW's worden onderscheiden. MLW's worden o.a. toegepast om:

- een gedetailleerd beeld te verkrijgen van de verticale verspreiding van de verontreiniging;
- het aantal te plaatsen boringen / peilbuizen te reduceren.

Belangrijk op te merken is dat de plaatsing van dergelijke meetsystemen meer expertise vereist van zowel de boorfirma als van de deskundige daar het zeer belangrijk is de filters, bentonietstoppen en dichtingen op de juiste diepten aan te brengen. Bovendien is deze meetopstelling niet geschikt voor de detectie van drijflogen en kan men door gebruik van filters met geringe lengte een eventueel aanwezige verontreiniging niet detecteren. Indien bij het plaatsen van MLWs afsluitende lagen worden doorboord is het noodzakelijk ter hoogte van de afsluitende lagen een afdichting aan te brengen door middel van vloeibaar grout (van onderuit).

Bij toepassing van een multi-level well moet steeds een voldoende uitgewerkte motivatie in de onderzoeksstrategie worden opgenomen. Tevens moet in het rapportageverslag (zie procedure CMA/1/A.1: Grond, §9 Rapportage) een gedetailleerde beschrijving van de geplaatste MLW worden opgenomen.

3.7 SCHEMATISCH OVERZICHT

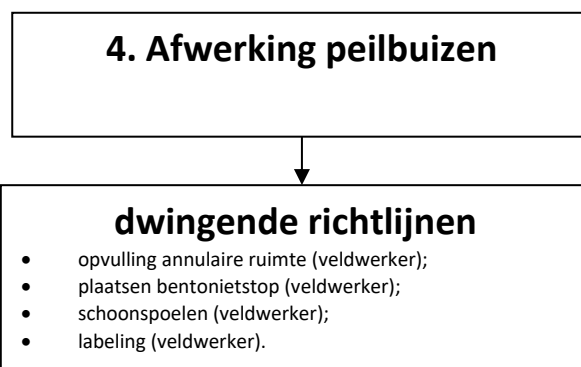


4 AFWERKING VAN DE BORING / PEILBUIS

Na het plaatsen van de peilbuizen moet voldoende aandacht besteed worden aan de afwerking. Volgende maatregelen moeten genomen worden:

- Specifieke aandacht wordt besteed aan het herstel van eventuele grondverzakkingen en aan de opvulling van inzakkingsholten langsheen de peilbuis. Dit geldt eveneens bij de plaatsing van een tijdelijke peilbuis.
- De peilbuizen worden op het terrein onmiddellijk na de plaatsing voorzien van een éénduidige en weersbestendige identificatie (etiket, sticker, kunststof plaatje,) waarop minimaal de volgende elementen zijn opgenomen:
 - peilbuisnummer;
 - datum plaatsing peilbuis;
 - filterstelling;
 - mate van toestroming grondwater (goed – matig – slecht).

- Voor de afwerking van peilbuizen op schadegevoelige plaatsen wordt best een goed zichtbare beschermbuis of straatpot (eventueel in een betonsokkel) geplaatst. Een verzegeling van de afsluitdop van de peilbuis of een straatpot / beschermkap met slot kan aangebracht worden indien de peilbuis op openbaar domein of op gemakkelijk toegankelijke plaatsen gelegen is. Hiermee kan vermeden worden dat de peilbuis van bovenaf gecontamineerd wordt (al dan niet opzettelijk).
- Peilbuizen geplaatst doorheen een vloeistofdichte verharding moeten afgesloten worden met een vloeistofdicht putdeksel. Bij plaatsing van een tijdelijke peilbuis moet de vloeistofdichte verharding hersteld worden. Daarenboven moet het vloeistofdichte karakter van de verhardingen ter hoogte van de doorboring gegarandeerd worden (binnenafwerking straatpot vloeistofdicht). Hiervoor kan gebruik gemaakt worden van waterafstotende additieven die aan cement toegevoegd moeten worden. Deze additieven mogen geen uitloging van polluenten veroorzaken.



5 FACTOREN DIE DE PEILPUTWATERKWALITEIT BEÏNVLOEDEN

5.1 LOCATIESPECIFIEKE FACTOREN

Bij en na de plaatsing van peilbuizen moeten er maatregelen getroffen worden om de instroming van oppervlakte water of andere vloeistoffen (ten gevolge van bvb. oneffenheden in het terrein, onoordeelkundige keuze van de locatie van uitvoering, afwerking peilbuis niet in overeenstemming met de randvoorwaarden van de risicolocatie,) te beletten.

5.2 GEOHYDROLOGISCHE FACTOREN

Algemeen gezien is de "in situ" samenstelling van het grondwater functie van:

- het medium waardoor het water stroomt (mineralogie/gedeponeerde materialen);
- de menging en oorsprong van de grondwaters;
- de verblijftijd van het water in de verschillende lithologische eenheden;
- de aanwezigheid en mogelijke verspreiding van verontreiniging.

In de watervoerende lagen vinden er verschillende processen plaats die de fysico-chemische samenstelling van het grondwater in belangrijke mate kunnen wijzigen, zoals onder andere:

- biochemische processen;
- complexvorming;
- zuur-base reacties;
- oxidatie-reductieprocessen;
- neerslag- oplossingsreacties;
- adsorptie- en desorptieprocessen.

Bovenvermelde processen die de "in situ" samenstelling bepalen kunnen worden beïnvloed door de aangewende boorteknik en de wijze waarop deze wordt toegepast, de constructie van de peilbuis, door de staalnamemethode en door de conservering van het waterstaal.

5.3 INVLOED VAN OPGELOSTE GASSEN

Het grondwater kan veranderingen ondergaan wanneer het uit zijn "in situ" toestand gehaald wordt en blootgesteld wordt aan atmosferische omstandigheden waarbij de temperatuur, druk, O_2 - en CO_2 -gehalte verschillend zijn van de toestand in de watervoerende laag.

Grondwater bevat opgeloste gassen, ingebracht door infiltratie of door chemische of biochemische gasproductie beneden de watertafel, alsook minerale en organische stoffen. Daarenboven vertoont het tevens bacteriële activiteit. Het is bekend dat HCO_3^- het dominante anion in grondwater is.

In de praktijk is de invloed van opgeloste gassen voornamelijk belangrijk voor geochemische karakterisering van grondwater. In het geval van staalname in het kader van onderzoek naar bodemverontreiniging is de relevantie beperkt zodat er slechts beperkt rekening mee moet worden gehouden.

5.4 INVLOED VAN OXIDO-REDUCTIE EN PRECIPITATIE REACTIES

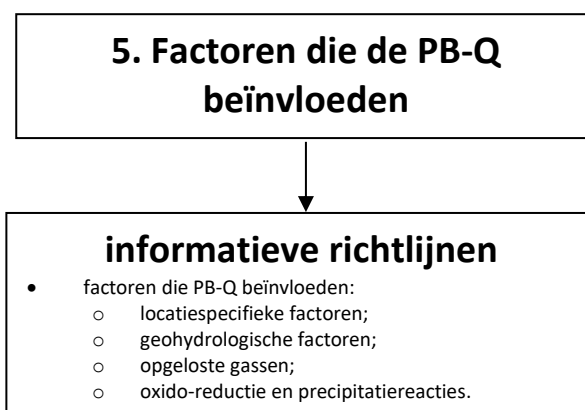
Grondwater bevindt zich vanaf een zekere diepte in reducerende toestand. Als deze grondwaterstalen aan de lucht worden blootgesteld zullen zij verschillende reacties ondergaan zoals:

- oxidatie van organische bestanddelen;
- oxidatie van sulfiden tot sulfaat;
- oxidatie van Fe^{2+} naar Fe^{3+} en precipitatie als $Fe(OH)_3$;
- oxidatie van NH_4^+ tot NO_3^- .

In de meeste gevallen zullen deze redox processen de conductiviteit beïnvloeden. Door complexvorming, bijvoorbeeld, worden Mn- en Fe-ionen gebonden tot een niet-oxideerbare vorm (cf. gleyverschijnselen in bodemprofielen).

Neerslagen van Fe- en Mn-oxiden vormen dan weer andere problemen bij de staalname. Als gevolg van adsorptie of coprecipitatie met Fe-hydroxiden kunnen bijvoorbeeld zware metalen, orthofosfaat of SiO_2 aan de waterige oplossing onttrokken worden.

5.5 SCHEMATISCH OVERZICHT



6 STAALNAMEAPPARATUUR

6.1 ALGEMEEN

In de eerste plaats is het nodig pompapparatuur te selecteren die kan voldoen aan de fysische vereisten zoals putdiepte, diameter en grondwaterstand en die tevens zo weinig mogelijk de fysico-chemische samenstelling van het grondwater beïnvloedt.

Om de fysico-chemische karakteristieken van het grondwater minimaal te wijzigen is het een noodzakelijke voorwaarde dat er gedurende de staalname geen zuurstoftoetreding mogelijk is. Het gebruik van air-lift systemen kan dan ook niet toegestaan worden temeer daar zij door de plaatselijke hoge drukken in de stijgbuis oorzaak kunnen zijn van blijvende schade en lekkage.

Waarschijnlijk vormen contaminaties door de staalnameapparatuur de belangrijkste nadelen met betrekking tot staalname van peilbuizen. Het pomphuis moet uit inox of uit teflon of een ander inert materiaal vervaardigd zijn om chemische reacties met het grondwater zoveel mogelijk te vermijden. Tevens moeten alle delen van de staalnameapparatuur, die in contact komen met grondwater van verschillende peilbuizen, reinigbaar dan wel vervangbaar zijn. Indien dit niet mogelijk is kunnen de desbetreffende toestellen niet aangewend worden bij een grondwaterstaalname in het kader van decretale bodemonderzoeken.

De veiligheid van het individu primeert steeds. Het uitvoeren van actieve geurwaarnemingen (ruiken aan) alsook het aanzuigen van grondwater met de mond zijn verboden.

6.2 POMPAPPARATUUR

Verschillende pompmethodes kunnen in aanmerking komen om stalname van grondwater uit te voeren. Een overzicht van de meest gebruikte pomptechnieken wordt hieronder gegeven.

6.2.1 WATERSTAALNAMETECHNIEKEN DOOR OPZUIGEN VAN WATER

6.2.1.1 STAALNAME DOOR GEBRUIK VAN EEN VACUÛMPOMP

Het grondwater wordt opgezogen door het creëren van een onderdruk waardoor ontgassing bevordert wordt. Bovendien is er contact met lucht mogelijk zodat oxidatie kan optreden. Het gebruik van deze methode kan – bij stalname in het kader van decretale bodemonderzoeken – niet toegestaan worden. Deze methode kan wel gebruikt worden om peilbuizen schoon te spoelen na plaatsing maar is niet geschikt voor het opmeten van veldparameters en bijgevolg ook niet om voor te pompen voorafgaand aan de grondwaterstalname (zie §7.5).

Dit vacuümeffect treedt op bij alle systemen van bovengrondse pompen zolang de aanzuigleiding niet volledig is gevuld. Aanzuigleidingen moeten daarom volledig gevuld zijn vooraleer de eigenlijke stalname aan te vangen en de veldmetingen uit te voeren.

6.2.1.2 SLAGENPOMP OF PERISTALTISCHE POMP

De slangenpomp kan manueel of elektrisch aangedreven worden. De slang in het pomphuis is in "silicone" uitgevoerd. De zuigzijde van deze slang wordt verbonden met een PE slang die in de peilbuis steekt. Door een kortdurende onderdruk heeft men geen contact met de lucht zodat men een goed staal bekomt. Daar de slangen eenvoudig te vervangen zijn is, bij correct gebruik, de kans voor kruisbesmetting klein. Eén van de meest gebruikte pompen is de elektronische slangenpomp met ingebouwde accu en aansluitmogelijkheid voor andere pompjes, niveausensor en schakelklok.

Door zijn vrij laag debiet (orde van liters per minuut) is deze pomp echter niet bruikbaar om diepere peilbuizen schoon te spoelen na plaatsing. Voorpompen is wel mogelijk. Bij toepassing van de slangenpomp moet rekening gehouden worden met de maximale opvoerhoogte, die voor dit type pomp ongeveer 7 m bedraagt.

6.2.1.3 BOVENGRONDSE CENTRIFUGAALPOMP

Voor het "schoonspoelen" van peilbuizen met grotere diameter kan gebruik worden gemaakt van bovengrondse centrifugaalpompen, aangedreven door een verbrandingsmotor. Deze zijn te verkrijgen voor afpomp uit buizen met diameters vanaf 45 mm. Het debiet is regelbaar. Deze centrifugaalpompen mogen niet aangewend worden voor stalname. Door de hoge snelheid van de schoepen treedt er immers een sterke turbulentie op. Na verwijdering van de pomp wordt door middel van een ander type pomp de eigenlijke grondwaterstalname uitgevoerd.

De maximale opvoerhoogte voor toepassing van de centrifugaalpomp bedraagt 6 m.

6.2.2 WATERSTAALNAMESTECHNIKEN DOOR OPDRUKKEN VAN WATER

6.2.2.1 BALGPOMP

Afhankelijk van de diepte varieert het maximum debiet tussen 2,5 en 4 l/min. De maximum staalnamediepte bedraagt ca. 60 m. Tevens kan er in-line worden gefiltreerd en kunnen de vereiste metingen worden uitgevoerd. De pomp werkt op luchtdruk, zonder dat de lucht in contact komt met het waterstaal. Hiervoor zorgt een teflon balg die in het pomphuis is gemonteerd. Het is een pulserende pomp. In een eerste fase wordt het water aangezogen door samentrekken van de balg. Tijdens de tweede fase wordt het water naar boven geperst door uitzetten van de balg. De balgpomp is voorzien van de nodige terugslagkleppen zodanig dat er geen terugstroming kan ontstaan.

Aangezien bepaalde delen van het (moeilijk reinigbare) pomphuis in aanraking komen met het grondwater uit verschillende peilbuizen kan kruiscontaminatie optreden. Het gebruik van dit type pomp voor de staalname van peilbuizen binnen decretale bodemonderzoeken kan dan ook niet worden toegestaan. Voor niet al te grote peilbuizen kan deze pomp worden gebruikt voor het schoonspoelen na peilbuisplaatsing.

Er dient echter opgelet te worden voor kruisbesmetting daar men steeds met dezelfde slangen werkt.

6.2.2.2 KOGELKLEPPOMPJES (PULSKNIKKER)

De kogelkleppompjes kunnen manueel of machinaal aangedreven worden. Deze pompjes bestaan in verschillende diameters en zijn vervaardigd uit roestvrij staal. Zij worden aan een staalnameslang in de peilbuis neergelaten en door een pulsende beweging wordt het grondwater langs de buis naar boven gedrukt.

Daar deze pompjes niet in contact komen met water zijn ze geschikt voor zowel schoonpompen schoonspoelen na plaatsing van de peilbuis, als voor het voorpompen voorafgaand aan de grondwaterstaalname, als voor de grondwaterstaalname zelf. Enkel de pulsknikker komt in contact met het grondwater waardoor deze regelmatig moet gereinigd en/of vervangen worden.

Toepassing van machinaal aangedreven kogelkleppompjes is zeer geschikt bij diepe grondwaterstaalname.

6.2.2.3 DOMPELPOMP

De pomp is meestal vervaardigd uit roestvrijstaal en teflon. Dit type pomp is omwille van de volgende karakteristieken zeer goed geschikt voor zowel schoonspoelen na plaatsing van de peilbuis, als voor het voorpompen voorafgaand aan de grondwaterstaalname, als voor de grondwaterstaalname uit diepe peilbuizen:

- het debiet is fijn regelbaar;
- het onttrekkingsdebiet wordt gekenmerkt door groot bereik, zowel lage als hoge onttrekkingsdebieten kunnen worden ingesteld;
- omwille van specifieke interne opbouw veroorzaakt de pomp, in tegenstelling tot de bovengrondse centrifugaalpomp, weinig turbulentie;
- zuigt geen lucht aan;
- grondwater wordt onderaan de pomp aangezogen.

De diameter van de peilbuis waaruit het staal kan worden genomen, is afhankelijk van het type dompelpomp. MP1 pompen zijn bijvoorbeeld enkel toepasbaar voor peilbuizen met een interne diameter van minimaal 50 mm.

Daar de pomp in het grondwater wordt gehangen moet voldoende aandacht worden besteed aan het optreden van kruiscontaminatie. Indien de pomp in aanraking is geweest met puur product of verontreinigd grondwater, moet deze grondig gereinigd worden, alvorens verder toe te passen bij schoonspoelen, voorpompen en/of grondwaterstaalname.

6.2.2.4 12 V DOMPELPOMPJES (DC-POMPJES)

Indien 12V dompelpompjes gebruikt worden kunnen zij, om kruiscontaminatie te verhinderen, slechts eenmaal gebruikt worden waardoor zij niet zo goed geschikt zijn om waterstalen te nemen. Door het redelijk debiet dat zij halen zijn ze echter goed geschikt om peilbuizen schoon te spoelen. Meestal worden DC-pompjes gebruikt in combinatie met de elektronische peristaltische pomp.

6.2.3 ANDERE METHODEN

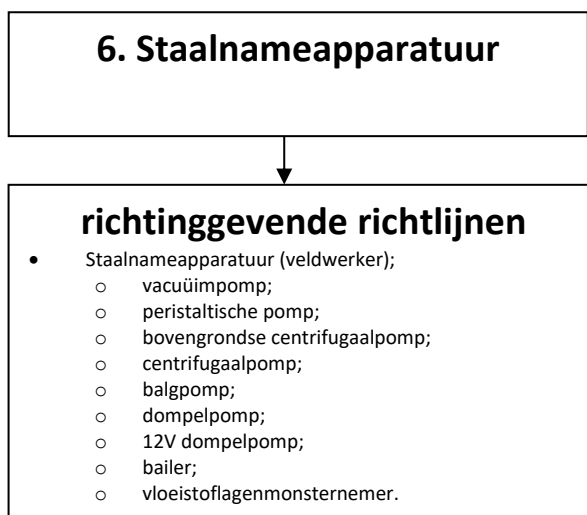
6.2.3.1 KOGELKLEPMONSTERNEMER OF BAILER

Dit is geen echte pomp maar een passief staalname systeem (een zogenaamde grijpsampler) die meestal vervaardigd is uit teflon of roestvrij staal. Deze methode laat toe om beperkte volumes staal te nemen. De kogelklepmonsternemer mag niet gebruikt worden wanneer vluchtige bestanddelen moeten geanalyseerd worden.

6.2.3.2 VLOEISTOFLAGENMONSTERNEMER

Een vloeistoflagenmonsternemer is geen pomp maar een passief staalname systeem (een zogenaamde grijpsampler), bestaande uit een open teflon buis die aan de onderzijde kan afgesloten worden. Dit afsluiten gebeurt door een afsluitsysteem aan de onderkant van de buis dat bediend wordt door een stang of een kabel. Door dit systeem is het mogelijk om op gewenste dieptes een staal te nemen. Deze methode is geschikt om een staal te nemen van drijf- en zinklagen.

6.3 SCHEMATISCH OVERZICHT



7 RICHTLIJNEN BIJ STAALNAME VAN GRONDWATER

7.1 ALGEMEEN

Grondwaterstalen worden best genomen uit peilbuizen waarvan men de karakteristieken goed kent.

Indien bestaande peilbuizen, waarvan de peilbuisopbouw niet gekend is, gebruikt worden, moet dit duidelijk aangegeven worden in het rapport van het bodemonderzoek. De analytische gegevens uit deze peilbuizen moeten met de nodige omzichtigheid gehanteerd worden binnen de besluitvorming van het bodemonderzoek.

Bij staalname van grondwater uit peilbuizen zijn de volgende aspecten belangrijk:

- opmeting van de grondwaterstanden;
- opmeten van peilbuiskarakteristieken;
- verversing van het grondwater;
- on-site metingen;
- filtratie;
- peilbuizen met een laag toestromingsdebiet aan grondwater;
- meten van drijfslagen;
- tijdsinterval waarover men de staalname uitvoert;
- volume grondwater doorgepompt alvorens staalname uit te voeren;
- staalnamedebiet (vermijden van turbulentie/ontgassing ikv VOS-analyse);
- volgorde met betrekking tot het vullen van de recipiënten (zie §7.11.).

7.2 STAALNAME UIT BESTAANDE PEILBUIZEN

- Bij gebruik van bestaande peilbuizen moeten volgende gegevens gekend zijn (eventueel opzoeken in rapporten van beschikbare voorafgaande bodemonderzoeken):
 - exacte locatie, bij herstaalname moet de op plan aangeduide locatie worden gecontroleerd en indien nodig, aangepast;
 - watervoerende laag waaruit de peilbuis grondwater onttrekt;
 - diepte en lengte van het filterinterval;
 - materiaal waaruit peilbuis is opgebouwd;
 - diepte en dikte van de filtergrindomstorting en de aangebrachte bentonietstop(pen);
 - wijze waarop de peilbuis geplaatst werd;
 - inschatting van de opbrengst van de peilbuis;
 - Meest recente datum waarop de laatste staalname uit peilbuis gebeurde.
- Bij herstaalname van bestaande peilbuizen moet de bruikbaarheid van deze peilbuizen nagegaan worden:
 - Is er sprake van verzanding?
 - Zijn de blinde buizen nog intact? Indien niet en er is mogelijke beïnvloeding vanaf het maaiveld (bvb. instroming van oppervlakte water) opgetreden, mag uit de peilbuis geen grondwaterstaal meer genomen worden.
 - Is er zichtbare schade aan de blinde buis opgetreden?
 - Is de afwerking conform de opbouw van de te onderzoeken risicolocatie (vloeistofdicht of niet)? Indien niet, moet de afwerking worden aangepast aan de opbouw van de risicolocatie.

- Is de afwerking nog intact? Indien niet, kan uit de peilbuis enkel een herstaalname gebeuren wanneer beschadiging van de afwerking geen mogelijke invloed gehad heeft op de kwaliteit van het grondwater.
- Is er instrooming van vervuild water of andere verontreinigde materie? Indien er sprake is van instroom, dan mag uit de peilbuis geen nieuwe staalname gebeuren.
- Zijn de peilbuiskarakteristieken (filterdiepte, filteromstorting, diepte bentonietstoppen) gekend? Indien deze gegevens niet gekend zijn, kan uit de peilbuis een nieuwe staalname gebeuren, maar moeten de analyseresultaten met de nodige omzichtigheid geïnterpreteerd worden.
- Peilbuizen waaruit gedurende een periode van minstens 2 jaar geen staalname gebeurde, moeten volgens dezelfde richtlijnen worden schoongespoeld als deze die van toepassing zijn bij nieuw geplaatste peilbuizen (zie §3.4.9). Herstaalname (incl. voerpompen) mag dan ten vroegste 7 dagen na schoon pompen worden uitgevoerd.

7.3 OPMETEN VAN GRONDWATERSTANDEN EN PEILBUISKARAKTERISTIEKEN

7.3.1 ALGEMEEN

Alvorens de peilbuizen schoon te pompen en over te gaan tot grondwaterstaalname is het noodzakelijk om de grondwaterstand en enkele peilbuiskarakteristieken op te meten:

- meting grondwaterstand: diepte van de grondwatertafel ten opzichte van een vast punt (top peilbuis / maaiveld);
- meting diepte van de peilbuis ten opzichte van vast punt, i.e. top peilbuis / maaiveld (indien geen drijf- of zaklaag aanwezig is). Deze meting mag enkel worden uitgevoerd vóór of na het voerpompen of na de eigenlijke grondwaterstaalname;
- meting en registratie van afwijkingen die kunnen optreden, bijvoorbeeld:
 - verandering van de hoogte van de peilbuis (door beschadiging);
 - verontreiniging van binnenzijde straatpot;
 - verontreiniging van het peilbuismateriaal;
 - instroom bentoniet vanuit de straatpot;
 - ontbreken dop of straatpot;
 - eventuele aanwezigheid en toestand van staalnameslangen van een voorgaande staalname. Deze staalnameslangen kunnen uiteraard niet herbruikt worden en moeten verwijderd worden (zie §7.11.1);
- mogelijke aanwezigheid van een drijfslag / puur product (zie §8.3.1).

Het “vast punt” ten opzichte van waar de niveaumetingen moeten uitgevoerd worden is meestal de rand van de peilbuis (afhankelijk van de topografische opmetingen kan dit variëren van locatie tot locatie). Het is noodzakelijk dat bij inmeting per site dezelfde werkwijze wordt aangehouden. Best gebeurt de nivellering in m TAW (tweede algemene waterpassing) zodat een correcte interpretatie van waterstanden mogelijk is (dit zeker als er verschillende terreinen in het onderzoek opgenomen worden).

7.3.2 OPMETEN GRONDWATERSTAND

Het opmeten van de grondwaterstand kan gebeuren door gebruik te maken van:

- peillint: gebruik van het peillint heeft als voordeel dat naast de opmeting van de grondwaterstand eveneens de diepte van de peilbuis kan worden gecontroleerd;
- divers: instrument voor de automatische meting van grondwaterniveaus en grondwatertemperaturen. De druksensor en temperatuursensor zitten samen met de datalogger en de batterij in een hermetisch afgesloten roestvrijstalen of keramische behuizing. De Diver is eenvoudig in de peilbuis neer te laten terwijl hij aan een staaldraad hangt. De diver kan vervolgens automatisch het grondwaterpeil en de grondwatertemperatuur meten en die gegevens vastleggen in het interne geheugen. Bij toepassing van divers over langere periodes moeten correcties m.b.t. luchtdrukschommelingen worden uitgevoerd. Hiervoor moeten tegelijkertijd metingen met een barodiver worden uitgevoerd.

7.4 KEUZE VAN DE STAALNAME APPARATUUR

Een overzicht van beschikbare staalname apparatuur is opgenomen §6.2 (Pompapparatuur). Tabel 2 vermeldt de geschiktheid van de beschreven staalname apparatuur in functie van de hieronder vermelde factoren:

- schoonspoelen:
 - de grondwaterstand;
 - de binnendiameter van de peilbuis;
 - de filterdiepte;
 - de toestroomsnelheid van het grondwater
- grondwaterstaalname incl. voorpompen:
 - zie factoren “schoonspoelen”;
 - het optreden van turbulentie;
 - het risico op kruiscontaminatie;
 - analyseparameters.

Tabel 2 – Niet-limitatieve selectie en toepassingsmogelijkheden van beschikbare staalname apparatuur

Pompapparatuur	Voorpompen		Staalname							Afwerking/ maten	
	slecht doorlatende laag	goed doorlatende laag	slecht doorlatende laag (excl. veen)	goed doorlatende laag	slecht doorlatende laag	geschiktheid voor in-line filtratie	risico van contaminatie	maximaal grondwaterpeil (m-mv)	geschiktheid voor analyse op VOCI	puur product	minimaal benodigde diameter (mm)
Gasdruksysteem (e.g. balgpomp)	+	+	+	+	+	+	-	40	-	-	25
Kogelklepmonsternemer (bailer)	- *	+	+	+	-	+/-	+/-	90	-	-	25
bovengrondsecentrifugaalpomp	+	+	-	-	-	-	-	6	-	-	45
Onderwatercentrifugaalpomp	- *	+	-	+	+	+	-	80	+	-	50
Pulsslang (kogelkleppomp)	- *	+	-	+	+	+/-	-	40	+	-	25
Slangenpomp	- *	+	+	+	+	+	+	7	+	-	25
Vacuümpomp	+	+	-	-	-	-	-	8	-	-	25
Vloeistoflagenmonsternemer	nvt	nvt	+	+	-	-	-	25	-	+	35

* afhankelijk van de diepte van het grondwater en de diameter van de peilbuis

"+": geschikt

"+/-": weinig geschikt

"-": niet toegelaten in het kader van decretale bodemonderzoeken

7.5 VOORPOMPEN VAN PEILBUIZEN DOOR MICROPURGING.

Er wordt vanuit gegaan dat schoonspoelen na plaatsing reeds werd uitgevoerd (rekening houdend met gebruik van werkwater). Indien schoonspoelen na plaatsing nog niet werd uitgevoerd, wordt verwezen naar §3.4.9.

Bij grondwaterstaalname door micropurging (i.e. low flow sampling (LFS)) (zie §7.11.3) moet eveneens aan een constant laag debiet (0,1 tot 0,5 l/min) worden voorgepompt om aldus het vrijkomen van gronddeeltjes uit de te bemonsteren laag te voorkomen. Bij het voorpompen mag de natuurlijke aanvuulsnelheid van de te bemonsteren aquifer niet worden overschreden. Hiertoe moet het waterniveau tijdens het voorpompen worden opgevolgd, dit mag de voorgeschreven maximale peildalingen niet overschrijden. Wanneer de maximaal voorgeschreven peildalingen (is afhankelijk van het type peilbuis) overschreden worden, moet dit als afwijking op de procedure geregistreerd worden in het veldverslag van de grondwaterstaalname. Indien het peil van het grondwater daalt tot in de filter moet geregistreerd worden dat de staalname belucht werd.

Voorpompen bij snijdende peilbuizen moet gebeuren met een debiet van 0,1 l/min met een maximale peildaling van 10 cm. De criteria vermeld onder §3.2 (i.e. waterkolom in filter moet minstens 50 % van de filterlengte bedragen, ook bij de laagste grondwaterstand; bij hoge grondwaterstand moet minimaal 10 % van de filter “vrij” zijn) blijven van toepassing. Daarnaast moet de toestroming (t.h.v. de filter) in overeenstemming zijn met de lokale bodemopbouw én moeten de principes LFS rigoreus toepasbaar zijn. Het gebruik van packers wordt aanbevolen.

Diepe peilbuizen (> 15 m-mv) mogen worden voorgepompt met een debiet hoger dan 0,5 l/min op voorwaarde dat de daling van de grondwaterstand in de peilbuis beperkt blijft tot 50 cm.

Het voorpompen mag bij micropurging beëindigd worden indien minimaal de volumes zoals opgenomen in Tabel 3 zijn afgepompt (waarden in de tabel zijn uitgedrukt in liters) en aan volgende voorwaarden is voldaan:

- Minimaal de waarde van het elektrisch geleidingsvermogen stabiel is geworden (zie §7.7) en vijfmaal de inhoud van het filterdeel van de peilbuis is weggepompt of;
- Wanneer het elektrisch geleidingsvermogen en de opgeloste zuurstof stabiel zijn geworden of;
- Wanneer de troebelheid 10 FNU (Formazine Turbidity Units) of lager is. Indien de troebelheid bepaald wordt, moeten de metingen op het veld gebeuren voor aanvang van de eigenlijke staalname (i.e. bij de opvolging van de veldparameters). Analyse in het labo wordt niet aanvaard.

Tabel 3 werd opgesteld rekening houdende met een standaard boorgatdiameter = 10 cm.

Tabel 3 - Minimaal af te pompen volumes in functie van peilbuisdiameter en verlaging grondwaterstand

Diameter peilbuis (in mm)	Verlaging grondwaterstand (in cm)										
	1	2	3	4	5	10	15	20	30	40	50
25	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter
28	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter
50	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,5 liter	2,9 liter	3,4 liter	3,9 liter	4,9 liter	5,9 liter	6,9 liter
63	3,3 liter	3,4 liter	3,6 liter	3,7 liter	3,9 liter	4,7 liter	5,5 liter	6,2 liter	7,8 liter	9,4 liter	10,9 liter

Wanneer aan bovenvermelde criteria niet kan worden voldaan, moet minimaal 5 x het peilbuisvolume worden ververs.

Voor het eigenlijk "voorpompen" is het aangewezen na te gaan of er eventuele drijfslagen aanwezig zijn. Door het voorpompen kunnen de langzaam toegestroomde drijfslagen weggepompt worden. De aanwezigheid van drijfslagen kan bijvoorbeeld gecontroleerd worden met een kogelklepmonsternemer, een vloeistofslagenmonsternemer (met doorzichtig reservoir) of met een drijfslagdetector. De aanwezigheid van een drijf- of zaklaag impliceert dat analytisch onderzoek van grondwaterstalen uit de desbetreffende peilbuis weinig meerwaarde geeft aan het onderzoek. Analyses moeten dan ook niet worden uitgevoerd, daar de resultaten niet bruikbaar zijn voor de bepaling van de grondwaterkwaliteit.

Tijdens het voorpompen moet, een korte tijd voor de eigenlijke staalname aangevat wordt, op een pompdebiet overgeschakeld worden dat overeenkomt met het pompdebiet tijdens de staalname. (staalnamedebiet van 0,5l/min of lager – afhankelijk van de effectieve toestroming op terrein en het type parameter waarvoor de staalname wordt uitgevoerd). Tussen voorpompen en eigenlijke staalname mag de pomp niet worden stilgelegd.

Om de verversingen uit te voeren moeten de geohydrologische omstandigheden, het peilbuisvolume alsook de constructie van de peilbuis gekend zijn om zo overpompen en preferentiële onttrekkingen te vermijden. Het droogpompen van de peilbuis moet vermeden worden. Het afpompsdebiet moet op een dergelijke wijze ingesteld worden zodat het filtergedeelte van de peilbuis nooit aan de lucht blootgesteld wordt (tenzij het om snijdende peilbuizen gaat).

De grondwaterstand moet geregistreerd worden voor aanvang van het voorpompen én na staalname.

7.6 VERWIJDERING VAN OPGEPOMPT GRONDWATER

7.6.1 ALGEMEEN

- Het oordeelkundig afvoeren van opgepompt grondwater behoort tot de verantwoordelijkheden van de bodemsaneringsdeskundige;
- Lozing van opgepompt grondwater in peilbuizen is, ongeacht de verontreinigingstoestand, niet toegestaan.

7.6.2 LOZING IN RIOOL OF OP ONVERHARD TERREIN

Lozing in de riool of op onverhard terrein is enkel toegestaan indien aan onderstaande voorwaarden is voldaan:

- afwezigheid van organoleptische waarnemingen die op de mogelijke aanwezigheid van grondwaterverontreiniging kunnen wijzen (zoals kleur, geur, sterk verhoogde EC, afwijkende pH-waarden, verhoogde PID-metingen);
- afwezigheid puur product / film op waterspiegel;
- analytische gegevens uit voorgaande onderzoeken hebben geen sterk verhoogde concentraties aangetoond;
- het rioleringssysteem, waarop de lozing plaatsvindt, heeft voldoende berging en afvoercapaciteit om het geloosde grondwater te kunnen verwerken zonder overlast te veroorzaken;
- bij gescheiden rioolstelsel is lozing in de afvoer van hemelwater enkel toegestaan indien voldaan is aan de vereisten voor lozing in oppervlakte water.

7.6.3 LOZING IN OPPERVLAKTEWATER

Voor lozing in oppervlaktewater moet voldaan zijn aan de voorwaarden opgesomd in bovenstaande paragraaf. Tevens moet de algemene waterkwaliteit voldoen aan de lokale lozingsnormen voor oppervlaktewater.

7.6.4 LOZING IN WATERZUIVERINGSINSTALLATIE (WZI)

Indien op de site, waar de staalname van het grondwater gebeurt, een waterzuiveringsinstallatie aanwezig is, kan opgepompt grondwater in deze WZI worden geloosd op voorwaarde dat:

- de eigenaar, gebruiker, exploitant van het terrein hiermee instemt;
- de samenstelling en de grootte-orde van de concentraties van het grondwater gekend zijn;
- de technische specificaties van de WZI gekend zijn;
- de WZI geschikt moet zijn voor de behandeling van de in het grondwater aanwezige polluenten, dit wil onder andere zeggen dat er geen VOCI's mogen worden geloosd in een koolwaterstofscheider (KWS);
- de WZI, waarop de lozing plaatsvindt, voldoende capaciteit heeft om het geloosde grondwater te kunnen verwerken.

7.6.5 AFVOER IN VATEN VOOR VERWERKING VOLGENS DE GANGBARE REGELGEVING

Puur product en zeer sterk verontreinigd grondwater (i.e. op basis van gekende concentraties uit voorgaande onderzoeken of op basis van zintuiglijke / organoleptische waarnemingen) moet altijd worden opgevangen in vaten en vervolgens afgevoerd worden naar een erkend verwerker.

7.7 METINGEN TIJDENS HET VOORPOMPEN

Indien de omstandigheden dit toelaten (voldoende toestroming) moeten bij iedere grondwaterstaalname, eveneens de veldparameters pH, geleidbaarheid en temperatuur opgemeten worden. De registratie van de oxido-reductiepotentiaal (ORP) en het zuurstofgehalte wordt veelal uitgevoerd in een latere fase van een project (BBO, BSP, BSW). In specifieke gevallen kan ook het opmeten van bijkomende parameters door middel van ion-selectieve elektrodes (e.g. H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Fe^{2+}), voorafgaand aan de grondwaterstaalname, gewenst zijn.

Bij de opmeting van veldparameters dient rekening gehouden te worden met de volgende elementen:

- Doorstroomcel (Figuur 4)
Veldmetingen (elektrodebepaling van pH, Ec, T, O_2 , ORP) kunnen niet uitgevoerd worden in emmers, potjes, etc. waarbij het grondwater van bovenaf in het recipiënt stroomt en alzo de metingen van buitenaf kunnen beïnvloed worden. Deze metingen moeten gebeuren met behulp van een doorstroomcel.
De doorstroomcel is bedoeld om in-line metingen van veldparameters te verbeteren. De doorstroomcel bestaat uit een transparante cilinder waar water in een constante stroom van beneden naar boven doorheen stroomt. Het water dat de elektrodes raakt is niet in contact geweest met eventueel zich boven in de doorstroomcel aanwezige lucht.
Voor het oppompen van het grondwater bij het uitvoeren van deze metingen, moet dezelfde pomp worden gebruikt als voor de eigenlijke staalname. Wanneer overgegaan wordt op grondwaterstaalname moet de doorstroomcel worden verwijderd.

Figuur 4 - Doorstroomcel



- kalibratie
Voorafgaand aan de meting moeten de verschillende elektroden gekalibreerd worden met behulp van een kalibratievloeistof of ijkoplossing:
 - zie procedure CMA/2/I/A.1 (Bepaling van de pH);
 - zie procedure CMA/2/I/A.2 (Geleidbaarheid);
 - zie procedure CMA/7/A.5 (redoxpotentiaal).De elektroden moeten ook regelmatig worden geïnspecteerd op de aanwezigheid van chemische aanslagen en indien nodig worden schoongemaakt of vervangen.
- gasbelletjes
Tijdens de meting van de redoxpotentiaal en het zuurstofgehalte moet gelet worden op het ontstaan van gasbelletjes nabij de elektrode in de doorstroomcel. Indien gasbelletjes aanwezig zijn moet het debiet van de pomp worden aangepast.
- omrekening redoxpotentiaal

De gemeten redoxpotentiaal in het veld (E_m) moet worden omgerekend naar de redoxpotentiaal ten opzichte van de Standaard Platina/ Waterstof elektrode (E_h) (zie CMA/7/A.5). De te gebruiken referentiewaarde voor deze omrekening (E_{ref}) is zowel temperatuur als type redox elektrode afhankelijk.

- stabilisatie opgemeten parameters

Een grondwaterstaal kan pas genomen worden na stabilisatie van de opgemeten parameters. Meetwaarden moeten worden opgevolgd en geregistreerd opdat stabilisatie doorheen de tijdsreeks aangetoond kan worden. Hierbij moet zowel de meetwaarde van de veldparameter als de tijdspanne tussen de metingen worden weergegeven. Minimaal 5 meetwaarden moeten worden weergegeven. Indien grondwaterstaalname wordt uitgevoerd bij niet-stabilisatie van de parameters en/of bij het optreden van gasbellen moet dit in de veldwerkrapportage en het uiteindelijke rapport van het bodemonderzoek worden vermeld. Daarenboven moet hiervoor een verklaring gegeven worden.

Stabiliteit van de veldparameters wordt bereikt wanneer de voorgaande meting:

- maximaal 1% afwijkt van de gemeten waarde voor geleidbaarheid (EC) voor meetwaarden $>1000 \mu S/cm$ of maximaal $5 \mu S/cm$ afwijkt voor meetwaarden $\leq 1000 \mu S/cm$;
- maximaal 0,1 pH-eenheden afwijkt voor pH;
- maximaal 0.2 mg/l (voor waarden <2 mg/l) of 0.4 mg/l (voor waarden >2 mg/l) voor opgeloste zuurstof (O_2);
- maximaal $0,2^\circ C$ afwijkt voor temperatuur (T).

Tussen 2 metingen moet minimaal het volume van de doorstroomcel mét de aanzuigslangen doorgepompt zijn.

- Slechte toestroming

Bij een slechte toestroming van grondwater zijn luchtbelletjes niet te vermijden. Als gevolg hiervan worden de metingen zo sterk verstoord dat de gemeten waarden onbetrouwbaar en dus onbruikbaar zijn. Om luchtbelletjes zoveel mogelijk te vermijden moet het pompdebiet worden verlaagd. Het gebruik van slangen met kleinere interne diameter is hierbij noodzakelijk. Met betrekking tot het opmeten van de veldparameters dient opgemerkt te worden dat hierdoor een snellere schijnbare stabilisatie van de veldparameters kan optreden.

- Peildalingen (ΔP)

De respons van de grondwatertafel op het aangelegde pompdebiet moet aan de hand van peilmetingen worden opgevolgd tijdens het voorpompen. Stabilisatie van de peildaling moet worden nagestreefd waarbij de vastgelegde, maximaal toegelaten peildaling (zie §7.5) gerespecteerd moeten worden.

De effectief gerealiseerde peildaling moet worden geregistreerd. Indien niet voldaan kan worden aan de vastgelegde criteria moet de effectief gerealiseerde peildaling (na stabilisatie) worden geregistreerd als afwijking op de voorschriften.

Alvorens tot staalname over te kunnen gaan moet er steeds op worden toegezien dat er voldoende waterkolom aanwezig is tussen de inlaat van de PE-slang en het gestabiliseerd peil van de grondwatertafel. Indien (bij niet-snijdende / diepe peilbuizen) het peil van de grondwatertafel stabiliseert binnen de filterstelling moet – als afwijking op de voorschriften – volgende vermelding op het veldverslag gebeuren:

“slechte toestroming ($Q \leq 0,1$ l/min) – staalname belucht: gerealiseerde peildaling ($\Delta P = \dots$), hoogte resterende waterkolom tussen inlaat slang en gestabiliseerd peil ($\Delta H = \dots$).” waarbij de op het terrein opgemeten waarden voor ΔP en ΔH moeten worden gerapporteerd.

7.8 PROCEDURE VOOR FILTRATIE GRONDWATERSTALEN

- metalen: afzonderlijk grondwaterstaal in het veld filtreren en onmiddellijk aanzuren. Er wordt bij voorkeur een teflonfilter gebruikt (0.45 μm). Een glasvezelfilter bevat namelijk zelf een hele reeks metalen die, in functie van pH en geochemische condities van het grondwater, in oplossing kunnen gaan en aanleiding geven tot contaminatie. Er wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van een filter die in serie is geplaatst tussen de peilbuis en het staalnamerecipiënt. Vermijd hierbij echter het toetreden van buitenlucht.
- CN (totaal & vrije CN): afzonderlijk grondwaterstaal in het veld filtreren over membraanfilter van 0,45 μm . Er wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van een filter die in serie is geplaatst tussen de peilbuis en het staalnamerecipiënt. Vermijd hierbij echter het toetreden van buitenlucht.
- vluchtige stoffen (i.e. BTEX en VOCl): GEEN filtratie in het veld. Voor verdere staalbehandeling bij aankomst in het labo wordt verwezen naar de CMA-procedure CMA/3/E (Oplosmiddelen specifiek).
- minerale olie: GEEN filtratie in het veld. Voor verdere staalbehandeling bij aankomst in het labo wordt verwezen naar de CMA-procedure CMA/3/R.1 (Minerale olie met GC/FID).
- PFAS: GEEN filtratie in het veld.
- PAK's: GEEN filtratie in het veld. Voor verdere staalbehandeling bij aankomst in het labo wordt verwezen naar de CMA-procedure CMA/3/B (Polycyclische aromatische koolwaterstoffen).
- Andere niet expliciet genoemde parameters: per parameter moet, indien aanwezig, de CMA procedure m.b.t. analyse worden geconsulteerd. Na overleg met het labo moet filtratie op het veld al dan niet worden uitgevoerd.
- Indien filtratie op het veld uitgevoerd wordt, wordt dit bij voorkeur uitgevoerd onder lichte overdruk.

7.9 PEILBUIZEN MET EEN “SLECHTE” TOESTROMING AAN GRONDWATER

Daar er in Vlaanderen veel lemige en kleiige bodems voorkomen is het niet altijd mogelijk om peilbuizen te plaatsen waaruit grote hoeveelheden grondwater kunnen onttrokken worden. Anderzijds is het “niet goed water geven” van peilbuizen niet altijd het gevolg van de bodemopbouw maar kunnen er een hele reeks redenen gegeven worden. De deskundige moet altijd nagaan welk de reden is voor een slecht functionerende peilbuis. In de rapportage betreffende het uitgevoerde veldwerk (zie CMA/1/A.1 – Vaste deel van de aarde) moet steeds aangegeven worden of staalname uit de geplaatste peilbuizen al dan niet gemakkelijk kan gebeuren of dat er een slechte toestroming van grondwater plaatsvindt.

Wanneer de peildaling (ΔP) meer dan 50cm bedraagt bij een pompdebiet van 0,1 l/min kan gesproken worden van een peilbuis met slechte toestroming. In deze gevallen moet de oorzaak van de slechte toestroming nagegaan worden. Indien uit deze evaluatie blijkt dat de slechte toestroming toegeschreven kan worden aan de wijze van plaatsing en/of afwerking van de peilbuis kan staalname niet uitgevoerd worden. Analyseresultaten bekomen door bemonstering van zulke peilbuizen kan dan ook niet worden aanvaard binnen het onderzoek. Herplaatsing van de desbetreffende peilbuis dringt zich op.

Indien uit de evaluatie blijkt dat de slechte toestroming zijn oorsprong vindt in de lokale bodemopbouw kan staalname uitgevoerd worden. Hierbij is het evenwel noodzakelijk bij toepassing LFS gebruik te maken van slangen met een kleinere interne diameter. Op deze manier kunnen lagere pompdebieten aangelegd worden waardoor beïnvloeding van de veldmetingen en bekomen grondwaterstalen minimaal gehouden kan worden.

Een overzicht van een reeks elementen waarmee er rekening moet gehouden worden wordt hieronder gegeven:

- Indien de geologische karakteristieken een “normale” staalname zouden toelaten (K groot genoeg) dan kan er besloten worden dat er een probleem is met de betrokken peilbuis. Bijvoorbeeld de filter is niet goed geplaatst (in kleilaag, te ondiep,) of de boven het filtergrind geplaatste bentonietstop verstopt de filter. In dit geval moet een nieuwe peilbuis worden geplaatst en kan het grondwaterstaal afkomstig van de “slechte peilbuis” niet aanvaard worden.
- Indien de bovenvermelde reden niet geldt voor de betreffende peilbuis kan overwogen worden om een peilbuis met een grotere diameter te plaatsen en of een langere filter in dezelfde laag te plaatsen. Indien de toestroming niet verbetert zal toch een staal genomen worden. In dit geval moet er duidelijk in het rapport vermeld worden dat de standaardprocedure voorschriften met betrekking tot de staalname van grondwater opgenomen in CMA1/A.2 niet kon gevolgd worden. Tevens moet ook duidelijk vermeld worden waarom bij de staalname afgeweken werd van de geldende voorschriften.
- De staalname moet (na verversing) binnen de 24 uur gebeuren. Afwijkingen hierop moeten opgenomen worden in het rapport van het bodemonderzoek.
- Indien de terreincondities niet ideaal zijn voor grondwaterstaalname (bijvoorbeeld bij slechte toestroming van grondwater waardoor de waterkolom < 50% van de filterlengte bedraagt of bij droogpompen van de peilbuis) is het aan te raden om een bodemstaal te nemen op dezelfde diepte als de filterlocatie waar er zich een probleem met betrekking tot de watertoevoer voordoet. Analyse op dezelfde reeks parameters moet uitsluitend geven over de aanwezigheid van verontreiniging.
- Indien er geen duidelijkheid bestaat, moeten er meerdere stalen genomen worden van zowel bodem als grondwater en dit verspreid over het terrein.
- Indien, omwille van een slechte toestroming van grondwater, staalname uit de peilbuis niet goed kan gebeuren, is de “on-site” bepaling van parameters zoals O₂, pH, ORP en temperatuur zinloos. Metingen van O₂ en pH gebeuren dan best in het labo op de genomen stalen (enkel niet-geconserveerde stalen komen hiervoor in aanmerking!). De bekomen resultaten moeten daarenboven met de nodige omzichtigheid geïnterpreteerd worden.
- Indien de slechte toestroming te wijten is aan de wijze van peilbuisplaatsing (bijvoorbeeld een slecht gevende peilbuis in goed doorlatend sediment) moet een nieuwe peilbuis worden geplaatst. De slecht gevende peilbuis moet vervolgens buiten werking gesteld worden (zie §10).

7.10 PERIODE TUSSEN PEILBUIS PLAATSING EN STAALNAME

Het plaatsen van een peilbuis veroorzaakt verstoring van de geochemische gesteldheid van de ondergrond. Vlak na het plaatsen van een peilbuis kan de samenstelling door oplossing, complexvorming en dergelijke, veranderd zijn. Ook de aangebrachte bentonietstoppen hebben 24 uur nodig om volledig uit te zwellen. Om deze reden zal steeds minimaal 1 week gelaten worden tussen het moment van de peilbuisplaatsing en de staalname, tenzij de aanwezige bodemverontreiniging anders vereist. Indien hiervan afgeweken wordt, moet in het rapport van het bodemonderzoek duidelijk aangegeven worden dat de procedure voor staalname niet gevolgd werd. Tevens moet de nodige argumentatie worden opgenomen in het rapport van het bodemonderzoek.

Deze regel is niet van toepassing bij het gebruik van de zogenaamde tijdelijke peilbuis (zie §3.5) waarbij het mogelijk is om dadelijk, na plaatsing van de filter, een staal te nemen.

7.11 STAALNAME GRONDWATER

7.11.1 ALGEMENE RICHTLIJNEN

- Voor zover dit te achterhalen is, worden opeenvolgende grondwaterstaalnames uitgevoerd van de minst vervuilde naar de meest vervuilde locatie.
- Voor elke staalname moet de staalnameslang vervangen worden. Het achterlaten van staalnameslangen in peilbuizen is niet toegestaan. Dit geldt eveneens voor hergebruik in dezelfde peilbuizen alsook voor het gebruik van eenzelfde staalnameslang voor het schoonspoelen na plaatsing, of het voorpompen, of voor staalname van verschillende peilbuizen.
- Staalnameslangen (PE-slang én siliconenslangen) moeten zo kort mogelijk gehouden worden.
- Bij elke grondwaterstaalname moeten nieuwe wegwerphandschoenen worden gebruikt.
- De recipiënten moeten in één beweging belvrij worden afgevuld. Er mag geen luchtbel aanwezig zijn in de recipiënten. Indien na staalname blijkt dat nog luchtbellens in het recipiënt aanwezig zijn, kunnen deze recipiënten worden bijgevuld met uitzondering voor analyse op vluchtige verbindingen (zie §7.11.4).
- Indien een overvulling heeft plaatsgevonden van recipiënten met conserveermiddel moet een nieuwe staalname (met nieuw recipiënt) worden uitgevoerd.
- Reinig of vervang na iedere staalname dat deel van het staalnameapparaat dat in contact is gekomen met het grondwater. Indien bepaalde delen in contact komen met grondwater en deze niet gereinigd dan wel vervangen kunnen worden, kan het type pomp niet aangewend worden voor de staalname van grondwater in het kader van decretale bodemonderzoeken. Afhankelijk van de karakteristieken van de techniek is aanwending bij schoonspoelen na plaatsing mogelijk (zie ook tabel 2).
- Onmiddellijk na staalname moet een stijging van de temperatuur van het genomen staal worden tegengegaan. De genomen stalen moeten hiervoor op het terrein gekoeld bewaard worden in een koelbox, in afwachting van en tijdens transport naar de bewaarplaats voor de stalen of het laboratorium.

7.11.2 RECIPIËNTEN

- De recipiënten moeten onmiddellijk van een identificatie (projectnummer, peilbuisnummer, datum staalname...) voorzien worden. Richtlijnen betreffende de te gebruiken recipiënten en de conservering van de genomen grondwaterstalen worden weergegeven in de procedure CMA/1/B.
- Met betrekking tot de conservering wordt aanbevolen om met voor geconserveerde recipiënten te werken. Toevoeging op het veld van conserveermiddelen is omslachtig en minder nauwkeurig uit te voeren.
- Het gebruik van recipiënten waarvan de houdbaarheid van de conserveermiddelen overschreden is, is niet toegestaan.
- Gebruik van recipiënten opgebouwd uit andere materialen dan deze vermeld onder procedure CMA1/B is niet toegelaten.

7.11.3 GRONDWATERSTAALNAME DOOR MICROPURGING (LOW FLOW STAALNAME)

Bij deze methode wordt met een zeer laag debiet ($0,2 \text{ l/min} \pm 0,1 \text{ l/min}$) grondwater onttrokken ter hoogte van het filtergedeelte van de peilbuis (op de diepte waar men een staal wenst te nemen). Indien micropurging wordt toegepast en er hierbij geen luchtbellens worden aangezogen, moeten de veldparameters worden opgevolgd in gesloten kring (doorstroomcel). De bovenliggende waterkolom wordt op deze wijze niet “ververst”. Als er ter hoogte van het filtergedeelte voldoende spoeling is

gebeurd (zie §7.5) kan er een staal genomen worden. Het gebruik van packers kan hier zijn nut hebben daar er dan zeker minder watervolume moet verwijderd worden tijdens de spoeling. Bij staalname van grondwater d.m.v. micro-purging (low flow sampling) wordt als volgt te werk gegaan:

- De staalname gebeurt tegen hetzelfde of een lager debiet dan het voorpompen (zie §7.5):
 - algemeen: staalnamedebiet richtinggevend 0,1 – 0,2 l/min, afhankelijk van de te analyseren parameters
 - staalnamedebiet snijdende peilbuizen: 0,1 l/min
 - staalname van vluchtige verbindingen: een staalnamedebiet van 0,1 – 0,2 l/min moet gehanteerd worden (dwingend)
- De staalname start zonder de pomp te stoppen na het voorpompen.
- Tijdens het voorpompen en de tijdens de staalname mag het waterniveau niet zakken tot in het filtergedeelte, tenzij de staalname wordt uitgevoerd op een bestaande snijdende peilbuis.
- Bij staalname moet de staalnameslang zich op tenminste ~0,5 m boven de onderzijde van de **filter** bevinden (afhankelijk van de aanwezigheid en de omvang van slibvang, de hoogte van de in de peilbuis aanwezige grondwaterkolom en de positionering van de filterstelling t.o.v. verontreinigde zones in het bodemprofiel).
- Turbulentie moet steeds vermeden worden door:
 - met een voldoende laag debiet te pompen (zie hierboven);
 - het recipiënt recht te houden houden;
 - de PE-slang tot beneden in het recipiënt te brengen;
 - het contact tussen PE-slang en vloeistof in het recipiënt minimaal te houden (max 0,5 cm);
 - de PE-slang mee op te voeren met stijgende vloeistofspiegel;
 - na afvullen van het recipiënt, het gedeelte van de PE-slang dat in contact is geweest met conserveermiddel verwijderen (i.e. afknippen) alvorens een volgend recipiënt te vullen;
- Bij het vullen van de recipiënten moet volgende volgorde worden gehanteerd:
 1. recipiënten zonder conserveermiddel;
 2. recipiënten met vaste conserveermiddelen (e.g. ascorbinezuur);
 3. recipiënten met vloeibare conserveermiddelen.Tijdens het vullen van recipiënten met conserveringsmiddel moet het overlopen van recipiënten vermeden worden.

7.11.4 STAALNAME VAN GRONDWATER VERONTREINIGD MET VLUCHTIGE VERBINDINGEN – ZWARE METALEN

Bij staalname voor analyse op vluchtige verbindingen en/of zware metalen moet men al het nodige doen om contact met zuurstof te vermijden. Verlies van componenten ten gevolge van vervluchtiging of neerslagvorming kan al in de staalnameslang gebeuren.

Volgende aanvullende richtlijnen moeten bij de staalname voor analyse naar VOC' en zware metalen dan ook opgevolgd worden:

- Staalname voor analyse op vluchtige verbindingen en/of zware metalen mag enkel gebeuren uit peilbuizen met niet-snijdende filter behalve wanneer het snijdende peilbuizen betreft die geplaatst werden vóór 18/01/2012 (zie ook §7.3).
- Bij het voorpompen en tijdens de effectieve staalname van peilbuizen met niet-snijdende filter mag het grondwaterpeil nooit onder de bovenkant van de filter komen te staan.
- Turbulentie en belvorming in de staalnameslangen moet steeds vermeden worden (zie §7.11.3).
- In sommige gevallen kan het gebruik van packers (afsluiters) een betere staalname garanderen.
- Bijvullen van recipiënten is niet toegestaan. Indien blijkt dat er een head space in het recipiënt aanwezig is, moet de staalname opnieuw worden uitgevoerd.

- Aan de hand van een staalnamecampagne van grondwater verontreinigd met enerzijds VOCI's en anderzijds methaan, ethaan en etheen door middel van verschillende pompen is in het algemeen gebleken dat er met de slangenpomp; de centrifugaalpomp; de pompelpomp; de pulsknikker en de balgpomp gelijke resultaten bekomen werden. Voor grondwaterstalen genomen met de kogelklepmonsternemer of bailer worden afwijkende resultaten bekomen voor de analyse naar VOCI's, methaan, ethaan en etheen. De resultaten (analyses) bekomen voor deze staalname techniek zijn significant lager dan deze teruggevonden voor de andere pompen. De kogelklepmonsternemer of bailer mag niet gebruikt worden voor de staalname van grondwater verontreinigd met VOCI's, methaan, ethaan en etheen. Een overzicht van de staalnameapparatuur die kan worden aangewend in het kader van analyse op vluchtige verbindingen is opgenomen in tabel 2.
- Bij staalname voor analyse op VOC's moet contact met omgevingslucht worden vermeden.
- Instelling van het staalnamedebiet moet voldoende laag zijn en mag de waarde van 0,1 – 0,2 L/min **niet** overschrijden (zie §7.3).
- Ingeval er head space aanwezig is in het recipiënt moet een nieuwe staalname worden uitgevoerd. Bijvullen is niet toegestaan.

7.11.5 RICHTLIJNEN PFAS-STALNAMES

Wanneer staalnames gebeuren in het kader van PFAS-analyses, moet rekening worden gehouden met volgende richtlijnen:

- In de mate van het mogelijke moet nagegaan worden (bij de leverancier / aan de hand van analyses) of het materiaal gebruikt bij staalnames voor analyse op PFAS, PFAS kan bevatten. Een overzicht van mogelijke PFAS-houdende elementen wordt in de checklist, opgenomen in de OVAM-richtlijn PFAS, weergegeven.
- Elk rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden, dit houdt ook rechtsreeks contact met de handschoenen in.
- Reinigen van materiaal:
 - Enkel met water van drinkwaterkwaliteit;
 - Bij de toepassing van reinigingsmiddel mag enkel gebruik gemaakt worden van PFAS-vrije detergents en moet grondig worden nagespoeld. Het gebruik van Deconex is niet toegestaan;
- Voor wat het gebruik van werkwater betreft gelden de richtlijnen weergegeven in §6.5 van de CMA-procedure CMA/1/A.1 "Staalname van het vaste deel van de aarde".
- Het gebruik van de peristaltische pomp voor het nemen van (grond)waterstalen is toegestaan indien de staalname volgens de principes van low flow gebeurt en alle staalnameslangen werden vervangen voor de staalname.
- Waterstalen voor de analyse van PFAS worden niet gefiltreerd.
- Het gebruik van koelelementen wordt toegestaan onder de volgende voorwaarden:
 - de koelelementen vertonen geen lekken;
 - alleen harde koelelementen worden toegestaan, de flexibele koelelementen niet omdat ze een grotere kans op scheuren hebben.
- Er wordt geen beperking opgelegd in te dragen regen-, veiligheids- en andere kledij indien aan volgende voorwaarden wordt voldaan:
 - Rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden;
 - Afloop van hemelwater via de kledij in het staal moet worden vermeden;
 - Kledij aangewend bij staalname mag niet worden gewassen met wasverzachter.

- Richtlijnen met betrekking tot conservering en recipiënten zijn opgenomen in de procedure CMA/1/B.

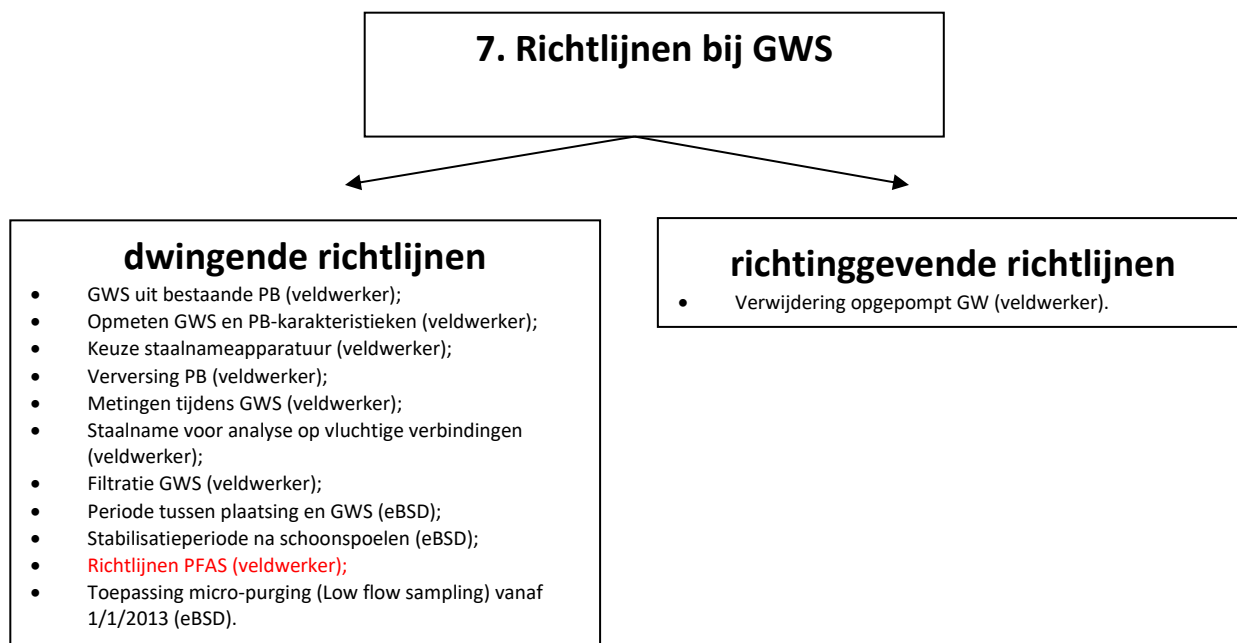
7.12 SAMENVATTING CRITERIA LOW FLOW STAALNAME

- Constant laag debiet : 0,1 tot 0,5 l/min
- Natuurlijke aanvulsnelheid van de te bemonsteren aquifer mag niet worden overschreden
- Waterniveau mag niet onder de top van het filtergedeelte zakken
- Aanwezigheid drijfslagen nagaan voor de verversing

Tabel 4 - Samenvatting criteria low Flow staalname

	Freatische (ondiepe) peilbuizen		Diepe peilbuizen (> 15,0 m-mv)
Filterstelling	snijdend	Niet-snijdend	Niet-snijdend
Voorpompdebiet	< 0,2 l/min	< 0,5 l/min	< 0,5 l/min
Staalnamedebiet vluchtige verbindingen	< 0,1 l/min	< 0,2 l/min	< 0,2 l/min
Staalnamedebiet niet- vluchtige verbindingen	< 0,1 l/min	< 0,5 l/min	< 0,5 l/min
Maximale peildaling	10 cm	10 cm	50 cm

7.13 SCHEMATISCH OVERZICHT



8 OPMETEN VAN DRIJFLAGEN EN ZINKLAGEN

8.1 DRIJFLAGEN

In het geval er een drijfslaag aanwezig is in de peilbuis, is het nemen van grondwaterstalen niet van toepassing. Grondwaterstalen afkomstig van filters waarin een drijfslaag aanwezig is, kunnen niet worden gebruikt voor de bepaling van de grondwaterkwaliteit.

Met drijfslaag wordt bedoeld: de aanwezigheid van puur product ter hoogte van de grondwatertafel. Het gaat normaal om producten die een kleinere dichtheid hebben dan water, waardoor ze op het grondwater blijven drijven. Er moet echter een duidelijk onderscheid gemaakt worden tussen “puur” product en drijfslaag.

8.2 DEFINITIES

Puur product: (vloeibare) verontreiniging die voorkomt in de bodem als afzonderlijke fase. Al dan niet mobiel. Met het begrip puur product hangt de term **retentiecapaciteit** van de bodem samen. Het puur product is mobiel (met andere woorden het blijft niet op dezelfde plaats en verspreidt zich bijvoorbeeld met het grondwater) indien de retentiecapaciteit van die bepaalde bodem wordt overschreden.

Drijfslaag: puur product (slecht wateroplosbaar) dat voorkomt op het grondwaterniveau (ter hoogte van de grondwatertafel en in de water-capillaire zone) en daar aanleiding geeft tot een puur-product spiegel. Het puur product is in dit geval mobiel. Indien er geen vloeistofspiegel wordt gevormd is het puur product capillair aanwezig.

Retentiecapaciteit: de retentiecapaciteit van een bodem wordt gedefinieerd als het gemiddelde volume puur product dat door de bodem per volume-eenheid kan worden vastgehouden.

8.3 PUUR PRODUCT VERSUS DRIJFLAAG

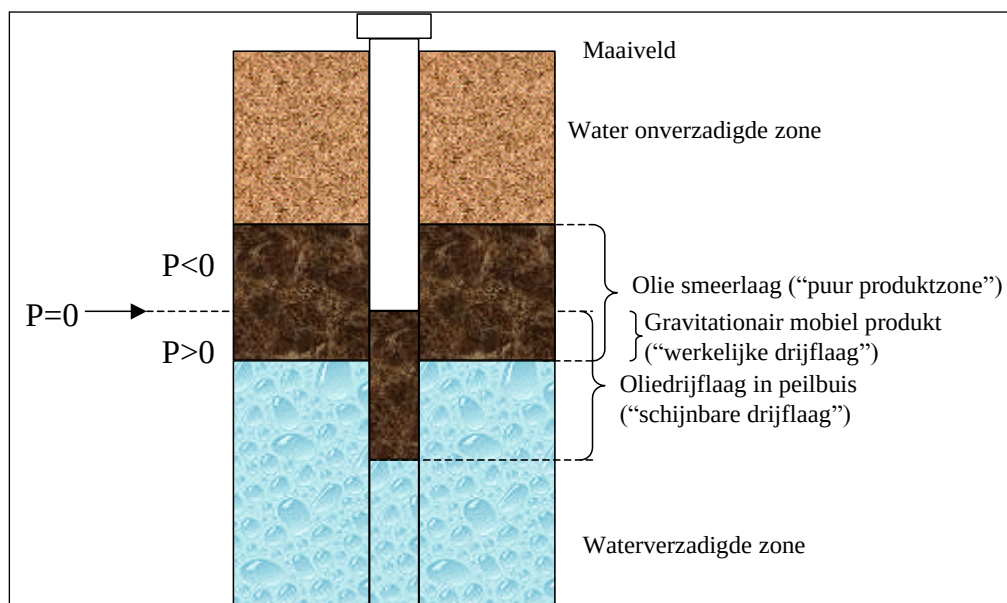
Het onderscheid tussen “puur product” en “drijfslag” ligt in de al dan niet mobiliteit van het product ter hoogte van het grondwatervniveau. Dit is dus ook functie van bijvoorbeeld seizoenale effecten, waardoor het ontstaan van drijfslagen, gevormd door stijging van de grondwatertafel, kan voorkomen.

In de onderstaande figuur 5 wordt het voorkomen van een puur productzone van oliecomponenten rond het grondwatervniveau weergegeven.

Van boven naar beneden onderscheidt men:

- de water onverzadigde zone (lucht in de bodemporiën);
- de olie verontreinigde zone (olie/lucht in de poriën; “competitie” tussen lucht en olie);
- de olie verontreinigde zone (olie/water in de poriën; “competitie” tussen water en olie);
- de water verzadigde zone (water in de poriën).

In normale (minerale) bodems zijn de adhesiekrachten tussen water en de bodempartikels groter dan de adhesiekrachten tussen olie en de bodempartikels, die op hun beurt groter zijn dan de adhesiekrachten tussen lucht en de bodempartikels. Dit leidt tot capillaire effecten, waarbij in het droge bodemgedeelte de olie zich verspreidt tot in de kleine poriën (de olie “bevochtigt” de bodemdeeltjes) en daarbij de lucht verdringt (naar de grote poriën). In de natte bodemzone treedt competitie op tussen water en olie voor de poriën, waarbij nu water “liever” op het contactvlak met de bodemdeeltjes zit. Bij een stijgende watertafel in een olieverontreinigde bodemlaag zal het water dan de olie verdringen uit de kleine poriën, waarbij de olie gedeeltelijk gevangen raakt in de poriën. Hierdoor ontstaat er een “smeerzone” (= de zone waarin de olie als het ware uitgesmeerd wordt) die gevormd wordt rond het grondwatervniveau als gevolg van op- en neergaand grondwater.



Figuur 5 - Schematische voorstelling van de wijze van voorkomen van een puur-productzone (olie) rond het grondwatervniveau en de begrippen “schijnbare” en “werkelijke” drijfslag (P = olie - capillaire druk, $P = 0$: oliespiegel)

In een snijdende peilbuis, geplaatst in de smeerzone, kan een drijf laag ontstaan. Dit wil echter niet zeggen dat er sprake is van een werkelijke (mobiele) drijf laag in de bodem. Dit hangt af van de capillaire druk in de poriën in de olie verontreinigde zone. Er is slechts sprake van een werkelijke drijf laag indien er zich een oliespiegel vormt (definitie: horizontaal vlak waar de olie-capillaire druk P gelijk is aan nul). Onder de oliespiegel is de druk positief (vergelijk met het begrip hydrostatische druk), boven de oliespiegel is de druk negatief.

Indien er in de bodem geen oliespiegel bestaat, is er enkel sprake van capillair aanwezige olie, die niet onder invloed van de zwaartekracht uitstroomt in een peilbuis.

Peilbuizen geplaatst voor onderzoek naar de aanwezigheid van drijf lagen moeten altijd worden voorzien van een snijdende filter.

8.3.1 OPMETING VAN DRIJLAGEN

De opmeting van drijf lagen kan gebeuren met behulp van een vloeistoflagenmonsternemer (met doorzichtig reservoir) of met een specifieke sonde voor opmeting van drijf lagen. De op te meten drijf laag moet “in evenwicht” zijn. De druk van de olie is dan in evenwicht met de druk van het product in de bodem. De dikte van een drijf laag in een peilbuis die recentelijk afgepompt werd zal in functie van de tijd veranderen en is dus niet in evenwicht).

De dikte van drijf lagen aangetroffen op een zelfde terrein, opgemeten in peilbuizen, kan sterk variëren, zowel in functie van de plaats als de tijd, en dit als gevolg van de aanwezigheid van heterogeniteit van de ondergrond doch ook door de fluctuaties van de grondwaterstand. Deze laatste effecten kunnen erg belangrijk zijn ten gevolge van de seizoenale variaties. Het is daarom ook aan te raden om meerdere malen de dikte van drijf lagen op te meten.

Indien er geen drijf laag aangetroffen werd op een terrein waar er sterke vermoedens zijn dat dit wel het geval is, is het eveneens aangeraden om meerdere malen opmetingen uit te voeren op tijdstippen langer dan 1 week na de plaatsing van de peilbuizen.

Door de aanwezigheid van een drijf laag (puur product) wordt de waterkolom in de peilbuis naar beneden gedrukt. Als men echter de dichtheid van het product waaruit de drijf laag bestaat kent en de dikte van de drijf laag gemeten heeft kan men ook de werkelijke waterstand berekenen (§8.3.1.1).

De dikte van de drijf laag bestaande uit LNAPL (light nonaqueous phase liquids) in een peilbuis is meestal groter dan de dikte van de drijf laag in de omringende watervoerende laag. In de literatuur wordt een factor tussen 2 tot 10 maal teruggevonden. De in de peilbuis opgemeten dikte wordt ook wel de schijnbare dikte van de drijf laag genoemd.

De dikte van de drijf laag kan, afhankelijk van de aard van het puur product, echter ook kleiner zijn dan de zone waarover het product aangetroffen wordt in de waterlaag. Dit kan bijvoorbeeld het geval zijn bij goed wateroplosbare stoffen zoals benzeen. Dus de vuistregel dat “de dikte van de drijf laag in de peilbuizen 2 tot 10 maal groter zou zijn in vergelijking met de dikte in de watervoerende laag” gaat niet altijd op.

Gezien de mogelijke variaties in dikte van de drijf laag in de peilbuis is het zelden mogelijk om aan de hand van de dikte van de drijf laag een “exacte” dikte van de zone in de bodem te berekenen. Enkel een benaderende schatting kan. Dit is slechts mogelijk als er een reeks veld- en

bodemkarakteristieken gekend zijn. Gezien de complexiteit van het probleem is er tot nu toe geen methode voorhanden waarmee dit op een eenvoudige wijze kan bepaald worden.

8.3.1.1 OMREKENING VAN HET WATERPEIL

De berekening van de waterhoogte in een peilbuis waar er een drijflaag aanwezig is, gebeurt als volgt:

$$h_c = h_m + (H_o * (\rho_o / \rho_w))$$

Waarbij: h_c = gecorrigeerde waterhoogte^(*) (m);

h_m = gemeten hoogte van het water – drijflaag scheidingsvlak^(*) (m);

H_o = dikte van de drijflaag (m);

ρ_o = dichtheid drijflaagproduct (kg/m³);

ρ_w = dichtheid van water (kg/m³);

^(*) al de hoogtes worden gemeten ten opzichte van een vast referentiepeil bijvoorbeeld in mTAW.

8.3.1.2 DIKTE PUUR PRODUCT ZONE

In de literatuur is er informatie terug te vinden betreffende de omrekening van de opgemeten dikte naar de overeenkomstige dikte in het watervoerend pakket (EPA, Fetter, 1999, de Marsily, 1981). Het toepassen van deze methoden dient altijd met de nodige voorzichtigheid te gebeuren. Daarnaast is het toepassen van berekeningsmethoden gebaseerd op empirische vergelijkingen af te raden.

De meest betrouwbare methode om de dikte van de zone waarin zich puur product bevindt te bepalen is het nemen van ongeroerde stalen. Vervolgens kan met behulp van oliedectietest en/of door toevoegen van olierood aanwezigheid van puur product worden nagegaan.

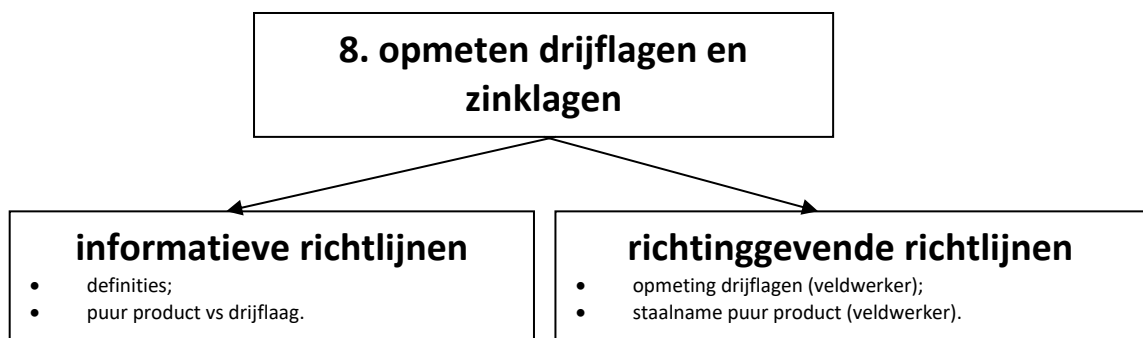
8.3.2 ZINKLAGEN

In het geval er een zinklaag aanwezig is in de peilbuis is het nemen van grondwaterstalen niet van toepassing. Grondwaterstalen afkomstig van filters waarin een zinklaag aanwezig is, kunnen niet worden gebruikt voor bepaling van de grondwaterkwaliteit. Wel kan een staal van de zinklaag (puur product) genomen worden voor analyse. De aanwezigheid en eventueel de opmeting van de dikte van de zinklaag kan eveneens gebeuren door middel van een specifieke sonde. Gezien de aard van de producten die zinklagen vormen (dichtheid groter dan water), is het niet mogelijk om een omrekening uit te voeren ter bepaling van de “dikte” van de zone waarin de zinklaag in de watervoerende laag aangetroffen wordt.

8.3.3 STAALNAME PUUR PRODUCT

In het geval voldoende puur product aangetroffen wordt in een peilbuis (dikte > ~1cm) kunnen hiervan d.m.v. van een vloeistoflagenmonsternemer (zie §6.2.3.2) of met de slangenpomp stalen genomen worden.

8.4 SCHEMATISCH OVERZICHT



9 RAPPORTAGE

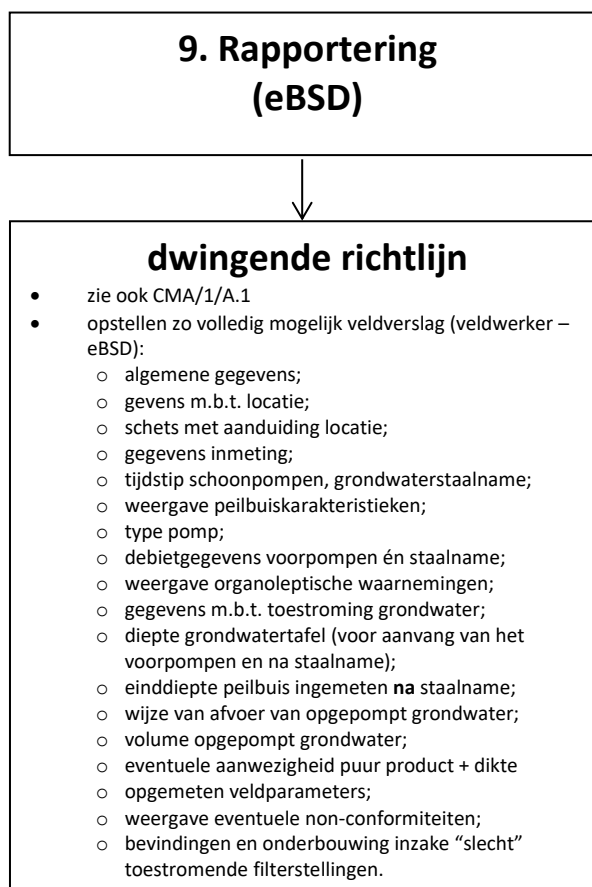
Een eerste beschrijving van de stalen (zintuiglijke en organoleptische waarnemingen) moet onmiddellijk ter plaatse worden opgemaakt en moet worden opgenomen in de uiteindelijke rapportage van het bodemonderzoek.

Volgende punten moeten per peilbuis worden meegenomen in de registratie van de veldwaarnemingen:

- datum grondwaterstaalname;
- identificatie onderzoeksterrein;
- identificatie veldwerker(s);
- peilbuisnummer en filterdiepte;
- type peilbuis (permanent/tijdelijk, snijdend/niet-snijdend, genest, MLW's)
- type pomp (zowel bij schoonspoelen, voorpompen als bij staalname);
- aanwezigheid zand- / slibvang;
- omgevingsfactoren: omdat lokale omgevingsfactoren een invloed kunnen hebben op de te bekomen resultaten is het aangewezen deze te registreren in het veldverslag. Hieronder wordt verstaan: in vlakke zon of schaduw,
- start- en eindtijdstip voorpompen (inclusief intervallen bij intermitterend pompen);
- bij slechte toestroming:
 - evaluatie oorzakelijk verband;
 - tijdstip voorpompen indien dit niet op hetzelfde moment is gebeurd als de staalname (24u-bemonstering);
- het debiet bij voorpompen én staalname;
- totale duur van de staalname;
- volume grondwater opgepompt;
- diepte grondwatertafel voor aanvang van het voorpompen-en na staalname;
- registratie peildalingen (**monitoringsreeks**)
- einddiepte van de peilbuis (opgemeten vooraf aan het voorpompen of na staalname)
- organoleptische waarnemingen (kleur, geur, helderheid, ...);
- monitoringsreeks meetwaarden veldmetingen (pH, ORP, T; indien van toepassing ook O₂-gehalte, geleidbaarheid, turbiditeit);
- indien van toepassing volume werkwater gebruikt bij peilbuisplaatsing en of dit reeds bij plaatsing werd verwijderd (zie §3.4.9).

- de diepte en dikte eventueel aanwezig puur product;
- wijze van verwijdering van het opgepompt grondwater;
- niet-conformiteiten ten opzichte van de voorschriften opgenomen in voorliggende procedure zowel als andere afwijkende elementen die op terrein werden vastgesteld;
 - bij niet respecteren criteria peildalingen (ΔP : zie §7.7);
 - aanwezigheid van staalnameslangen voorgaand aan de staalname (inclusief toestand ervan);
 - mogelijke verzanding;
 - oppervlakkige beschadiging van peilbuis / straatpot en de mogelijke consequenties hiervan naar beïnvloeding resultaat;
 - labelling intact?
 - ...
- in geval staalname wordt uitgevoerd in bestaande peilbuizen moet een inschatting gemaakt worden van de toestand van de peilbuis. (zie §7.2 ; §7.3);
- in geval staalname wordt uitgevoerd ter hoogte van slecht toestromende filterstellingen (bestaande en/of nieuw geplaatste peilbuizen) wordt verwezen naar §7.9 (Peilbuizen met een “slechte” toestroming aan grondwater). De bevindingen en onderbouwing ervan moeten worden opgenomen in het rapport van het bodemonderzoek.

9.1 SCHEMATISCH OVERZICHT



10 OPVULLING VAN DEFINITIEF BUITEN GEBRUIK GESTELDE PEILBUIZEN

Peilbuizen die niet meer gebruikt worden of die om een of andere reden buiten werking moeten gesteld worden moeten opgevuld worden.

Peilbuizen moeten buiten gebruik gesteld worden bij:

- verzanding, in eerste instantie kan getracht worden om de peilbuis schoon te spoelen en de doorstroming van de peilbuis te herstellen. Indien de verzanding in die mate is opgetreden dat de doorstroming van de peilbuis niet kan hersteld worden moet de peilbuis buiten gebruik worden gesteld.
- beschadiging van de blinde buis onder maaiveld.
- dichtslibben van de peilbuis als gevolg van het onoordeelkundig aanbrengen van een kleistop.
- beïnvloeding vanaf het maaiveld waardoor geen representatieve staalname meer kan gebeuren.
- lekkage bijvoorbeeld als gevolg van een onoordeelkundige plaatsing van de kleistoppen (zowel bij geneste peilbuizen als bij enkele peilbuizen).
- indien de toestroming van het grondwater onvoldoende is in vergelijking met wat verwacht wordt op basis van de lithologie.

Het buiten gebruik stellen van peilbuizen moet als volgt gebeuren:

- Verwijder al de instrumenten uit de peilbuis (pompen, registratieapparatuur, ...).
- Verwijder de “afwerkingen” van de peilbuis (betonvoer, straatpot, ...).
- Indien mogelijk moet de peilbuis volledig verwijderd worden. Vervolgens moet het boorgat worden opgevuld in functie van de verontreinigingstoestand en de bodemopbouw van de ondergrond:
 - Indien vereist door de verontreinigingssituatie of de bodemopbouw of bij twijfel over de aanwezigheid van afsluitende lagen, moet het boorgat volledig opgevuld worden met zwelklei om aldus verdere verspreiding van de verontreiniging door een onoordeelkundige heraanvulling te vermijden. Het van onderuit aanbrengen van vloeibare grout is hierbij verplicht (zie CMA-procedure CMA/1/A.1 – Vaste deel van de aarde; §6.9 – Afwerking boorgat / grouting).
 - Indien de doorboorde sedimenten opgebouwd zijn uit goed doorlatende sedimenten (zand) kan het boorgat opgevuld worden met filtergrind.
- Indien het niet mogelijk is de aanwezige peilbuis te verwijderen:
 - Zaag de peilbuis tot minstens 10 cm onder het maaiveld af.
 - Vervolgens moet de peilbuis (= de buis zelf) worden opgevuld met grout, klei (bentoniet) of een ander ondoorlatend inert materiaal ($K < 10^{-8}$ m/s). Voor peilbuizen tot 8 m diepte moet de opvulling gebeuren over de gehele lengte van de peilbuis. Voor diepere peilbuizen moet een opvulling voorzien worden van minstens 8 m waarbij het filtergedeelte minstens 4 m onder de top van de opvulling aanvangt. Daarenboven mag de opvulling gebeuren met niet verontreinigd bodemmateriaal.
- Ter hoogte van het maaiveld wordt een afwerking voorzien in functie van het gebruik van het terrein.

Passieve staalnametechnieken voor grondwater

INHOUD

1	Inleiding	3
2	Beschrijving technieken	4
2.1	<i>Grijp samplers</i>	4
2.2	<i>Evenwichtsgebaseerde samplers</i>	4
2.3	<i>Kinetische samplers</i>	5
3	Keuze van de passieve grondwaterstaalname techniek	5
4	Algemene richtlijnen	6
4.1.1	Voorpompen	6
4.1.2	Diepte staalname	6
4.1.3	Blootstellingsduur	6
4.1.4	Plaatsing – ophalen sampler	6
4.1.5	Substaalname	7
4.1.6	Clogging	7
4.1.7	Samplers – staalnamepatronen - recipiënten	7
4.1.8	Richtlijnen PFAS-staalnames	7
4.1.9	Bewaring	8
4.1.10	Plaatsing in bestaande peilbuizen	8
5	Rapportage	8

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt de procedure CMA/1/A.3 van november 2015.

Zoals reeds vermeld in de procedure CMA/1/A.2 is grondwateronderzoek een buitengewoon belangrijk element binnen het bodemonderzoek, waarbij nagegaan wordt in hoeverre een bodemverontreiniging zich bevindt tot in de verzadigde zone en daar verspreidt. Klassiek gezien gebeurt staalname van grondwater door middel van low flow staalname uit een peilbuis. De richtlijnen met betrekking tot klassieke staalname van grondwater zijn opgenomen in de hierboven vermelde procedure. Deze procedure sluit de toepassing van alternatieve staalnametechnieken, zoals passieve staalname van grondwater, echter niet uit (zie eveneens standaardprocedure beschrijvend bodemonderzoek).

Actieve grondwateronttrekking betreft echter een momentopname onderhevig aan dagelijkse concentratieschommelingen, waardoor het bijvoorbeeld mogelijk is dat bepaalde pollutiepieken niet worden opgemerkt. Bovendien is de invloedzone, die bij low flow staalname evenwel beperkter is dan bij de volumegebaseerde staalname, niet gekend. Deze is namelijk functie van onder andere de lokale bodemopbouw, de gebruikte pompapparatuur en het ingestelde debiet. Andere nadelen zijn het risico op vervluchtiging, mogelijke mixing en verdunningseffecten in het filterelement en het leegtrekken van filters geplaatst in minder doorlaatbare sedimenten. Om deze nadelen op te vangen wordt recent meer en meer aandacht besteed aan grondwaterstaalname door middel van passieve staalnametechnieken of passieve samplers (PAS). PAS zijn staalnametechnieken die toelaten om passief, zonder energievoorziening door een externe bron, pollutie te capteren gedurende plaatsing in peilbuizen zonder actief transport te bewerkstelligen. Identificatie en kwantificatie van de gecapteerde pollutie gebeurt door chemische analyse, na ophalen van de sampler.

De voorliggende CMA procedure met betrekking tot passieve staalname van grondwater bevat onder meer specifieke richtlijnen met betrekking tot 1) het al dan niet voorpompen, 2) substaalname en 3) aandachtsaspecten met betrekking tot enkele specifieke staalnametechnieken. De in dit document opgenomen technieken zijn gekozen op basis van commerciële beschikbaarheid, relatieve eenvoud in gebruik en de mogelijkheid tot het bekomen van reproduceerbare kwalitatieve en kwantitatieve meetgegevens.

Voor wat betreft de technische richtlijnen inzake plaatsing van peilbuizen, voorpompen van peilbuizen, opmeten van grondwaterstanden en peilbuis karakteristieken, staalname uit bestaande peilbuizen, vullen van recipiënten, type recipiënten en conserveringsmiddelen wordt verwezen naar:

- CMA procedure CMA/1/A.2 “Monsterneming grondwater”;
- CMA procedure CMA/1/B “Monsterconservering en –bewaring”.

2 BESCHRIJVING TECHNIEKEN

De verschillende technieken van passieve staalname van grondwater kunnen worden onderverdeeld in twee categorieën:

- de zogenaamde “grijp” samplers of “specifieke diepte” samplers;
- de samplers die zonder actief ingrijpen polluenten capteren in een ontvangende fase (evenwichtsgebaseerde en kinetische samplers).

Passieve samplers worden ter hoogte van het filtergedeelte van de peilbuis gehangen. Op deze manier worden alleen polluenten afkomstig uit dit diepte-interval en stroomopwaarts van de peilbuis opgevangen. Na verloop van tijd wordt de passieve sampler verwijderd en de ontvangende fase, of een substaal, wordt naar het laboratorium overgebracht voor analyse op de te bepalen parameters.

Passieve staalnamemethoden kunnen de low flow grondwaterstaalnametechniek niet vervangen (zie bepaling standaardprocedure BBO) maar bieden vaak een geschikte alternatieve staalnamemethode in het kader van de karakterisering en het risicobeheer van grootschalige grondwaterverontreinigingen en de opvolging van saneringswerken, met inbegrip van de interpretatie van polluentmassabalansen en de opvolging van MNA.

In onderstaande paragrafen zullen een aantal courant gebruikte passieve staalnametechnieken worden beschreven.

2.1 GRIJP SAMPLERS

Grijpsamplers werden ontwikkeld voor het bemonsteren van stilstaand water op een gewenste diepte. De sampler wordt met behulp van een kabel tot op de gewenste diepte gebracht waarna de sampler wordt gevuld met grondwater. De inhoud van de sampler wordt in-situ overgebracht in recipiënten. Omwille van het feit dat het bekomen staal vergelijkbaar is met een klassiek genomen grondwaterstaal, zijn grijpsamplers toepasbaar voor analyse op dezelfde range aan chemische parameters als bij de low flow staalname. Ook parameters geadsorbeerd aan zwevend stof en/of colloïden worden bemonsterd en kunnen aldus worden geanalyseerd.

2.2 EVENWICHTSGEBASEERDE SAMPLERS

Bij evenwichtsgebaseerde samplers ontstaat een evenwicht tussen de ontvangende fase van de sampler en het te bemonsteren (grond)water. De ontvangende fase bevindt zich achter een semi-permeabel membraan en kan bestaan uit een solvent of demi-water.

De drijvende kracht achter het polluenttransport naar de ontvangende fase berust op diffusie. De in het water opgeloste polluenten worden met de (grond)waterstroming naar de passieve sampler getransporteerd waar de polluenten door het semi-permeabel membraan diffunderen naar de ontvangende fase tot een evenwicht bereikt is. Indien dit evenwicht wordt verstoord door een daling van de concentraties in het grondwater, zullen de polluenten terug uit de ontvangende fase diffunderen naar het grondwater. Hierdoor is het genomen staal bij dit type van passieve samplers representatief voor de samenstelling van het grondwater gedurende de laatste dagen voor de grondwaterstaalname.

De tijd die nodig is voor het bereiken van het evenwicht is afhankelijk van het type pollutant en de opnamecapaciteit van de sampler en ligt in de grootteorde van enkele dagen tot weken. In het algemeen wordt een minimum tijdspanne van 2 weken aanbevolen. Voor sommige parameters waaronder explosieven is een langere equilibratietijd noodzakelijk.

Evenwichtsgebaseerde samplers worden vooral toegepast bij staalname van vluchtige organische verbindingen. De efficiëntie is afhankelijk van de karakteristieken van de te bemonsteren parameters (equilibratietijd, diffusiecoëfficiënt, adsorptie-desorptie eigenschappen), het type membraan, de temperatuur van het grondwater en de porositeit van de bodem.

2.3 KINETISCHE SAMPLERS

Bij kinetische samplers kan de ontvangende fase bestaan uit een chemisch reagens of een poreus ad- of absorbens. De ontvangende fase bevindt zich doorgaans achter een permeabele behuizing of een poreuze wand. Op basis van het verschil in transport doorheen de behuizing en de ontvangende fase, kan een onderscheid gemaakt worden tussen diffusie-gebaseerde passieve samplers en permeatie-gebaseerde passieve samplers.

Bij de permeatiegebaseerde PAS berust de drijvende kracht achter het pollutanttransport naar de ontvangende fase naast diffusie ook op ad- en absorptie van de pollutanten aan de ontvangende fase. In de voorziene staalnameperiode wordt geen evenwicht bereikt tussen het grondwater en de ontvangende fase. Permeatiegebaseerde samplers worden gekenmerkt door hoge opnamecapaciteiten van de ontvangende fase waardoor een continue aanrijking gebeurt tijdens de staalnameperiode.

De opnamecapaciteit van de kinetische sampler wordt niet alleen bepaald door de affiniteit met de pollutant, maar ook door de hoeveelheid adsorberend materiaal. Wanneer de concentraties in het grondwater dalen, zal bij het gebruik van kinetische samplers de pollutanten niet terug diffunderen naar het grondwater. Hierdoor zijn kinetische samplers geschikt om tijdsgemiddelde concentraties en pollutantfluxen in het grondwater te bepalen gedurende de staalnameperiode. De staalnameperiode moet zo gekozen worden dat er geen verzadiging optreedt van het adsorbens. Gebeurt dit wel, dan treedt een evenwicht op met het grondwater en kunnen geen tijdsgeïntegreerde concentraties en/of pollutantfluxen meer worden bepaald. De blootstellingstijd is functie van het type sampler en varieert van enkele minuten over uren tot dagen en maanden.

3 KEUZE VAN DE PASSIEVE GRONDWATERSTAALNAME TECHNIK

Zoals voor alle veldwerkcampagnes is het essentieel dat alle betrokken partijen het eens zijn met betrekking tot enerzijds de planning van het veldwerk, maar natuurlijk ook van de toe te passen staalnamemethode. De keuze van passieve staalnametechnieken moet door de eBSD onderbouwd worden en gebeuren in overleg met de opdrachtgever en de OVAM. De selectie van de passieve sampler is functie van 1) de doelstellingen van het uit te voeren onderzoek, 2) de target parameters, 3) de technische specificaties van de peilbuizen, 4) hydrogeologische karakteristieken en 5) locatiespecifieke omstandigheden.

Voor een gedetailleerd overzicht van beschikbare technieken voor passieve staalname, met weergave van het toepassingsgebied, de voor- en de nadelen, wordt verwezen naar het OVAM document “Toepassing van passieve staalnametechnieken voor grondwaterstaalname naar vluchtige verbindingen in het kader van het bodemdecreet – Literatuurstudie” (www.ovam.be).

4 ALGEMENE RICHTLIJNEN

4.1.1 VOORPOMPEN

Bij grijpsamplers moet altijd worden voorgepompt. De reden hiervoor is dat de staalname ogenblikkelijk gebeurt en er zonder voorpompen stagnerend water bemonsterd wordt in plaats van grondwater. Een uitzondering hierbij is wanneer 1) de grijpsampler gedurende een langere periode (enkele weken) voor de staalname in de peilbuis wordt geplaatst en 2) de peilbuis gekenmerkt wordt door een matige tot goede doorstroming.

Aangezien evenwichtsgebaseerde en kinetische samplers over langere periodes in de peilbuis worden geplaatst en er doorstroming is van het grondwater doorheen de sampler en/of diffusie van pollutanten plaatsgrijpt, is voorpompen hierbij niet noodzakelijk, tenzij bij toepassing in peilbuizen gekenmerkt door een slechte toestroming van grondwater (criterium “slechte toestroming”: zie procedure CMA/1/A.2 Grondwater).

4.1.2 DIEPTE STAALNAME

Passieve samplers worden ingezet op een vooraf bepaalde diepte gedurende een welbepaalde periode. Passieve staalnametechnieken moeten altijd ter hoogte van de filter worden uitgevoerd. Gedurende de volledige blootstellingsduur is het noodzakelijk dat de samplers volledig ondergedompeld zijn in het grondwater. Toepassing in snijdende peilbuizen is verboden. Snijdende peilbuizen die geplaatst werden vóór 18/01/2012 kunnen wel aangewend worden voor de toepassing van passieve staalname op voorwaarde dat de passieve sampler zich tijdens de blootstellingstijd steeds volledig onder de grondwatertafel bevindt.

Een grondige technische beschrijving van de peilbuis moet dan ook beschikbaar zijn. Voor bepaling van de grondwaterfluxen is de volledige opbouw van de peilbuis noodzakelijk, inclusief gegevens betreffende de filteromstorting en filtermateriaal.

4.1.3 BLOOTSTELLINGSDUUR

De blootstellingsduur is naast sitespecifiek eveneens functie van de sampler karakteristieken. De blootstellingsduur moet op voorhand bepaald worden rekening houdende met de grootte-orde van de parameterconcentraties en de grondwaterstromingssnelheid. Met betrekking tot kinetische PAS wordt de blootstellingstijd eveneens bepaald door de karakteristieken van het toe te passen adsorbens.

4.1.4 PLAATSING – OPHALEN SAMPLER

Het plaatsen en het ophalen van de PAS in de peilbuis moet zo geleidelijk mogelijk gebeuren om 1) verstoring, 2) het opwellen van fijnkorrelig sediment en 3) beschadiging van de PAS te voorkomen

4.1.5 SUBSTAALNAME

Bij verschillende passieve samplers moet het genomen staal worden overgebracht in de eigenlijke recipiënten. Waar het nemen van de stalen met passieve staalnametechnieken relatief weinig risico inhoudt op vervluchtiging van pollutanten, is de substaalname daar wel gevoelig aan. De substaalname dient te voldoen aan dezelfde richtlijnen voor het vullen van recipiënten, weergegeven in de CMA-procedure CMA/1/A.2 – monsterneming grondwater.

4.1.6 CLOGGING

Bij het ophalen van PAS, zeker bij langere blootstellingstijden, moet nagegaan worden of clogging heeft plaatsgevonden. Dit kan zowel door biologische activiteit (biofouling) als door het dichtslibben van de sampler. Indien clogging is opgetreden heeft analyse weinig zin.

4.1.7 SAMPLERS – STAALNAMEPATRONEN - RECIPIËNTEN

- Labelling
De samplers / substalen moeten, indien labeling niet vooraf is gebeurd, onmiddellijk na ophalen / vullen voorzien worden van een label met vermelding van projectnummer, peilbuisnummer, blootstellingsdiepte, datum plaatsing - ophalen...) voorzien worden.
- Recipiënten substalen grijp- en evenwichtsgebaseerde samplers
 - Richtlijnen betreffende de te gebruiken recipiënten en de conservering van de genomen grondwaterstalen worden weergegeven in de procedure CMA/1/B.
 - Met betrekking tot de conservering wordt aanbevolen om met voor geconserveerde recipiënten te werken. Toevoeging op het veld van conserveermiddelen is omslachtig en minder nauwkeurig uit te voeren.
 - Het gebruik van recipiënten waarvan de houdbaarheid van de conserveermiddelen overschreden is, is niet toegestaan.
 - Gebruik van recipiënten opgebouwd uit andere materialen dan deze vermeld onder procedure CMA1/B is niet toegelaten.
- Houdbaarheid
Het gebruik van samplers / staalnamepatronen waarvan de houdbaarheid overschreden is, is niet toegestaan.

4.1.8 RICHTLIJNEN PFAS-STAALNAMES

Wanneer staalnames gebeuren in het kader van PFAS-analyses, moet rekening worden gehouden met volgende richtlijnen:

- In de mate van het mogelijke moet nagegaan worden (bij de leverancier / aan de hand van analyses) of het materiaal gebruikt bij staalnames voor analyse op PFAS, PFAS kan bevatten. Een overzicht van mogelijke PFAS-houdende elementen wordt in de checklist, opgenomen in de OVAM-richtlijn PFAS, weergegeven.
- Elk rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden, dit houdt ook rechtsreeks contact met de handschoenen in. Het is bijgevolg noodzakelijk om een gereinigd hulpmiddel te gebruiken om het staal te nemen.
- Reinigen van materiaal:
 - Enkel met water van drinkwaterkwaliteit;

- Bij de toepassing van reinigingsmiddel mag enkel gebruik gemaakt worden van PFAS-vrije detergents en moet grondig worden nagespoeld. Het gebruik van Deconex is niet toegestaan;
- Waterstalen voor de analyse van PFAS worden niet gefiltreerd.
- Het gebruik van koelelementen wordt toegestaan onder de volgende voorwaarden:
 - de koelelementen vertonen geen lekken;
 - alleen harde koelelementen worden toegestaan, de flexibele koelelementen niet omdat ze een grotere kans op scheuren hebben.
- Er wordt geen beperking opgelegd in te dragen regen-, veiligheids- en andere kledij indien aan volgende voorwaarden wordt voldaan:
 - rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden;
 - afloop van hemelwater via de kledij in het staal moet worden vermeden;
 - Kledij aangewend bij staalname mag niet worden gewassen met wasverzachter.
- Bij passieve staalname van (grond)water mogen alleen passieve samplers worden gebruikt waarvan aangetoond is dat ze geen PFAS boven de LOQ uitlogen in het waterstaal.
- Richtlijnen met betrekking tot conservering en recipiënten zijn opgenomen in de procedure CMA/1/B.

4.1.9 BEWARING

PAS / substalen moeten koel en donker bewaard worden.

Onmiddellijk na staalname moet een stijging van de temperatuur van de PAS of het substaal tegengegaan worden. De samplers / substalen moeten hiervoor op het terrein gekoeld bewaard worden in een koelbox, in afwachting van en tijdens transport naar de bewaarplaats voor de stalen of het laboratorium. Voor specifieke vereisten wordt verwezen naar richtlijnen van de desbetreffende producenten.

4.1.10 PLAATSING IN BESTAANDE PEILBUIZEN

Voor de toepassing van PAS in bestaande peilbuizen moet in eerste instantie nagegaan worden over de gegevens die noodzakelijk zijn in functie van de toe te passen techniek gekend zijn. Verder wordt verwezen naar de richtlijnen opgenomen in de CMA-procedure CAM/1/A.2 §7.2.

5 RAPPORTAGE

Een eerste beschrijving van de samplers / substalen (zintuiglijke en organoleptische waarnemingen) moet onmiddellijk ter plaatse worden opgemaakt en moet worden opgenomen in de uiteindelijke rapportage van het bodemonderzoek.

Volgende punten moeten per sampler worden meegenomen in de registratie van de veldwaarnemingen:

- diepte grondwatertafel (voor en na toepassing PAS);
- diepte peilbuis (vooraf aan toepassing PAS)
- de diepte en dikte eventueel aanwezig puur product;
- blootstellingsduur
 - datum plaatsing PAS

- datum ophalen PAS;
- identificatie onderzoeksterrein;
- identificatie veldwerker(s);
- peilbuisnummer, filterlengte;
- plaatsingsdiepte PAS
- indien voorpompen:
 - start- en eindtijdstip
 - type pomp
 - debiet opgepompt volume
 - volume opgepompt grondwater
 - organoleptische waarnemingen (kleur, geur, helderheid, ...);
- eventuele opmeting veldparameters (pH, ORP, T; indien van toepassing ook O₂-gehalte, geleidbaarheid, turbiditeit);
- aanwezigheid zand- / slibvang;
- organoleptische waarnemingen bij ophalen PAS (indien van toepassing: kleur, geur, helderheid, clogging, eventuele beschadiging,....)
- omgevingsfactoren: omdat lokale omgevingsfactoren een invloed kunnen hebben op de te bekomen resultaten is het aangewezen deze te registreren in het veldverslag. Hieronder wordt verstaan: in vlakke zon of schaduw,
- niet-conformiteiten ten opzichte van de voorschriften opgenomen in voorliggende procedure zowel als andere afwijkende elementen die op terrein werden vastgesteld;
- oppervlakkige beschadiging van peilbuis / straatpot en de mogelijke consequenties hiervan naar beïnvloeding resultaat;
- labelling intact?
- in geval toepassing van PAS wordt uitgevoerd in bestaande peilbuizen moet een inschatting gemaakt worden van de toestand van de peilbuis. (zie CMA procedure CMA/1/A.2 § 7.2 Staalname uit bestaande peilbuizen+ §7.3 Opmeten van grondwaterstanden en peilbuiskarakteristieken).

In situ staalname van waterbodem

INHOUD

1	Inleiding	4
2	Definities	5
2.1	<i>Waterbodem</i>	5
2.2	<i>Vaste deel van de waterbodem</i>	5
2.3	<i>Sediment</i>	5
2.4	<i>Mengstaal</i>	5
2.5	<i>Klusterstaal</i>	5
2.6	<i>Puntstaal</i>	5
2.7	<i>Steek</i>	5
3	Staalnameprogramma	6
3.1	<i>Bepalen van de onderzoeksstrategie</i>	6
3.2	<i>Vastleggen van het uit te voeren veldwerk – informatie voor de veldwerker</i>	6
4	Toelating uitvoering terreinwerk en signalisatie	7
5	Veiligheidsmaatregelen	7
6	Apparatuur en materiaal	7
6.1	<i>Van Veen gripper</i>	8
6.1.1	Beschrijving	8
6.1.2	Uitvoering	8
6.1.3	Toepassing	8
6.2	<i>Veenboor</i>	9
6.2.1	Beschrijving	9
6.2.2	Uitvoering	9
6.2.3	Toepassing	9
6.3	<i>Beekersampler</i>	10
6.3.1	Beschrijving	10
6.3.2	Uitvoering	10
6.3.3	Toepassing	11
6.4	<i>Multisampler</i>	11
6.4.1	Beschrijving	11
6.4.2	Uitvoering	11
6.4.3	Toepassing	11
6.5	<i>Zuigerboor</i>	12
6.5.1	Beschrijving	12
6.5.2	Uitvoering	13
6.5.3	Toepassing	13
6.6	<i>Vrijwitboor</i>	13
6.6.1	Beschrijving	13

6.6.2	Uitvoering	13
6.6.3	Toepassing	13
6.7	<i>Edelmanboor</i>	14
6.7.1	Beschrijving	14
6.7.2	Uitvoering	14
6.7.3	Toepassing	14
6.8	<i>Valbom</i>	14
6.8.1	Beschrijving	14
6.8.2	Uitvoering	15
6.8.3	Toepassing	15
6.9	<i>Ekman grijper</i>	15
7	Type Sedimentstaalname	16
7.1	<i>Basisrichtlijnen</i>	16
7.2	<i>Mengstalen</i>	16
7.3	<i>Klusterstalen</i>	17
7.4	<i>Aanlevering sedimentstaal aan het laboratorium</i>	18
7.5	<i>Uitvoering van de Staalname</i>	18
8	Staalname vaste deel van de waterbodem	19
9	Aandachtspunten	19
9.1	<i>Staalname voor de bepaling van vluchtige parameters</i>	19
9.2	<i>Richtlijnen PFAS-staalnames</i>	20
9.3	<i>Matrixvreemde materialen</i>	20
9.4	<i>Mogelijke interferenties</i>	21
9.5	<i>Afvoer resten staal</i>	21
9.6	<i>Reinigen materiaal</i>	21
9.7	<i>Veiligheid</i>	21
10	Rapportering	22

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt de procedure CMA/1/A.4 van oktober 2021.

In deze procedure worden de meest gebruikte manuele staalnametechnieken besproken voor de in-situ staalname van waterbodem. Hieronder worden zowel lineaire waterlopen verstaan, als niet-lineaire wateroppervlakken (vijvers, poelen, wachtbekkens,...).

De staalname van waterbodem in het kader van het Bodemdecreet wordt in praktijk altijd in-situ uitgevoerd. Aan de hand van de genomen stalen kunnen zowel op het veld als door onderzoek in het laboratorium de nodige gegevens worden verkregen over de samenstelling van het sediment en de daarin mogelijks voorkomende verontreinigingen.

Het nemen van stalen en de selectie van stalen voor analyse is essentieel in het kader van milieuonderzoek. Aangezien slechts een beperkt aantal stalen worden geselecteerd voor analyse, moeten deze stalen voldoende representatief zijn. Dit kan enkel door een aantal strikte regels in acht te nemen.

De beschreven technieken in deze procedure zijn beperkt tot manuele staalname met een boordiepte tot 2 m en een waterdiepte tot ca. 5 m. Indien niet voldaan wordt aan deze randvoorwaarden wordt de toepassing van gespecialiseerde hydraulische en/of mechanische apparatuur met hijssystemen aanbevolen. Dergelijke staalname valt buiten het toepassingsgebied van deze procedure.

In de standaardprocedures voor de uitvoering van bodemonderzoeken, saneringen en grondverzet ([Vaktechnische informatie en FAQ grondverzet \(vlaanderen.be\)](https://www.vlaanderen.be/vaktechnische-informatie-en-faq-grondverzet)) worden staalnamestrategieën vastgelegd. Het vastleggen van een juiste staalnamestrategie in functie van de aard van het onderzoek, de verdachte parameters, de historiek van het terrein en locatiespecifieke kenmerken is bij de uitvoering van een bodemonderzoek noodzakelijk. De correcte uitvoering ervan hangt echter eveneens af van de keuze van de meest geschikte staalnametechnieken.

De richtlijnen opgenomen in de CMA procedure 1/A.4 sluiten de toepassing van alternatieve onderzoekstechnieken niet uit (zie standaardprocedure beschrijvend bodemonderzoek). Toepassing van alternatieve technieken (i.e. metingen en toepassingen die verschillend zijn van het nemen van stalen voor analyse met de in het CMA omschreven technieken) mag het klassieke onderzoek echter niet vervangen en dient bijgevolg steeds gecombineerd te worden met de staalname zoals besproken in het CMA. De bodemsaneringsdeskundige dient de noodzaak voor de toepassing van alternatieve technieken op voldoende wijze te onderbouwen en kan enkel technieken aanwenden die reeds op voldoende wijze werden uitgetest of die hun nut reeds bewezen hebben (zie ook standaardprocedure BBO).

In de volgende hoofdstukken van de procedure CMA/1/A.4 wordt een overzicht gegeven van:

- beschikbare staalnametechnieken;
- de milieutechnische uitvoering van in situ staalname van waterbodem.

Zowel de manier waarop de staalname van waterbodem moet worden uitgevoerd als de kwaliteitseisen van het gebruikte materiaal komen aan bod. De technische eisen die in dit hoofdstuk zijn opgenomen, moeten steeds gevolgd worden bij terreinwerk in het kader van het Bodemdecreet. Indien er door uitzonderlijke omstandigheden hieraan niet kan voldaan worden, moet er steeds

overleg gebeuren tussen de veldwerker(s) en de bodemsaneringsdeskundige. De bodemsaneringsdeskundige neemt op basis van dit overleg de beslissingen en draagt de eindverantwoordelijkheid van het uitgevoerde veldwerk. Alle afwijkingen moeten met een duidelijke motivatie in het rapport van het bodemonderzoek worden opgenomen.

De deskundige zal, als eindverantwoordelijke van uitgevoerd veldwerk, de staalname van waterbodem opvolgen.

2 DEFINITIES

2.1 WATERBODEM

Waterbodem is de bodem van een oppervlaktewaterlichaam die altijd of een groot gedeelte van het jaar onder water staat. De waterbodem is opgebouwd uit een geconsolideerd gedeelte (het "vaste deel van de waterbodem") waarop zich een ongeconsolideerde laag (het "sediment") kan bevinden.

2.2 VASTE DEEL VAN DE WATERBODEM

Het van nature aanwezige geconsolideerde deel van de bodem van het oppervlaktewaterlichaam, eigen aan de regio waarin het oppervlaktewaterlichaam zich bevindt.

2.3 SEDIMENT

Sediment is een mengsel van fijne anorganische en organische deeltjes dat ontstaan is door sedimentatie van zwevende deeltjes uit het waterlichaam.

2.4 MENGSTAAL

Een mengstaal is een samengesteld staal dat wordt verkregen door (deel)stalen, die op twee of meer verschillende locaties zijn genomen, te mengen.

2.5 KLUSTERSTAAL

Een klusterstaal is een samengesteld staal dat wordt verkregen door minstens 6 (deel)stalen, die op verschillende locaties zijn genomen in een zone van maximaal 2m op 2m, te mengen.

2.6 PUNTSTAAL

Een puntstaal is een staal dat wordt genomen met een enkele steek en waarmee een recipiënt zonder menging, in één handeling, gevuld wordt zonder headspace.

2.7 STEEK

Een steek is het volume aan staal dat in 1 keer kan worden genomen met een staalname-apparaat.

3 STAALNAMEPROGRAMMA

Bij het opstellen van het staalnameprogramma kunnen twee fasen onderscheiden worden:

- bepalen van de onderzoeksstrategie;
- vastleggen van het uit te voeren werk.

3.1 BEPALEN VAN DE ONDERZOEKSSTRATEGIE

Het veldwerk moet worden uitgevoerd op basis van een door de bodemsaneringsdeskundige opgestelde onderzoeksstrategie. In deze onderzoeksstrategie moeten minstens volgende elementen zijn opgenomen:

- de doelstelling van het onderzoek;
- het type sedimentstaal (i.e. mengstaal, puntstaal, klusterstaal);
- staalnamelocaties.

Op basis van veld- en passieve geurwaarnemingen kan de onderzoeksstrategie worden aangepast door de bodemsaneringsdeskundige.

Voor het minimaal aantal te bemonsteren locaties en voor de minimale samenstelling van de analysepakketten wordt verwezen naar de richtlijnen vermeld in de bestaande Code van Goede Praktijk "Onderzoek waterbodems en oevers".

Na het bepalen van de onderzoeksstrategie wordt door de eBSD overgegaan tot het opstellen van het staalnameprogramma. Dit gebeurt in nauw overleg met de veldwerker. De eindverantwoordelijkheid m.b.t. de keuze van de aan te wenden staalnameapparatuur ligt bij de bodemsaneringsdeskundige. Een overzicht (niet-limitatief) van bestaande staalname-apparatuur en hun toepassingsmogelijkheden wordt weergegeven in §66 (apparatuur en materiaal).

3.2 VASTLEGGEN VAN HET UIT TE VOEREN VELDWERK – INFORMATIE VOOR DE VELDWERKER

De bodemsaneringsdeskundige zal steeds een veldwerkopdracht / staalnameprogramma opstellen waarin, rekening houdende met de onderzoeksstrategie, minimum de volgende zaken worden vermeld:

- coördinaten projectverantwoordelijke & verantwoordelijken van de site;
- gebruik van het terrein;
- toegangsbeperkingen / voorwaarden;
- eventuele aanwezigheid van nutsleidingen onder de waterloop;
- veiligheidsaspecten;
- overzicht van de problematiek met aanduiding van de te verwachten verontreinigingen (parameters en grootteorde van de te verwachten concentraties) en de eventuele aanwezigheid van puur productzones;
- locatie specifieke kenmerken zoals:
 - oeverbedekking,
 - aanwezigheid van
 - lozingspunten;
 - sluizen
 - verwachte waterdiepte
 - verwachte sedimentdikte
- detailplan staalnamelocatie met een inplantingschema van de te bemonsteren zones, punten;

- keuze van de staalnameapparatuur (in samenspraak met de veldwerker);
- staalname diepte sediment (geheel dikte of discrete intervallen, voor zover mogelijk)

4 TOELATING UITVOERING TERREINWERK EN SIGNALISATIE

Alvorens de geplande onderzoeksverrichtingen uit te voeren is het noodzakelijk dat de bodemsaneringsdeskundige over de nodige toelatingen voor de uitvoering van het terreinwerk beschikt.

Het is de taak van de veldwerker om tijdens de uitvoering van het veldwerk signalisatie aan te brengen / de werkzone af te bakenen in functie van zijn eigen veiligheid en in functie van de veiligheid van de gebruikers van het terrein.

5 VEILIGHEIDSMATREGELEN

Voor het starten met de uitvoering van het veldwerk moeten de nodige maatregelen genomen worden om de veiligheid van zowel de uitvoerders van het veldwerk, de gebruikers van het terrein en eventuele derden (buren, voorbijgangers) te verzekeren. Hierbij moet door de bodemsaneringsdeskundige vooraf een inschatting worden gemaakt van de risico's die verbonden zijn aan het uit te voeren terreinwerk. Volgende elementen moeten hierbij minimaal in rekening worden gebracht:

- toxiciteit en reactiviteit van de te verwachten parameters;
- brand en explosiegevaar tijdens de uitvoering van het veldwerk;
- de kenmerken van de te gebruiken apparatuur;
- aanwezigheid nutleidingen onder waterloop;
- plaatselijke omstandigheden (dikte sliblaag, waterdiepte, breedte oppervlaktewater).

De veldwerker dient op basis van de beschikbare informatie de nodige signalisatie en PBM's te voorzien.

Alle werkzaamheden dienen te gebeuren in overeenstemming met de welzijns- en veiligheidswetgeving (waaronder ARAB, AREI, CODEX).

6 APPARATUUR EN MATERIAAL

De keuze van de staalname-apparatuur in kader van het uit te voeren veldwerk is functie van de doelstellingen van het onderzoek en locatie specifieke omstandigheden. Een overzicht van beschikbare klassieke staalnamemethoden en hun toepassingsmogelijkheden wordt besproken in de volgende paragrafen.

Het uitvoeren van staalnames moet op een kwaliteitsvolle wijze gebeuren. Hierbij is het van belang om hulpmiddelen te gebruiken om o.a. kruiscontaminatie te vermijden, het uitgevoerde werk zo goed mogelijk te beschrijven en reeds ter plaatse de veldwaarnemingen nauwkeurig te beschrijven. Daar staalnamematerialen werfspecifiek en in functie van de opdracht zijn, is het niet zinvol een gedetailleerde lijst in het CMA op te nemen die telkens door de veldwerker op het terrein moeten

worden voorzien. Wel wordt hieronder een voorbeeld gegeven van veel gebruikte hulpmiddelen (niet-limitatief):

- kunststoffolie of gootjes voor visuele inspectie van het sediment;
- geschikte recipiënten;
- staalnameapparatuur;
- reinigingsmateriaal: hogedrukreiniger, zeep, borstel, emmer;
- voldoende zuiver water (drinkwaterkwaliteit of gelijkwaardig);
- detergent;
- koelbox met (voldoende) bevroren koelelementen of koelwagen;
- meetlint;
- fototoestel;
- betonmixer (facultatief);
- stroomgroep (facultatief);
- persoonlijke beschermingsmaatregelen (waaronder maskers, veiligheidsbril, wegwerphandschoenen, waadpak, zwemvest, ...);
- meetapparatuur met betrekking tot locatiebepaling staalnamepunt;
- slibbaak.

6.1 VAN VEEN GRIJPER

6.1.1 BESCHRIJVING

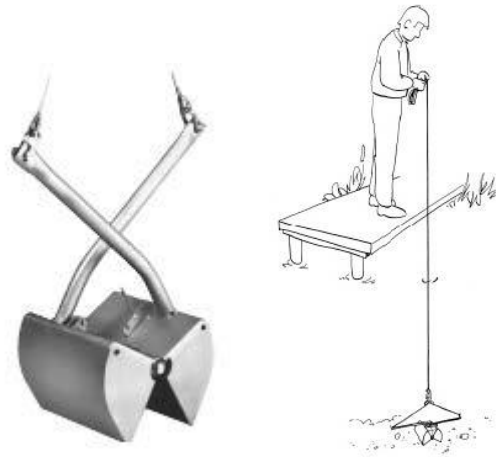
De roestvrijstalen Van Veen grijpers (Figuur 1) worden gebruikt voor het nemen van geroerde stalen van de bodem van meren, rivieren, ... Er zijn diverse uitvoeringen leverbaar waarbij de kleinere uitvoeringen meestal handbediend zijn. Voor de grotere versies wordt vaak gebruik gemaakt van een katrolsysteem om veilig en ergonomisch met de grijper te kunnen werken.

6.1.2 UITVOERING

Aan de oppervlakte worden de schalen geopend en vastgezet met behulp van een haak. De Van Veen grijper wordt dan in een gelijkmatig (niet te hoog) tempo en geopend naar beneden gelaten. In de schalen zitten gaten om tijdens het neerlaten van het staalnametoestel de lucht en het water te laten ontsnappen. Zodra de grijper de bodem raakt, zal de haak die de schalen openhoudt, loslaten. Tijdens het ophalen van het touw sluiten de schalen zich waardoor het sedimentstaal in de grijper wordt gesloten.

6.1.3 TOEPASSING

De indringdiepte van de Van Veen grijper is meestal beperkt tot de afmetingen van de schalen. Er bestaan verschillende modellen (1 liter, 2 liter, 6 liter), met en zonder verzwaring. De staalnamediepte wordt mede bepaald door het gewicht van de grijper, de compacteerbaarheid van de sediment en de waterkolom boven de sedimentlaag. Om een voldoende indringdiepte te garanderen, wordt binnen dit CMA uitsluitend het gebruik van de verzwaarde modellen toegestaan. Het maken van een goede inschatting van de eigenlijke indringdiepte is niet altijd mogelijk.



Figuur 1: Overzicht Van Veen Grijper

6.2 VEENBOOR

6.2.1 BESCHRIJVING

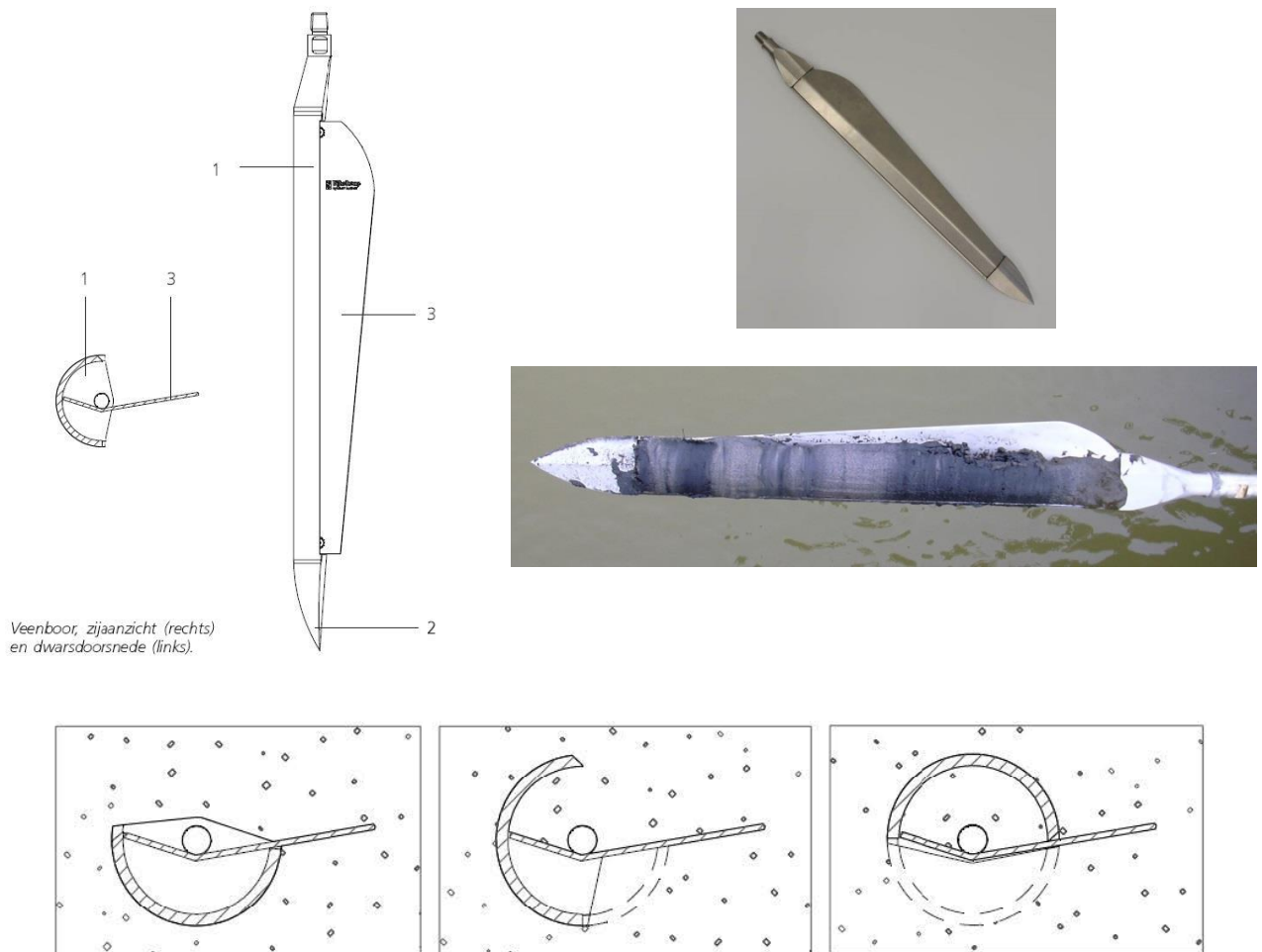
De veenboor (Figuur 2) is in feite een soort gutsboor met gesloten punt en klep die met handkracht de grond ingeduwd kan worden. Het bemonsteringsdeel is half cilindervormig uitgevoerd. De veenboor onderscheidt zich van de standaard steekmonsterboren doordat de punt massief is. Het steekmonsterdeel wordt afgesloten door een om de booras scharnierende plaat (vin) en is aan een zijde voorzien van een snijrand. De half cirkelvormige staalcilinder is bij het in de grond brengen van de boor afgesloten door deze vin.

6.2.2 UITVOERING

De veenboor wordt zonder draaien tot op de gewenste staalnamediepte gebracht. Aangekomen op de juiste staalnamediepte wordt de hele boor 180° gedraaid. De vin blijft tijdens het draaien stil staan, waardoor de halve cilinder wordt gevuld en vervolgens weer wordt afgesloten. Bij het ophalen van het staal moet, net zoals bij het op diepte brengen van het toestel, draaien van het toestel worden vermeden omdat die de Veenboor kan openen.

6.2.3 TOEPASSING

De Veenboor is geschikt voor het nemen van (semi-)geroerde stalen in meer of minder moerassige veengronden of in slappe, natte (onderwater-)bodems. De veenboor is toepasbaar in redelijk ondiepe wateren (<5 m), en kan zowel vanaf een boot als vanuit de oever bediend worden. Dit apparaat heeft de beperking dat de bovenste dunne/slappe sedimentlaag mogelijk niet meegenomen wordt in de veenboor.



Figuur 2: Veenboor

6.3 BEEKERSAMPLER

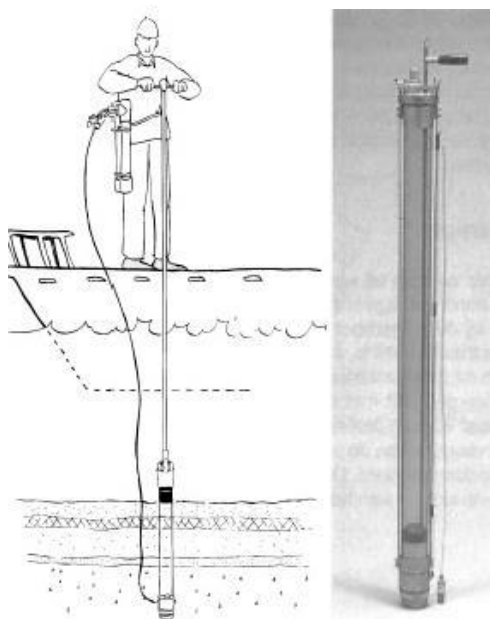
6.3.1 BESCHRIJVING

De Beekersampler bestaat uit een doorzichtige steekbuis (PVC) waaraan onderaan een snijkop is bevestigd. Een zuiger in de steekbuis zorgt voor een onderdruk waardoor het staal gemakkelijker in de staalbuis schuift. Bovenaan de staalbuis is een stang bevestigd waardoor het apparaat in de waterbodem kan gedrukt worden.

6.3.2 UITVOERING

Het apparaat wordt, eventueel gebruikmakend van verlengstangen, in zijn geheel tot op de bodem van de waterloop gebracht. Omdat het vaak moeilijk is om de bovenliggende slappe sedimentlaag te voelen, kan het apparaat een eerste maal een 30 cm naar boven worden getrokken. Op die hoogte wordt de zuigerstang statisch gehouden. De rest van de staalbuis wordt met de verlengstangen in de waterbodem gedrukt (voor de lengte van de staalbuis, dit kan verschillen naargelang de uitvoering). In de snijkop is tevens een rubber opblaasring aanwezig, welke vanop afstand met perslucht opgeblazen kan worden zodat het materiaal niet uit de staalbuis glijdt. Vervolgens wordt de staalbuis voorzichtig naar boven gehaald (waarbij de zuigerstang in dezelfde positie wordt gehouden).

6.3.3 TOEPASSING



Figuur 3: Beekersampler

6.4 MULTISAMPLER

6.4.1 BESCHRIJVING

De multisampler bestaat uit een steekbus uit roestvrij staal of doorzichtige acryl en is voorzien van een rubberen zuiger en een roestvrij stalen zuigerstang. Het toestel kan voor twee doeleinden gebruikt worden. De steekbus met een diameter van 5 cm kan ofwel voorzien worden van een steekring voor de staalname van steekvast materiaal (waterbodem), ofwel van een kogelklep voor de staalname van vloeibare en/of viskeuze afvalstoffen.

6.4.2 UITVOERING

De multisampler wordt (eventueel met behulp van verlengstukken) op de waterbodem neergelaten waarna het aan de zuiger bevestigde touw wordt vastgezet of vastgehouden. De multisampler wordt dan tot de vereiste diepte gedrukt. Hierbij ontstaat onder de zuiger een onderdruk waardoor het bodemmateriaal beter in de zuigerboor gaat.

Bij het optrekken van de multisampler moet men er voor zorgen dat de zuiger op dezelfde plaats blijft. De inhoud van de multisampler kan met behulp van de zuiger worden uitgedrukt waarna staalname van het sediment kan plaatsvinden of de boven- en onderkant van de multisampler worden afgesloten om het sedimentprofiel aan het laboratorium te bezorgen. Het waterbodemprofiel kan eventueel in de transparante buis beoordeeld worden.

6.4.3 TOEPASSING

Het gebruik van een multisampler is snel en eenvoudig. Het apparaat laat toe om de oorspronkelijk gelaagdheid van waterbodems te bewaren zodat een profielbeschrijving mogelijk is.

De maximale boordiepte is 1 m. Het apparaat kan gebruikt worden in waterlopen tot ca. 5 m. Grofkorrelig zand of zeer dunne waterige sediment kan tijdens het optrekken uit de multisampler vallen, aangezien enkel het vacuüm van de zuiger het staal in de buis vasthoudt.

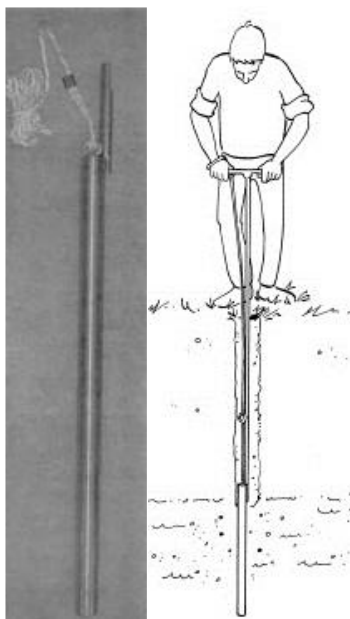


Figuur 4: Multisampler

6.5 ZUIGERBOOR

6.5.1 BESCHRIJVING

De zuigerboor bestaat een boorlichaam met rvs streekbuis met plunjer. Aan de steekbuis kunnen stangen en verlengstukken gemonteerd worden. Via het stangenstelsel wordt de steekbuis in de bodem gedrukt. De plunjer wordt via een koord op hoogte gehouden. De zuigerboor zorgt hierdoor voor onderdruk waardoor het staal gemakkelijk in de buis wordt opgenomen. De lengte van de steekbuis kan variëren.



Figuur 5: Zuigerboor

6.5.2 UITVOERING

De zuigerboor wordt (eventueel met behulp van verlengstukken) op de waterbodem neergelaten waarna het aan de zuiger bevestigde touw wordt vastgezet of vastgehouden. De zuigerboor wordt dan tot de vereiste diepte gedrukt. Hierbij ontstaat onder de zuiger een onderdruk waardoor het bodemmateriaal beter in de zuigerboor gaat.

Bij het optrekken van de steekbuis moet men er voor zorgen dat de zuiger op dezelfde plaats blijft. De inhoud van de zuigerboor kan met behulp van de zuiger worden uitgedrukt waarna staalname van het sediment kan plaatsvinden.

6.5.3 TOEPASSING

De zuigerboor is goed toepasbaar bij de bemonstering van vaste sediment en/of zandige waterbodem. De zuigerboor is echter niet geschikt voor harde klei- en veenbodems of waterige sediment. Grofkorrelig zand of zeer dunne waterige sediment kan tijdens het optrekken uit de zuigerboor vallen, aangezien enkel het vacuüm van de zuiger het staal in de buis vasthoudt.

Afhankelijk van de uitvoering, kan de boordiepte tot 2m bedragen. Het apparaat kan gebruikt worden in waterlopen tot max. 5m.

Met de zuigerboor is er geen visuele controle mogelijk of de greep ook de (zachte) toplaag bevat. Het gebruik is gelijkaardig aan de multisampler.

6.6 VRIJWITBOOR

6.6.1 BESCHRIJVING

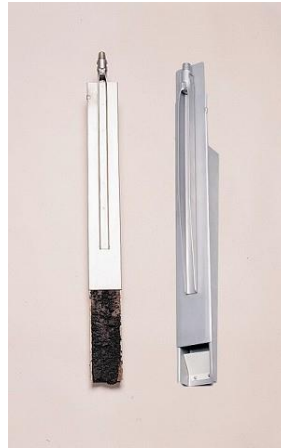
De Vrijwitboor bestaat uit een wigvormige roestvrij stalen staalnamebuis die aan één zijde geopend worden door middel van een schuif.

6.6.2 UITVOERING

De geopende Vrijwitboor wordt met behulp van verlengstangen verticaal in de bodem gedrukt. Als de gewenste diepte is bereikt, wordt met de schuif de boor gesloten. Door de schuif na staalname te verwijderen kan op een doeltreffende en snelle wijze een beschrijving van de gelaagdheid en samenstelling van de bodem worden gemaakt.

6.6.3 TOEPASSING

De vrijwitboor is toepasbaar in ondiepe wateren (max. 3 m), rietvelden, smalle waterwegen of in (niet te droge) overgroeide waterkanten met veel wortels en dood organisch materiaal.



Figuur 6: Vrijwitboor

6.7 EDELMANBOOR

6.7.1 BESCHRIJVING

De Edelmanboor is een handboor voor het nemen van stalen van het vaste deel van de aarde (zie CMA-procedure CMA/1/A.1) waarbij het boorlichaam bestaat uit 2 verticale schoepen welke aan het uiteinde samenkomen in een schroefachtige punt. Er zijn verschillende types beschikbaar, met variaties in de vorm en de afmeting van de schoepen, zodat de handboor inzetbaar is voor verschillende bodemtypes.

6.7.2 UITVOERING

Het boorlichaam van de Edelmanboor wordt door gelijktijdig duwen en draaien, met de klok mee, de grond ingebracht. De schroefachtige punt dringt in de bodem waarbij het geboorde materiaal tussen de 2 schoepen wordt verzameld en vastgehouden.

6.7.3 TOEPASSING

Door het monteren van verlengstukken kunnen met de Edelmanboor stapsgewijze boringen doorheen een droge bedding worden verricht tot zelfs meer dan 4 m diepte.

De Edelmanboor mag niet toegepast worden indien de bedding nog water bevat in de beoogde staalnamezone. De edelmanboor is echter een geschikte techniek voor toepassing in een droge grachtbedding.

6.8 VALBOM

6.8.1 BESCHRIJVING

De valbom is een steekapparaat om redelijk ongeroerde stalen te nemen uit de bovenste laag van al dan niet geconsolideerde sedimenten.

De valbom bestaat uit een frame met verstevigingsribben, een valgewicht en het steekapparaat zelf. Met behulp van een hijskraantje (een davit) aan boord van het vaartuig laat men de valbom in een vrije val neer.

6.8.2 UITVOERING

Het apparaat dringt door eigen gewicht en snelheid in de waterbodem, tot mogelijk in het vaste deel van de waterbodem. De indringingsdiepte wordt mede bepaald door de samenstelling van de waterbodem, in sedimentrijke waterbodems tot 80 cm en in meer zanderige waterbodems tot 30 cm.

Na het ophalen van de valbom kan door de transparante buis een globale beschrijving van de gelaagdheid van de onderwaterbodem worden gemaakt en kan de indringingsdiepte worden gemeten.

6.8.3 TOEPASSING

Voor het gebruik van een valbom zijn een boot met een davit en een vrije val lier noodzakelijk. Aangezien het toestel niet is uitgerust met een zuiger, kan verdichting van het staal optreden waardoor het toestel ongeschikt is om sedimentdiktes in te schatten.



Figuur 7: Valbom

6.9 EKMAN GRIJPER

De werking en het toepassingsgebied van de Ekman grijper is gelijkaardig aan de Van Veen grijper (zie §6.1). Om de Ekman grijper te sluiten voor het ophalen, wordt een valgewicht gebruikt zodra de Ekman grijper gevuld is met sediment.



Figuur 8: Ekman grijper

7 TYPE SEDIMENTSTAALNAME

7.1 BASISRICHTLIJNEN

Voor de staalname van sediment kan een onderscheid gemaakt worden op basis van het doel van de staalname:

- Bij partijkeuringen dient een totaalbeeld bekomen te worden van de gemiddelde concentratie over de volledige partij. Om deze reden worden mengstalen genomen over een voldoende groot en representatief oppervlakte;
- Voor de afbakening van verontreinigingen dienen klusterstalen te worden genomen.

Tabel 1 geeft een overzicht van de geschiktheid van de eerder beschreven staalname apparatuur voor het nemen van meng- en puntstalen.

Tabel 1: Overzicht staalname apparatuur sedimentstaalname

Apparatuur	Mengstalen/Klusterstalen	Puntstalen
Van Veen grijper	Beperkt geschikt ¹	Beperkt geschikt ¹
Ekman grijper	Beperkt geschikt ¹	Beperkt geschikt ¹
Veenboor	Geschikt	Geschikt
Beekersampler	Geschikt	Geschikt
Multisampler	Geschikt	Geschikt
Zuigerboor	Geschikt	Geschikt
Vrijwitboor	Geschikt	Geschikt
Edelmanboor	Geschikt ²	Geschikt ²
Valbom	Beperkt geschikt ¹	Beperkt geschikt ¹
Steekstaal type Beeker	Geschikt	Geschikt

¹ indien indringingsdiepte voldoende is voor het beoogde onderzoek

² geschikt voor toepassing in droge grachtbedding

Voorafgaand aan de staalname wordt de te verwachten sedimentdikte op minimaal 2 tot 4 plaatsen in de te bemonsteren zone van de waterloop ingeschat m.b.v. een slibbaak. Als alternatief kan ook een staalname tot op de harde bodem met zuigerboor, veenboor of multisampler/Beeker uitgevoerd worden, gevolgd door een visuele beoordeling na uitleggen van het staal in een plastic goot. De minimale, maximale en gemiddelde sedimentdikte over de te bemonsteren zone wordt genoteerd op het staalnameformulier.

De dikte van de waterkolom boven de sedimentlaag wordt eveneens genoteerd.

7.2 MENGSTALEN

Mengstalen worden toegepast in het kader van:

- Partijkeuringen;
- Onderzoek naar de globale toestand van het sediment.

Voor de start van de staalname wordt de te bemonsteren zone afgebakend met bakens die voldoende zichtbaar zijn tijdens de staalname. Dit om een correcte oriëntatie mogelijk te maken tijdens de staalname en zekerheid te hebben dat de volledige zone werd bemonsterd.

Bij het nemen van mengstalen worden verschillende deelstalen verzameld en gemengd. Hiervoor worden, verspreid over de te bemonsteren partij, deelstalen genomen die worden samengebracht in een mengvat of emmer. De zone waarin de verschillende deelstalen werden genomen, wordt gedocumenteerd in het veldverslag. De documentatie gebeurt op basis van inmetingen ten opzichte van een vast, gekend punt of op basis van GPS-metingen.

Bij het nemen van de deelstalen moet de volledige dikte van de sedimentlaag worden bemonsterd. Indien de staalname-apparatuur niet de volledige te bemonsteren sedimentlaag kan bevatten, moet ofwel aangepaste apparatuur gebruikt worden, ofwel moet op dezelfde locaties meerdere stalen op verschillende dieptes worden genomen tot de volledige dikte van de sedimentlaag werd bemonsterd. Om deze reden is het gebruik van een Van Veen grijper, Ekman grijper en valbom alleen toegestaan bij sedimentlagen die niet dikker zijn dan de indringdiepte van het gebruikte staalnametoestel. Indien staalname van de volledige sliblaag niet mogelijk is met de gangbare technieken in deze CMA, moet dit als afwijking van de procedure worden genoteerd of moeten andere (mechanische, geautomatiseerde) technieken overwogen worden.

De staalname van alle deelstalen die zullen worden samengevoegd tot een mengstaal, moet met eenzelfde apparaat worden uitgevoerd. Het gekozen staalname-apparaat wordt gedocumenteerd in het veldverslag.

Het aantal en welke deelstalen die mogen worden samengevoegd tot een mengstaal en het aantal mengstalen dat moet worden aangeleverd aan het laboratorium, staat omschreven in de code van goede praktijk "Onderzoek van waterbodembodem en oevers" (www.ovam.be).

7.3 KLUSTERSTALEN

Klusterstalen worden toegepast in het kader van:

- De afbakening van verontreinigingen;
- Het nagaan van de invloed van een lozingspunt.

Bij het nemen van klusterstalen moet de correcte locatie van het staalnamepunt en de diepte van het staal in de sedimentlaag worden genoteerd op het moment van de staalname. Het inmeten van de staalnamelocatie gebeurt op basis van inmetingen ten opzichte van een vast, geografisch punt of op basis van GPS-metingen.

Minstens 6 deelstalen worden verzameld in een zone van 2 op 2m rondom het staalnamepunt om te komen tot een veldstaal van minstens 10L. Alle deelstalen dienen op dezelfde diepte in het sediment te worden genomen.

Afhankelijk van de gekozen staalnamestrategie kan gekozen worden om discrete zones van de totale dikte te bemonsteren of een staal te nemen over de volledige dikte. Aangezien een Van Veen grijper, Ekman grijper en valbom alleen toelaten om de bovenkant van een sedimentlaag te bemonsteren, is het gebruik ervan beperkt tot die situaties waar alleen de bovenkant van de sedimentlaag van belang is.

Het aantal puntstalen en waar deze moeten worden genomen, staat omschreven in de code van goede praktijk "Onderzoek van waterbodembodem en oevers" (www.ovam.be).

7.4 AANLEVERING SEDIMENTSTAAL AAN HET LABORATORIUM

Voor de aanlevering van het sedimentstaal aan het laboratorium, kan gekozen worden tussen:

- Het aanleveren van een niet-gemengd staal van minstens 10L sediment. De menging en het verdelen van het veldstaal naar labostalen gebeurt in dit geval in het laboratorium.
- Het aanleveren van een gemengd staal van minstens 1L.

Indien een gemengd staal aan het laboratorium wordt aangeleverd, moet minstens aan de volgende eisen worden voldaan om een correct gemengd staal te bekomen:

- Het genomen veldstaal moet minstens 10L sediment bevatten voor menging;
- Matrixvreemde materialen (plantenresten, metalen voorwerpen, puin,...) worden, indien ze verdere handelingen kunnen verstoren, voorafgaand aan het mengen uit het staal verwijderd.
- Het mengen dient te gebeuren met een voldoende krachtige menger (type betonmenger of gelijkwaardig);
- Het mengen dient te gebeuren in een zuiver mengvat van voldoende inhoud;
- Het mengen dient te gebeuren met een minimale luchtinslag, de menggarde dient hiervoor volledig in het sediment te worden gebracht voor de start van het mengen en pas uit het staal verwijderd na het mengen;
- Het minimaal aan te leveren staalvolume bedraagt 1L maar moet worden afgesproken met het laboratorium op basis van de uit te voeren analyses en overeenkomstig CMA/1B voor de (eventueel verschillende) aan te leveren labostalen;
- De methode van menging en de verdeling van de labostalen moet worden gerapporteerd in het veldverslag.
- Decanteren op het terrein moet met de nodige omzichtigheid gebeuren om sedimentverwijdering te voorkomen en dient waar mogelijk vermeden te worden.

7.5 UITVOERING VAN DE STAALNAME

Waterlopen tot 2 m breed kunnen worden bemonsterd vanop de oever (dit op voorwaarde dat de waterloop toegankelijk is langs beide zijden, anders beperkt tot 1m). Bij bredere waterlopen kan geen goede spreiding van de deelstalen worden gegarandeerd indien de staalname gebeurt vanop de oever. De staalname vanaf de oeverkant is enkel toegelaten indien quasi loodrecht (verticaal) naar beneden gestoken kan worden. Bij bemonstering vanop de oever moet inkalven van de oever worden vermeden om verstoring van de sedimentlaag tegen te gaan.

Ondiepe waterlopen met een beperkte stroomsnelheid en een sedimentlaag van beperkte dikte, kunnen worden bemonsterd via doorwaden. Bij het doorwaden wordt de aanwezige sedimentlaag verstoord. Om deze reden moet worden gestart met de meest stroomafwaarts gelegen staalnamepunten. Sedimentdiktes van meer dan 40 cm kunnen aanleiding geven tot een veiligheidsrisico door het wegzakken in de sedimentlaag. Richtlijnen i.k.v. veiligheidsrisico's zijn opgenomen in hoofdstuk 9.7.

Andere waterlopen worden bemonsterd vanop een boot of een vlot. Hierbij dient rekening te worden gehouden met het fixeren van de boot of het vlot tijdens de staalname. Ook bij lage stromingssnelheden van het water, kan de boot of het vlot afdrijven. De windfactor speelt hier ook een belangrijke rol.

Voor waterlopen tot 5 m waterdiepte kunnen nog manuele technieken vanuit een boot (eventueel ook ponton, vlot) gebruikt worden. Bij grotere waterdiepte zijn manuele technieken vaak niet meer bruikbaar omdat verlengstangen door hun lengte en door waterstroming kunnen doorbuigen. Daarom worden bij staalname vanaf 5 m waterdiepte gespecialiseerde hydraulische en/of mechanische apparatuur met hijssystemen (bijv. Vibrocorer, Aqualock met sonische vibraties, Boxcorer) aanbevolen. Het gebruik van deze toestellen valt buiten het toepassingsgebied van dit CMA.

8 STAALNAME VASTE DEEL VAN DE WATERBODEM

In het kader van dit CMA worden de manuele staalnametechnieken voor het vaste deel van de waterbodem weerhouden die een staalname toestaan tot ongeveer 0,5 m onder het sediment of bij afwezigheid van sediment onder het waterlichaam.

Ongeacht de toegepaste staalnametechniek, is het gebruik van verbuizing verplicht. De verbuizing dient te worden geplaatst doorheen het sediment en te worden vrijgemaakt van sediment en water voor de eigenlijke staalname van het vaste deel van de waterbodem kan starten. Op deze manier wordt vermeden dat het staal wordt gecontamineerd met bovenliggend sediment. De toegepaste verbuizing moet een geschikte diameter hebben om een correcte staalname toe te staan met het gekozen staalname-apparaat. De verbuizing dient achteraf terug te worden opgehaald.

Voor richtlijnen m.b.t. het samenstellen van stalen en de staalvoorbehandeling ter plaatse wordt verwezen naar paragraaf 7 van de CMA-procedure CMA/1/A.1 – Staalname van het vaste deel van de aarde.

Tabel 2 toont een overzicht van de geschikte technieken voor de staalname van het vaste deel van de waterbodem.

Tabel 2: Geschiktheid staalname apparatuur staalname vaste deel van de waterbodem

Apparatuur	Geschikt/Ongeschikt	Opmerking
Van Veen grijper	Ongeschikt	
Ekman grijper	Ongeschikt	
Veenboor	Geschikt	1 diepte v/d boor
Beekersampler	Ongeschikt	
Multisampler	Ongeschikt	
Zuigerboor	Geschikt	1 diepte v/d boor
Vrijwitboor	Geschikt	1 diepte v/d boor
Edelmanboor	Geschikt	1 diepte v/d boor
Valbom	Ongeschikt	
Steekstaal	Geschikt	1 diepte v/d boor

9 AANDACHTSPUNTEN

9.1 STAALNAME VOOR DE BEPALING VAN VLUCHTIGE PARAMETERS

Indien er een bepaling van vluchtige componenten (VOS) dient te gebeuren, is een aparte staalname op één of meerdere punten in de waterloop noodzakelijk (puntstaal). De staalname bestaat uit

slechts één greep waarbij het recipiënt zo snel mogelijk, in één handeling, gevuld wordt zonder headspace.

De plaats en diepte waar het puntstaal genomen wordt, moet gedocumenteerd worden op het staalnameformulier. De locaties waar de puntstalen worden genomen, zijn afhankelijk van de onderzoeksstrategie.

9.2 RICHTLIJNEN PFAS-STALNAMES

Wanneer staalnames gebeuren in het kader van PFAS-analyses, moet rekening worden gehouden met volgende richtlijnen:

- In de mate van het mogelijke moet nagegaan worden (bij de leverancier / aan de hand van analyses) of het materiaal gebruikt bij staalnames voor analyse op PFAS, PFAS kan bevatten. Een overzicht van mogelijke PFAS-houdende elementen wordt in de checklist, opgenomen in de OVAM-richtlijn PFAS, weergegeven.
- Elk rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden, dit houdt ook rechtsreeks contact met de handschoenen in. Het is bijgevolg noodzakelijk om een gereinigd hulpmiddel te gebruiken om het staal te nemen.
- Reinigen van materiaal:
 - Enkel met water van drinkwaterkwaliteit;
 - Bij de toepassing van reinigingsmiddel mag enkel gebruik gemaakt worden van PFAS-vrije detergents en moet grondig worden nagespoeld. Het gebruik van Deconex is niet toegestaan;
- Het gebruik van koelelementen wordt toegestaan onder de volgende voorwaarden:
 - de koelelementen vertonen geen lekken;
 - alleen harde koelelementen worden toegestaan, de flexibele koelelementen niet omdat ze een grotere kans op scheuren hebben.
- Er wordt geen beperking opgelegd in te dragen regen-, veiligheids- en andere kledij indien aan volgende voorwaarden wordt voldaan:
 - Rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden;
 - Afloop van hemelwater via de kledij in het staal moet worden vermeden;
 - Kledij aangewend bij staalname mag niet worden gewassen met wasverzachter.
- Bij het uitleggen van bodemstalen en/of waterbodem is het gebruik van HDPE kunststof gootjes of kunststof folie alleen toegestaan wanneer deze niet worden beschadigd bij het vullen van de recipiënten. Indien dit niet kan worden gegarandeerd, moeten bodemstalen worden uitgelegd op zuivere, onbehandelde jute (zakken).
- Richtlijnen met betrekking tot conservering en recipiënten zijn opgenomen in de procedure CMA/1/B.

9.3 MATRIXVREEMDE MATERIALEN

Matrixvreemde materialen (plantenresten, metalen voorwerpen, puin,...) mogen enkel uit het staal worden verwijderd indien ze de verdere handelingen storen. Verwijderde delen (met uitzondering van plantenresten) moeten geregistreerd worden op het staalnameformulier (aard en aantal/hoeveelheid) en overgenomen worden op het staalnameverslag.

9.4 MOGELIJKE INTERFERENTIES

Bij de analyses van sedimentstalen moeten de correcte analysemethoden voorgeschreven in het CMA worden toegepast. Om die reden is het noodzakelijk dat de sedimentstalen aan het laboratorium worden overgedragen onder de matrix 'pasteuze bodemmateri len' en de stalen van het vaste deel van de waterbodem volgens de matrix 'bodem'.

9.5 AFVOER RESTEN STAAL

Indien het veldstaal ter plekke wordt gemengd en verdeeld in labostalen, mag het restant van het veldstaal alleen ter plekke worden teruggestort indien de zekerheid kan worden gegeven dat het staal geen puur product bevat. Sedimentstalen die puur product bevatten moeten correct worden afgevoerd naar een erkend verwerker.

9.6 REINIGEN MATERIAAL

- De door de veldwerker te gebruiken staalname-apparatuur moet vrij zijn van contaminatie en sediment van een voorgaande staalname.
- Een eerste spoeling van het staalnamemateriaal met het oppervlaktewater ter hoogte van de uitgevoerde staalname is toegestaan om het grootste deel van de sedimentresten te verwijderen. Verdere reiniging en spoeling met zuiver water (drinkwaterkwaliteit) moet gebeuren vooraleer een volgend staal wordt genomen.
- Bij sterk verontreinigde stalen wordt het gebruik van reinigingsproducten aanbevolen (i.e. detergent, bijvoorbeeld MSDS Deconex 15 PF) voor reiniging op het terrein, met uitzondering van staalnames voor PFAS, zie §9.2. Extra naspoelen met zuiver water is nodig om de resten van de reinigingsproducten te verwijderen.
- Indien staalnames worden uitgevoerd in sterk vervuilde sedimenten en bij de boringen in zones met puur product, moet het water dat gebruikt wordt bij het reinigen van de staalnameapparatuur worden opgevangen. Afhankelijk van de hoeveelheid reinigingswater en de verontreinigingsgraad wordt het opgevangen reinigingswater verwerkt volgens de gangbare voorschriften of wordt het geloosd in een daartoe bestemde installatie (saneringsinstallaties).

9.7 VEILIGHEID

- Het verdient aanbeveling om bij de opmaak van de planning een risico-evaluatie uit te voeren. Op basis van deze risico-evaluatie kunnen de nodige collectieve en persoonlijke beschermingsmiddelen worden vastgelegd.
- Omwille van de veiligheidsrisico's en arbeidsintensieve karakter, wordt in-situ staalname van sediment door minstens 2 veldwerkers uitgevoerd. Indien de terreinomstandigheden dit vereisen dienen meerdere personen te worden voorzien voor de uitvoering van het veldwerk.
- Tijdens de uitvoering van de in-situ staalname moet steeds een veldwerker, in het bezit van een gsm, zich op de oever bevinden.
- Het dragen van een zwemvest is een minimum veiligheidsvereiste. Hierbij wordt aanbevolen om een reddingsvest te voorzien waarvan het opblaassysteem automatisch wordt geactiveerd bij een val in het water.

Bij het doorwaden van een waterloop moet minstens met de volgende punten rekening worden gehouden om veilig te kunnen werken:

- Bij een val in het water met een waadpak, kan het waadpak vol water lopen wat een vergroot risico op verdrinking geeft;
- Koud water kan onderkoeling veroorzaken bij verlengde blootstelling;
- Bij het doorwaden van een sedimentlaag, kan de veldwerker wegzinken en vast komen te zitten in de sedimentlaag;
- Afhankelijk van de stromingssnelheid van het water, bestaat het risico dat de veldwerker wordt omver geduwd door de kracht van het water. Bij snelstromende waterlopen, kan een waterkolom van 15 cm al voldoende zijn om een volwassen man omver te werpen.
- Correct gebruik van een veiligheidskabel;
- ...

10 RAPPORTERING

De gegevens verzameld tijdens het veldwerk maken een belangrijk deel uit van de resultaten van het waterbodemonderzoek. Onjuiste of onvolledige gegevens over de uitgevoerde staalname kunnen een belangrijke storende factor vormen bij de interpretatie van de onderzoeksresultaten. Daarom is het belangrijk dat de bodemsaneringsdeskundige het veldwerk nauwkeurig opvolgt en dat de veldwerker een zo volledig mogelijk dossier van de staalnamecampagne opmaakt.

Op het veldformulier worden minstens de volgende gegevens genoteerd:

- Datum staalname;
- Uitvoerder van de staalnamecampagne;
- Doelstelling van het onderzoek (i.e. staalname lozingspunt, bepaling algemene kwaliteit, partijkeuring,...);
- De ingemeten diktes van de sedimentlaag en de locaties van deze inmetingen, inclusief weergave op plan;
- De ingemeten diktes van de waterkolom en de locaties van deze inmetingen, inclusief weergave op plan;
- Omschrijving van de staalnamelocatie (breedte, stroomsnelheid, ...), inclusief weergave op plan;
- De wijze waarop de staalname werd uitgevoerd, i.e. via doorwaden, vanaf de oever of door gebruik te maken van een ponton, vlot of boot;
- Gebruikte staalname-apparatuur;
- De locaties van elk staal (puntstaal, clusterstaal, mengstaal) en de diepte waarop het staal werd genomen, inclusief weergave op plan;
- De inmeting van de zone waarbinnen het mengstaal werd genomen;
- Per mengstaal wordt opgelijst welke deelstalen werden gebruikt om het mengstaal samen te stellen;
- De aanwezigheid van matrixvreemde materialen die uit het staal werden verwijderd en opvallende grote vervuilingen (banden, restafval, wrakken, etc.) in de waterloop;
- Afwijkingen ten opzichte van het CMA, inclusief de motivering voor de afwijking.

Bodemvocht

1 BODEMVOCHT

Water in de poriën tussen bodemdeeltjes wordt bodemvocht genoemd. De poriën van het onverzadigde deel van de bodem zijn niet volledig gevuld met water, maar worden deels ingenomen door een hoeveelheid lucht. Bodemvocht is zeer onderhevig aan seizoenale schommelingen.

De bepaling van het bodemvochtgehalte kan belangrijk zijn daar verontreiniging aanwezig in het onverzadigde deel van de bodem zich via het bodemvocht kan verspreiden en op die wijze in het grondwater terechtkomen. Best worden hier met betrekking tot de verspreiding modelmatige berekeningen uitgevoerd.

2 METING VAN HET BODEMVOCHTGEHALTE

Voor de bepaling van het volumetrisch vochtgehalte neemt men een ongestoord monster met gekend volume (gekalibreerde ringen van 100 cm³). Het ganse monster wordt gewogen, gedroogd (meestal 110°C) en opnieuw gewogen. Het volumetrische vochtgehalte wordt dan berekend uit de verhouding volume water tot het bodemvolume.

De vermelde bepaling van het vochtgehalte is een destructieve methode. Er bestaan in de commerciële sfeer ook methoden om het bodemvochtgehalte op een niet-destructieve manier te bepalen. Dergelijke methoden zijn bijzonder attractief wanneer veranderingen in bodemvochtgehalte moeten kunnen vastgesteld worden op het terrein (monitoring).

3 BODEMVOCHTMONSTERNEMINGSAPPARAAT

Dit zijn buizen of slangen van PVC of teflon die voorzien zijn van een speciaal poreus deel. De buis of slang is voorzien van een aansluiting zodat het geheel vacuüm gezogen kan worden. Het poreus materiaal is van keramiek, teflon of een andere kunststof. Men steekt met een guts of pen eerst een gat dat in diameter iets kleiner is dan de monsternemer zelf. De monsternemer wordt dan aangebracht en aangedrukt door middel van onderdruk wordt dan het bodemvocht uit de bodem gezogen. Dergelijke poreuze cups hebben als nadeel dat zij het stromingsveld beïnvloeden. Andere methoden om bodemwater te bemonsteren zijn lysimeters in allerhande uitvoeringen (pan, weegbare, ...) en wiken. Deze methoden zijn echter niet courant toepasbaar.

Bodemplucht, binnenlucht, omgevingslucht en emissies bij saneringen

INHOUD

1	Inleiding	4
2	Veldwerkprogramma	5
2.1	Bepalen van de onderzoeksstrategie	5
2.2	Vastleggen van het uit te voeren veldwerk – informatie voor de veldwerker	5
3	Richtlijnen bij staalname (bodem)lucht	6
3.1	Actieve versus passieve (bodem)luchtstaalname	6
3.2	Actieve staalname	6
3.2.1	Algemeen	6
3.2.2	Pompapparatuur	7
3.2.3	Vacuümkamer	8
3.2.4	Aanzuig - /staalnameslang	8
3.2.5	Type recipiënten	8
3.2.6	Adsorptiepatronen	11
3.2.7	Bewaring en transport van recipiënten	15
3.2.8	Koppeling met veldmeetinstrumenten	16
➔	FID-detector	16
➔	PID-Detector	16
➔	Gasspecifieke metingen	17
3.2.9	Algemene richtlijnen actieve staalname	17
3.3	Passieve staalname	19
3.3.1	Type passieve samplers	19
3.3.2	Keuze van de sampler	21
4	Richtlijnen m.b.t. de uitvoering van Bodemluchtstaalname	22
4.1	Inleiding	22
4.2	Eigenschappen van de bodem	23
4.3	Actieve staalname	23
4.3.1	“Verloren punt” methode	24
4.3.2	“Tijdelijke bodemluchtfilter” (gassonde)	25
4.3.3	Peilbuis met bodemluchtfilters	25
4.3.4	Boring met plaatsing van trechter en capillair	26
4.3.5	“Sub-slab” staalname	26
4.3.6	Flux kamer	27
4.3.7	Snelle screening voor inschatting van uitdamping	28
4.3.8	Headspace meting boven grondstalen – snelle screeningsmethode	29
4.3.9	Algemene richtlijnen actieve bodemluchtstaalname	30
4.4	Passieve staalname	30
4.5	Rapportage	31
5	Richtlijnen m.b.t staalname Binnenlucht	32
5.1	Inleiding	32
5.2	Keuze van staalnamelocaties	32

5.3	<i>Algemene richtlijnen</i>	32
5.4	<i>Referentiemetingen in buitenlucht</i>	33
5.5	<i>Rapportage</i>	34
6	Emissies bij bodem- en grondwatersaneringen	34
6.1	<i>Inleiding</i>	34
6.2	<i>Emissie meettoestellen</i>	35
6.2.1	Geleide emissies	35
6.2.2	Diffuse emissies	37
7	Referenties	38
BIJLAGE 1: SELECTIE VAN HET ADSORPTIEMEDIUM I.F.V. DE TE METEN COMPONENT(GROEP), NIET-LIMITATIEVE LIJST MET INDICATIES VAN ONTTREKKINGSDEBIET EN STAALNAME VOLUME PER ADSORBENS		40

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt de procedure CMA/1/A.6 van oktober 2017.

De rubriek (bodem)lucht omvat richtlijnen voor de staalname:

- van bodemlucht ;
- van binnenlucht;
- i.k.v. emissiemetingen bij saneringen.

Hoewel er bij staalname van bodemlucht, binnenlucht en emissiemetingen bij saneringen verschillende raakvlakken zijn, is het toch van belang voor elk van deze subcategorieën afzonderlijke richtlijnen uit te werken voor het nemen van representatieve (bodem)luchtstalen in functie van de specifieke noden van het onderzoek nl.:

- karakterisatie van verontreinigingen met vluchtige verbindingen;
- afbakening van kern-en pluimzones;
- risicobeoordeling van bodemverontreiniging met vluchtige componenten;
- beoordeling van in-situ bodemsaneringstechnieken op basis van bodemluchtextractie;
- opvolging van saneringen;
- ~~risico-evaluaties;~~
- kwaliteitsbepaling van binnenlucht in gebouwen en werkplaatsen.

Aan de hand van (bodem)luchtstalen kan op het veld, door koppeling met in-situ analysetechnieken of online meetapparatuur, of door onderzoek in het laboratorium, informatie bekomen worden over de kwaliteit van het bemonsterde medium en/of over de wijze waarop de verontreiniging zich verspreidt.

Richtlijnen rond het opstellen van het staalnameprogramma en de selectie van de te bemonsteren parameters, maken geen deel uit van dit CMA. Hiervoor wordt verwezen naar de Code van Goede Praktijk voor de evaluatie van uitdampingsrisico's (CGP Uitdampingsrisico's, in ontwerp).

De CMA procedure CMA/1/A.6 heeft enkel betrekking op ~~monstername~~ staalname van (bodem)lucht met betrekking tot analyse van gassen en dampen:

- een gas is een stof die zich bij standaard druk¹ en temperatuur² in gasvormige toestand bevindt (bv. CO);
- damp (vapor) is de gasvormige toestand van een stof die zich bij standaard druk en temperatuur in vloeibare fase bevindt (bv. benzeen).

Het doel van de procedure CMA/1/A.6 is om een representatief (bodem)luchtstaal te bekomen waarvan de samenstelling overeenkomt met de gemiddelde samenstelling van de te bemonsteren (bodem)lucht.

De volgende onderwerpen maken geen deel uit van voorliggende CMA procedure:

- staalname i.k.v. de bepaling van stofgehaltes en stofvormige fracties;
- emissiemetingen, m.u.v. emissiemetingen bij bodemsaneringswerken.

¹ 101,3 kPa = 1 atm = 760 mmHg

² 293 K = 20°C

2 VELDWERKPROGRAMMA

Bij de opstelling van het veldwerkprogramma kunnen twee fasen onderscheiden worden:

- bepalen van de onderzoeksstrategie;
- vastleggen van het uit te voeren werk.

2.1 BEPALEN VAN DE ONDERZOEKSSTRATEGIE

Het veldwerk moet worden uitgevoerd op basis van een door de bodemsaneringsdeskundige opgestelde onderzoeksstrategie. Deze onderzoeksstrategie is functie van het conceptueel sitemodel en de doelstelling van het onderzoek.

In deze onderzoeksstrategie moeten minstens volgende elementen zijn opgenomen:

- ~~type staalname~~ campagne ~~staalname~~ medium (i.e. bodemlucht, binnenlucht, ~~bodemlucht~~ ~~buitenlucht~~ en/of emissiemetingen bij saneringen);
- ~~type staalname~~: actief en/of passief;
- locatie van de uit te voeren staalname;
- periodiciteit van de staalname (meetperiode en tijdsduur);
- in geval van bodemluchtmetingen diepte van de boringen en /of bodemluchtfilters;
- analysepakket;
- eventuele toepassing van on-site analyse en/of meettechnieken.

Op basis van veld- en passieve geurwaarnemingen kan de onderzoeksstrategie worden aangepast door de bodemsaneringsdeskundige.

Voor het minimaal aantal staalnamelocaties, tijdstippen van staalname en samenstelling van het analysepakket wordt verwezen naar de CGP Uitdampingsrisico's (~~in ontwerp~~).

Na het bepalen van de onderzoeksstrategie wordt door de eBSD overgegaan tot het opstellen van het veldwerkprogramma. Dit gebeurt in nauw overleg met de veldwerker ~~en het laboratorium~~. De eindverantwoordelijkheid m.b.t. de keuze van het ~~staalname~~ medium, het type staalname, de recipiënten, de samplers, in-situ of ex-situ analyse en de analyseparameters ligt bij de bodemsaneringsdeskundige.

2.2 VASTLEGGEN VAN HET UIT TE VOEREN VELDWERK – INFORMATIE VOOR DE VELDWERKER

De bodemsaneringsdeskundige zal steeds een veldwerkopdracht opstellen waarin, rekening houdende met de onderzoeksstrategie, minimum de volgende zaken worden vermeld:

- algemene terreinkenmerken – verontreinigingsproblematiek (niet-limitatief):
 - coördinaten projectverantwoordelijke & verantwoordelijken van de site;
 - gebruik van het terrein;
 - aanwezigheid van kelder/kruipruimte;
 - toegangsbeperkingen / voorwaarden;
 - veiligheidsaspecten;
 - overzicht van de problematiek met aanduiding van de te verwachten verontreinigingen (parameters en grootteorde van de te verwachten concentraties) en de eventuele aanwezigheid van puur productzones;

- locatiespecifieke kenmerken zoals bijvoorbeeld bodembedekking, aanwezigheid van nutsleidingen / rioleringen, oppervlakte water;
- eventuele aanwezigheid van installaties in het kader van bodemsanering zoals waterzuiveringsinstallatie, ISCO, persluchtinjectie of bodemluchtexttractie;
- bodemgesteldheid;
- verwachte diepte grondwater.
- informatie m.b.t. de uitvoering van (bodem)luchtmetingen (niet-limitatief):
 - detailplan te onderzoeken site met een inplantingsschema van de locaties voor de uitvoering van (bodem)luchtmetingen;
 - ~~type-stalen~~ **staalnamen** ~~medium~~, i.e. bodemlucht, binnenlucht, buitenlucht en/of emissiemetingen;
 - type staalname i.e. actief of passief;
 - locatie staalnames;
 - recipiënten actieve staalname;
 - samplers passieve staalname;
 - toe te passen onttrekkingstechniek bij bodemluchtstaalname
 - te plaatsen bodemluchtfilter;
 - boortechniek:
 - diepte en diameter van de boring;
 - manueel / mechanisch en gehanteerde techniek;
 - technische kenmerken verbuizing (materiaal, diameter);
 - filter:
 - diepte en lengte van de filters, de grindomstorting en de kleistoppen;
 - type materiaal, diameter;
 - afwerking van het boorgat / bodemluchtfilter:
 - wijze van opvulling;
 - type straatpot).
 - eventueel toe te passen on-site analysetechnieken – meetinstrumenten;
 - analysepakket genomen stalen;
 - aanwijzing van het erkende analyselabo en de toe te passen analysemethodes.

3 RICHTLIJNEN BIJ STAALNAME (BODEM)LUCHT

3.1 ACTIEVE VERSUS PASSIEVE (BODEM)LUCHTSTAALNAME

Voor de staalname van (bodem)lucht wordt een onderscheid gemaakt tussen passieve of actieve staalname. De keuze van één van beide bemonsteringstechnieken is functie van de doelstelling van het onderzoek en van de karakteristieken van de bepalende parameters (e.g. dampdruk en Henry coëfficiënt). Voor de richtlijnen betreffende de keuze van actieve staalname versus passieve staalname, wordt verwezen naar de CGP Uitdampingsrisico's (**in ontwerp**).

3.2 ACTIEVE STAALNAME

3.2.1 ALGEMEEN

Actieve staalname is gebaseerd op het geforceerd onttrekken (d.m.v. pompapparatuur) van een hoeveelheid (bodem)lucht met als resultaat een gemiddelde concentratie aan pollutanten in de

(bodem)lucht op een welbepaalde (diepte)locatie ~~over-in~~ het ~~bemonsterde~~-staalname interval. (Bodem)Luchtmonsters kunnen:

- in een geschikt recipiënt worden gepompt;
- worden vastgelegd door adsorptie op een geschikt medium;
- in-situ worden gemeten.

De keuze van de wijze waarop de staalname / meting wordt uitgevoerd hangt af van het doel van de meting, de analyseapparatuur, de te analyseren parameters en hun karakteristieke eigenschappen. Indien de (bodem)lucht wordt verzameld in een geschikt recipiënt, dan zal bij de analyse het gasstaal rechtstreeks kunnen gebruikt worden. Wanneer gebruik gemaakt wordt van een adsorptiemedium (zie ~~paragraaf~~-3.2.46), dan moet het gepreconcentreerde staal eerst voorbehandeld worden (desorptie van de aanwezige verontreinigingen) alvorens de eigenlijke analyse kan plaatsvinden.

3.2.2 POMPAPPARATUUR

3.2.2.1 Algemeen

Voor het onttrekken van bodemlucht kunnen o.a. volgende pompen gebruikt worden :

- membraanpompen;
- slangenpompen (peristaltische pompen).

Het aanzuigdebiet van de pompen die voor dit soort staalname gebruikt worden, moet constant zijn (relatieve standaarddeviatie < 5%). De pompen ~~dienen-moeten~~ in het labo gekalibreerd te worden voor en na de staalnamecampagne (cf. ~~paragraaf~~§ 2.2.33.2.2.2). Indien (bodem)lucht in een geschikt recipiënt wordt overgepompt dan ~~dientmoet~~ aan volgende zaken voldaan te worden:

- delen van de pomp die in contact komen met het luchtstaal, moeten uit inert materiaal (INOX, teflon) bestaan;
- alle leidingen (zowel aan de aanzuig- als aan de perszijde) inclusief koppelingen moeten uit inert materiaal bestaan. Het gebruik van PVC- en siliconenleiding is niet toegelaten.

Staalnamereciënten worden bij voorkeur in de aanzuigleiding van de pomp geplaatst.

Bij de meeste in-situ meetapparatuur (zie ~~paragraaf~~§ 3.2.87) is een pomp ingebouwd. Aanzuigleidingen en meetkamers zijn in geschikt materiaal uitgevoerd.

Indien de pompen werken op batterijen moeten deze voor en tijdens de staalnamecampagne worden gecontroleerd. Onvoldoende opgeladen batterijen kunnen leiden tot schommelingen in het aanzuigdebiet.

3.2.2.2 Kalibratie pompapparatuur

➔ Algemeen

De pompen die bij de staalname gebruikt worden, worden voor en na de staalnamecampagne gekalibreerd met betrekking tot het gewenste onttrekkingsdebiet tijdens de staalname. Indien het onttrekkingsdebiet verschillend is voor elke individuele staalname, moet de kalibratie per individuele staalname worden uitgevoerd. De kalibratie van de gehanteerde pomp moet worden uitgevoerd volgens de instructies van de leverancier. Bij de kalibratie worden temperatuur (T) en druk (p) genoteerd. Het debiet wordt omgerekend naar standaard druk (101,3 kPa) en temperatuur (293 K). Op basis van dit debiet en de staalnameduur kan het bemonsterde volume lucht (gerefereerd naar normaal condities) berekend worden. Het debiet voor en na de meting mag maximaal 5% verschillen.

➔ Bij toepassing van adsorptiepatronen

Bij de kalibratie wordt hetzelfde type adsorptiepatroon zoals voorzien bij de staalname (dit mag een gebruikt patroon zijn), in de aanzuigleiding (i.e. voor de pomp) geplaatst.

3.2.3 VACUÛMKAMER

Naast pompapparatuur kan eveneens gebruik worden gemaakt van vacuümkamers. Een vacuümkamer bestaat uit een luchtdicht afsluitbare kunststofkist met een gaszak (zie [paragraaf § 3.2.54.2](#)) aangesloten d.m.v. een polyethyleenslang aan een interne staalnamepoort. Vervolgens wordt met behulp van een laagdebietpomp een vacuüm gecreëerd, waardoor de gaszak als gevolg van de inwendige drukval wordt gevuld.

- Voordelen:
 - Het bodemluchtstaal wordt niet over pompapparatuur geleid;
 - Het bodemluchtstaal moet niet gedesorbeerd worden;
- Nadelen
 - Enkel bruikbaar voor gaszakken;
 - Interne slangen dienen na elke staalname te worden gespoeld;
 - Het aanzuigdebiet is niet te controleren, waardoor de gaszak bij overvullen kan scheuren. Het vullen van de gaszak moet visueel worden gecontroleerd.

3.2.4 AANZUIG - /STAALNAMESLANG

- Gebruik bij voorkeur aanzuig- / staalnameslangen met geringe diameter (3,2 - 6,4 mm³ ϕ_{extern}) om het interne volume van het staalnamesysteem te beperken. Hoe kleiner het interne volume, hoe geringer het dood volume dat moet worden verwijderd bij het schoonspoelen.
- Om interferentie tussen aanzuig- / staalnameslang en (bodem)lucht tot een minimum te beperken is het noodzakelijk om:
 - de keuze van materiaal te bepalen i.f.v. de aard en de omvang van de verontreiniging. Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van inert materiaal, zoals teflon, nylon of roestvrij staal
 - de lengte van de aanzuig- / staalnameslang zo kort mogelijk te houden.
 - de aanzuig- / staalnameslangen niet op te slaan in de nabijheid van bronnen aan vluchtige componenten.
- Aanzuig- / en staalnameslangen mogen niet hergebruikt worden.

3.2.5 TYPE RECIPIËNTEN

Met betrekking tot actieve (bodem)luchtstaalname kan men de onttrokken lucht op verschillende manieren vastleggen. De keuze van de recipiënten wordt uitgevoerd door de eBSD en wordt bepaald in samenspraak met het laboratorium dat zal instaan voor de uitvoering van de analyses. Tabel 1 geeft een overzicht van verschillende bij actieve staalname toepasbare recipiënten, samen met de voor- en nadelen.

3.2.5.1 Recipiënten met vast volume in onderdruk (gascilinder)

(Bodem)luchtstalen kunnen tijdelijk bewaard worden in roestvrijstalen recipiënten (gascilinders, ook wel canisters genoemd), die vooraf in onderdruk (vacuüm) gezet zijn om in-situ, eenvoudig met een gekende hoeveelheid te kunnen worden gevuld. Omwille van de gecreëerde onderdruk is hiervoor

³ 1/8 – 1/4 inches

op het terrein geen pomp vereist. Hoewel de wanden van de gascilinders behandeld zijn om adsorptie van parameters te voorkomen, kunnen bepaalde componenten (bv. polaire componenten) echter in relatief grote hoeveelheden adsorberen aan de wanden van de gascilinders waardoor verliezen kunnen optreden en een onderschatting van de concentratie niet uit te sluiten is.

De luchtstroom naar de gascilinder wordt geregeld door een staalnameventiel of een pneumatische flow controller die bevestigd zijn aan een in-line deeltjesfilter. Het staalnameventiel wordt meestal gebruikt voor korte duur staalnameperiodes. Flow controllers zijn over het algemeen vooraf gekalibreerd om de luchtstroom vast te leggen gedurende een bepaalde staalname tijd (i.e. 1 uur, 3 uur, 8 uur, 12 uur of 24 uur). Gascilinders met grote volumes zijn beschikbaar voor staalnametijden > 24 uur.

~~Canisters~~ ~~Gascilinders~~ worden in het algemeen gevuld met lucht tot een druk die lager is dan atmosferische druk, bijvoorbeeld tot op het niveau waarbinnen de verschildruk over het capillair nog een vrij constant aanzuigdebiet garandeert. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een kritisch capillair, i.e. een flow controller die binnen bepaalde grenzen van drukverschil tussen in en uitgang een vast debiet garandeert. Bij een onvolledige vulling moet de vullingsgraad worden meegedeeld aan het labo.

De gewenste staalnametijd wordt bepaald op basis van het Conceptueel Site Model (CSM) en is functie van het doel van het onderzoek en de grootte-orde van de concentratie van de verontreiniging. Afhankelijk van het aantal gewenste analyses, wordt het volume van de te gebruiken ~~canister~~ ~~gascilinder~~ bepaald. Het volume van de ~~canister~~ ~~gascilinder~~ en de gewenste staalnameduur bepalen de staalnamesnelheid die vooraf wordt ingesteld door de fabrikant van de gascilinder of door het laboratorium.

~~Gezien de relatief kleine bemonsteringsstroom dienen bij het gebruik van canisters de aanzuigleidingen te worden schoongespoeld, zodat de hoeveelheid lucht die wordt aangezogen minimaal is.~~

Wanneer bodemluchtstalen worden genomen met een hoog of een continu vacuüm dan is het mogelijk dat een deel van de verontreinigingen in het staal afkomstig ~~zijn-is~~ van desorptie van vluchtige organische stoffen (VOS) van de bodem of van ontgassing uit de opgeloste fase, in plaats van dat ze aanwezig waren in de ongestoorde bodemlucht. Bij gebruik van onderdruk dient men deze te beperken tot de druk die strikt nodig is voor het verzamelen van het staal. Bij gebruik van ~~canisters~~ ~~gascilinders~~ mag de vulsnelheid niet te groot zijn (geringer zijn dan een halve liter per minuut). Bij een grote initiële onderdruk in de ~~canister~~ ~~gascilinder~~ dient men op te letten dat men geen omgevingslucht aanzuigt. Het risico op doorbraak van omgevingslucht neemt toe als men stalen neemt op geringe diepte.

Het laboratorium of de fabrikant is verantwoordelijk voor het aanleveren van zuivere recipiënten.

3.2.5.2 Gaszakken

Op het terrein kan de (bodem)lucht verzameld worden in afsluitbare gaszakken die bestaan uit inerte materialen met verschillende afsluitsystemen (e.g. stoppen en diverse kraantjes). Met betrekking tot het materiaal onderscheidt men FEP (Fluorinated ethylene propylene, zeer geschikt voor organische verbindingen), ~~polyvinylfluoridetedar~~ (voor H₂S, mercaptanen, CO, ...), maar er bestaan ook zakken die opgebouwd zijn uit meerdere lagen van polyethyleen, polyamide, aluminiumfolie, polyvinyl, chloride polyester. De gelaagde opbouw beschermt de bemonsterde lucht tegen UV-straling.

Gaszakken hebben als nadeel dat zij groot van omvang zijn en bij lage concentraties een te groot staalnamevolume vereisen. Bovendien zijn gaszakken fragiel waardoor lekken gemakkelijk kunnen ontstaan. Een bijkomend nadeel is dat bepaalde componenten aan de gaszakken kunnen adsorberen waardoor een onderschatting van de concentratie niet uit te sluiten is.

Omwille van deze nadelen wordt het gebruik van gaszakken afgeraden. On-site gebruik van gaszakken kan overwogen worden:

- bij staalname van zéér vluchtige verbindingen waarvoor geen adsorbtiepatronen beschikbaar zijn;
- bij een snelle screening op het terrein, waarbij de gaszakken worden aangesloten op draagbare meetinstrumenten (e.g. FID – PID meter);
- wanneer de on-site meetapparatuur niet tot op de locatie kan gebracht worden waar de meting moet uitgevoerd worden (bvb. omwille van veiligheidsoverwegingen bij en/of weersomstandigheden), kan het on-site gebruik van gaszakken overwogen worden. Ook wanneer verschillende stalen van ver uiteenliggende staalnamelocaties moeten worden geanalyseerd, kan het efficiënter zijn de gaszakken naar het meetinstrument te brengen in plaats van het meetinstrument steeds op een andere plaats te moeten opstellen.

Aandachtspunten

- Stel gaszakken niet bloot aan licht. De meeste gaszakken zijn transparant. Onder invloed van ultraviolet licht kunnen fotochemische reacties plaatsgrijpen met omzettingen van de pollutanten tot gevolg.
- Stel gaszakken niet bloot aan extreme temperaturen:
 - Warmte kan resulteren in uitzetting van de gaszak met mogelijke lekkage als gevolg;
 - Koude kan condensvorming in de zakken veroorzaken.
- Gaszakken zijn niet herbruikbaar.
- Als gevolg van diffusie kunnen verliezen naar de omgevingslucht optreden.
- Omwille van mogelijke condensatie wordt het gebruik van gaszakken bij hoge luchtvochtigheid afgeraden.
- Gaszakken worden bij voorkeur getransporteerd in een rigide box.

3.2.5.3 Ampoules

Als alternatief voor gaszakken kan gebruik worden gemaakt van ampoules. Ampoules kunnen in glas of roestvrij staal zijn vervaardigd. De ampoule onderscheidt zich van de ~~canister~~ **gascilinder** doordat er twee kranen aanwezig zijn. Dit betekent dat de **bemonstering** **staalname** met ampoules meestal met doorspoeling gebeurt en dat kortstondige **puntmonsterspuntstalen** worden genomen.

Omwille van de aanwezigheid van 2 kranen zijn ampoules meer gevoelig voor lekken. Hierdoor wordt het gebruik i.k.v. (bodem)luchtmetingen afgeraden.

3.2.5.4 Gasdichte glazen spuiten met inox afsluitkraan

De staalname kan gebeuren door lucht te onttrekken met een gasdichte glazen spuit die voorzien is van een afsluitkraan. Voor de staalname wordt de spuit op lekken gecontroleerd. Hiertoe wordt de plunjer van de spuit volledig ingedrukt. Vervolgens wordt de afsluitkraan gesloten en wordt de plunjer licht uitgetrokken gedurende enkele seconden. Indien er geen lek is dan zal de plunjer terug naar zijn nulpositie gaan en kan de spuit gebruikt worden voor het nemen van luchtstalen. Dergelijke stalen kunnen slechts gedurende een beperkte tijd (15 min) bewaard worden en worden on-site geanalyseerd. Glazen spuiten worden eerder toegepast bij staalname van beperkte volumes.

Injectiespuiten uit kunststof mogen niet worden gebruikt omwille van het mogelijke vrijkomen van VOC's uit de matrix en/of adsorptie van VOC's aan de matrix.

Tabel 1: Niet-limitatief overzicht van verschillende gaszakmaterialen en hun eigenschappen

Gaszak	Kenmerken	Voordelen	Beperkingen
ALTEF	<ul style="list-style-type: none"> - PVDF film - speciaal ontwikkeld voor staalname van (bodem)lucht - chemisch inert tegen . meeste zuren . alifatische en aromatische componenten . gechlorineerde solventen . alcoholen dikte: PVFTedlar < Altef < multi 	<ul style="list-style-type: none"> - toepasbaar voor staalname van VOC's, CO, CO₂, CH₄ & S-verbindingen - lage VOC achtergrondwaarde - geen vrijgave van fenolen en DMAC (dimethylacetamide) - inherent zuiver materiaal zonder additieven, vulmiddelen of pigmenten - kostprijs 	<ul style="list-style-type: none"> - meer permeabel dan Tedlar® - niet geschikt voor staalname van ketonen, esters, HS en permanente gassen (H₂, N₂, O₂, CH₄, CO, CO₂) - geringe weerstand tegen UV-licht
Multi lagen gaszak	<ul style="list-style-type: none"> - geringere permeabiliteit i.v.m. klassieke gaszakken - geringe doorlatendheid voor vocht - bescherming tegen UV 	<ul style="list-style-type: none"> - toepasbaar voor staalname van H₂S (conservering: 5 - 7d) 	<ul style="list-style-type: none"> - niet geschikt voor staalname van lage concentraties aan VOC o.w.v. achtergrondconcentratie
Polyvinylfluoride (PVF) Tedlar®	<ul style="list-style-type: none"> - geringe permeabiliteit - hoge treksterkte 	<ul style="list-style-type: none"> - geringere permeabiliteit i.v.t. FEP, PFA en TFM - staalname mercaptanen, H₂S, CO, SO₂ - toepasbaar voor VOCs 	<ul style="list-style-type: none"> - achtergrondconcentraties aan DMAC en fenolen - kostprijs
FEP Fluorinated ethylene propylene	<ul style="list-style-type: none"> - één van de meest inerte materialen voor de productie van gaszakken 		<ul style="list-style-type: none"> - geringe bewaartermijn - kostprijs - meer permeabel i.v.m. Tedlar, multilaag gaszak & ALTEF - geringere treksterkte i.v.m. polyvinylfluoride TEDLAR
PFA fluoropoly-meet	<ul style="list-style-type: none"> - meest inert materiaal voor gaszakken 	<ul style="list-style-type: none"> - staalname zeer corrosieve dampen (HF, HCL, zwavelzuur, salpeterzuur) 	<ul style="list-style-type: none"> - kostprijs - meer permeabel dan polyvinylfluoride TEDLAR

3.2.6 ADSORPTIEPATRONEN

3.2.6.1 Algemeen

Bij staalname voor vluchtige (organische) componenten wordt vaak gebruik gemaakt van adsorptiepatronen gevuld met een sorbens. De (bodem)lucht wordt over een adsorptiemedium, omgeven door een glazen of roestvrijstalen matrix, geleid, waarop de in de (bodem)lucht aanwezige verontreinigingen worden gepreconcentreerd. Na de staalname worden de verontreinigingen op de sorbentia gedesorbeerd en vervolgens geanalyseerd. Solvent of thermische desorptie en de daaraan gekoppelde analyse worden omwille van de vereiste uitrusting in de meeste gevallen niet op de site zelf uitgevoerd. Hierdoor zijn de meetresultaten niet meteen beschikbaar en dienen nog extra kosten gemaakt te worden voor analyse van de luchtstalen. De verkregen concentraties zijn gemiddelde concentraties over het bemonsterde tijdsinterval.

Een voordeel van de adsorptiemethode is dat lagere detectiegrenzen voor de betreffende verbindingen kunnen gehaald worden door een groter volume lucht over het adsorptiemedium te leiden. Als gevolg hiervan kan een breder spectrum aan verbindingen worden geïdentificeerd in vergelijking met meetmethoden die in het veld gebruikt worden. In vergelijking met andere staalnamemethoden (gasmonsterflesjes, gasdichte glazen spuit en gaszakken) kunnen

adsorptiepatronen veel langer bewaard worden zonder dat er noemenswaardige verliezen optreden.

3.2.6.2 Sorbens

Actief kool en Tenax® zijn de meest frequent gebruikte sorbentia. De keuze van het sorbens is functie van de ~~toe te passene staalnamemethodedesorptiemethode~~, de te analyseren parameters en de aanwezige vuilvracht. Verder wordt rekening gehouden met onderstaande karakteristieken:

- maximale doorbraakconcentratie;
- volledige desorptie voor analyse (i.e. een zo groot mogelijke recovery van de geadsorbeerde parameters);
- geen retentie van water;
- volledig afsluitbaar van de atmosfeer na staalname.

Rekening houdende met bovenstaande elementen is het aanbevolen dat de eBSD de keuze van de adsorptiemedia maakt in samenspraak met het laboratorium.

Volgende sorbentia worden onderscheiden (niet limitatief):

- Koolstofhoudende sorbentia
 - actieve kool: frequent gebruikt sorbens voor de vastlegging van niet-polaire organische componenten zoals BTEX en VOCI (excl. Vinylchloride);
 - Anasorb® : synthetische koolstof voor de adsorptie van polaire en niet polaire organische solventen;
 - Carbotrap® & Carbosieve®: beide sorbentia worden gekenmerkt door een hoog specifiek oppervlak en zijn toepasbaar voor het capteren van zeer vluchtige componenten;
- Anorganische sorbentia
Silicagel: wordt gebruikt voor de vastlegging van polaire organische componenten zoals alcoholen, amines en fenolen. Wordt eveneens aangewend als ontvochtigingseenheid omwille van de adsorptiecapaciteit voor waterdamp;
- Organische polymeren
 - Tenax®: een tenax adsorbens wordt toegepast voor de captatie van VOC's bij lage concentraties (ppb), gevolgd door thermische desorptie. Thermische desorptie resulteert in lagere detectietechnieken;
 - Chromosorb® en XAD harsen worden aangewend voor het vastleggen van pesticiden.

In ~~BIJLAGE 1~~ **bijlage 1** wordt een meer gedetailleerd overzicht gegeven van het type adsorbens i.f.v. de component/componentgroep (niet limitatief). De veilige staalname volumes die voorgesteld zijn, zijn gevalideerd door VITO. In praktijk kan het zijn dat in functie van de te bemonsteren stoffen, ~~en~~ de gekozen meetmethoden, ~~de gewenste detectielimiet en de analytische detectielimiet~~ andere staalname volumes nodig zijn. Deze volumes dienen dan wel door het desbetreffende labo gevalideerd te zijn.

3.2.6.3 Doorbraak

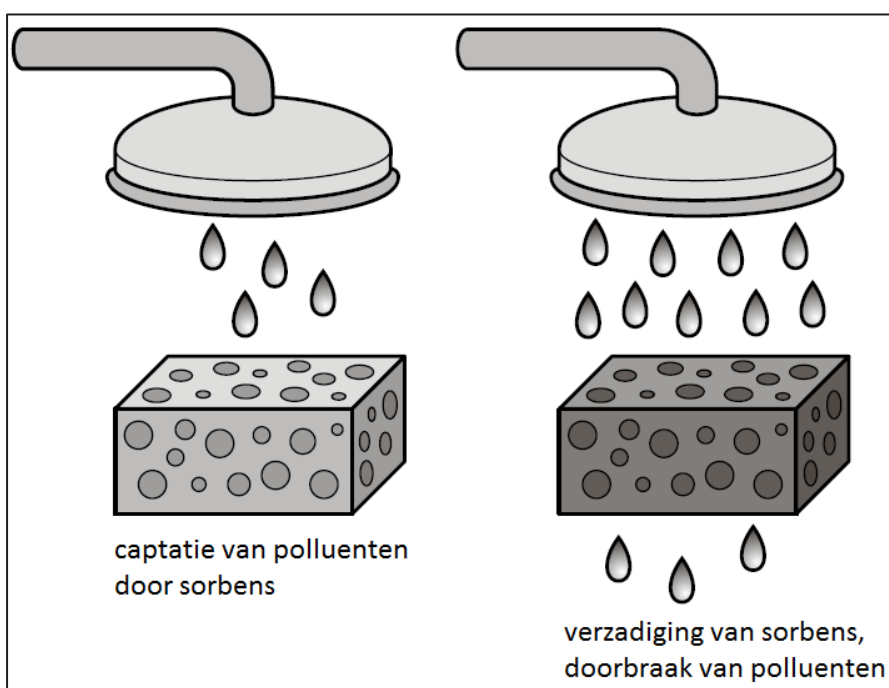
Wanneer het adsorptiemedium verzadigd is, zal het geen componenten meer kunnen vastleggen en spreekt men bij verder toestromen van componenten van “doorbraak” (Figuur 1).

Bij doorbraak zullen de teruggevonden concentraties een onderschatting zijn van de werkelijke concentraties en niet meer bruikbaar zijn voor kwantitatieve analyse. Bij actieve staalname kan doorbraak gecontroleerd worden door het adsorptiemedium te voorzien met twee in serie geplaatste secties: een “front sectie” en een “back-up sectie”. Deze secties kunnen zich in éénzelfde patroon bevinden, maar er kan ook gebruik gemaakt worden van 2 afzonderlijke patronen. **Het is eveneens mogelijk meerdere patronen te combineren.** Indien de teruggevonden hoeveelheid

component in de doorbraaksectie meer dan 5% bedraagt van de totaal geanalyseerde hoeveelheid (=som van doorbraak- en voorste sectie) is er doorbraak opgetreden en kunnen de resultaten niet voor kwantitatieve doeleinden gebruikt worden.

Voor zeer vluchtige verbindingen (bv. vinylchloride, chloorethaan) worden 2 patronen in serie geplaatst. Vlak voor de monsterneming (als de buisjes geopend zijn) worden de uiteindes van de twee patronen met elkaar verbonden door een verbindingsstuk in een inert materiaal (INOX, PTFE, ...). In dit verbindingsstukje dient een PTFE ferrule (beslagring / flensbusje) aanwezig te zijn om het geheel lekdicht te maken. Na de staalname wordt het eerste buisje als frontsectie geanalyseerd en het volledige tweede patroon als back-up sectie.

Om doorbraak te voorkomen is het aangewezen gebruik te maken van een adsorptiepatroon **of een combinatie van asorptiepatronen** met een concentratiebereik dat overeenkomt met de verwachte concentratie.



Figuur 1: Schematische voorstelling van "doorbraak" (SKC, 2016)

3.2.6.4 Recovery

Een correctie voor de recovery wordt toegepast in de berekening van het analyseresultaat.

De minimum recovery (desorptie-efficiëntie) bedraagt 80% (LUC/0/005). In afwijking van de norm NBN-EN-13649 is een desorptie-efficiëntie tot 75% toegestaan op voorwaarde dat deze waarde herhaalbaar is. Dit betekent een spreiding van maximaal 5 %. Streefwaarde is een desorptie-efficiëntie van 90% (i.e. 90% van de hoeveelheid geadsorbeerde pollutant moet kunnen gedesorbeerd worden voor analyse).

Wanneer een sterk sorbens wordt geselecteerd voor adsorptie van sterk sorberende verbindingen is het mogelijk dat de geabsorbeerde chemische stof niet volledig kan gedesorbeerd worden tijdens de analytische procedure waardoor de bekomen resultaten een onderschatting geven van de werkelijke concentraties.

3.2.6.5 Ontvochtigingseenheid

Als het adsorptiemedium gevoelig is voor waterretentie en wanneer de aangevoerde lucht gekenmerkt wordt door een hoge vochtigheid (e.g. bodemlucht, **bij staalname** na een biofilter (zie **paragraaf 6.2.1.3**), dan kan de hoeveelheid water op het medium de analyse negatief beïnvloeden. In dit geval dient het water voor het adsorptiemedium verwijderd te worden. Hiertoe kan gebruik gemaakt worden van vochtafscheidingssystemen (bv. gekoelde wasfles, verdunningssysteem, ...) of sorptiemiddelen (bv. P_2O_5 , ...). Deze systemen zijn toepasbaar in zoverre dat de te bepalen pollut(en) niet mee geabsorbeerd / geadsorbeerd worden. Indien geen gebruik gemaakt wordt van een ontvochtigingseenheid dan dient men rekening te houden met het feit dat de beladingscapaciteit van het adsorptiepatroon verkleint.

Bij metingen in omgevingslucht, dient geen voorafgaandelijke ontvochtiging te gebeuren.

3.2.6.6 Installatie adsorptiepatroon

Vlak voordat gestart wordt met de staalname wordt het adsorptiepatroon geopend. Het patroon wordt aan de aanzuigzijde van de pomp bevestigd met een inerte slang. Het pijltje dat op het patroon staat, wordt in de pomprichting van de pomp geplaatst zodat de aangezogen gasstroom eerst de frontsectie en daarna de back-upsectie doorloopt. Voor de juiste positionering van het adsorptiepatroon kan het aangewezen zijn om het adsorptiepatroon op een houten / metalen staaf te bevestigen. Direct na de staalname worden de adsorptiepatronen luchtdicht afgesloten met de bijgeleverde doppen. De patronen worden koel bewaard (4°C) tenzij door de leverancier anders gespecificeerd.

Tabel 2: Voordelen en beperkingen recipiënten bij actieve staalname

Type	Toepassing	Voordelen	Beperkingen
Gasfles / canister 	<ul style="list-style-type: none"> - in roestvrij staal - verzamelen van stalen voor latere analyse 	<ul style="list-style-type: none"> - duurzaamheid - eenvoudig in gebruik - hergebruik mogelijk - volumemeting niet mogelijk - desorptie niet nodig - heranalyse mogelijk (replica analyse) 	<ul style="list-style-type: none"> - hoge kostprijs - recipiënt moet vooraf worden vacuüm gepompt - adsorptie van parameters aan recipiënt
Ampoules 	<ul style="list-style-type: none"> - in glas of roestvrij staal - verzamelen van stalen voor latere analyse 	<ul style="list-style-type: none"> - glas is meer inert dan andere materialen - heranalyse mogelijk (replica analyse) 	<ul style="list-style-type: none"> - breekbaar - lekkage langs afsluitdop mogelijk - adsorptie aan afsluitdop mogelijk
Gaszakken 	<ul style="list-style-type: none"> - verzamelen van stalen voor latere analyse - beschikbaar in verschillende materialen - staalname mogelijk van stoffen met zeer hoge dampdruk 	<ul style="list-style-type: none"> - verlies van lucht is redelijk waarneembaar - licht in gewicht en eenvoudig te verhandelen - volumemeting niet nodig - desorptie niet nodig - heranalyse mogelijk (replica analyse) 	<ul style="list-style-type: none"> - hoge kostprijs - neerslag van parameters in recipiënt - contaminatie stalen door materiaal gaszak - niet herbruikbaar - lekken in gaszak mogelijk
Sputten 	<ul style="list-style-type: none"> - verzamelen van stalen voor latere analyse 	<ul style="list-style-type: none"> - monster eenvoudig te nemen - eenvoudige injectie in GC - desorptie niet nodig 	<ul style="list-style-type: none"> - materiaal plunjer (zuiger) kan contaminanten adsorberen - korte bewaartijd: lekkage en adsorptie - klein staalnamevolume
Adsorptiesamplers 	<ul style="list-style-type: none"> - lage concentratie staalname - adsorptieparameter ifv target parameter / desorptiemethode - als stalen solvent gedesorbeerd zijn bestaat de mogelijkheid tot analyse in de solvent fase 	<ul style="list-style-type: none"> - eenvoudig in gebruik - relatief lang te bewaren 	<ul style="list-style-type: none"> - volumemeting noodzakelijk - type sorbent i.f.v. target parameter(s) (adsorptiegedrag) - thermische of solvent desorptie nodig

3.2.6.7 Staalnameduur, onttrekkingsvolume & onttrekkingsdebiet Adsorptiepatronen

De minimale duur ~~van de bemonstering~~ bij actieve staalname m.b.v. adsorptiepatronen is gebaseerd op de gewenste detectielimiet, de analytische detectielimiet en het door de fabrikant aanbevolen debiet voor het type adsorptiepatroon. Het onttrekkingsdebiet en de duur van de staalname wordt door de eBSD vastgelegd in samenspraak met het laboratorium.

In ~~BIJLAGE 1~~ **bijlage 1** wordt het aanbevolen type adsorbens aangegeven i.f.v. de component/componentgroep. In dezelfde tabel worden ook standaard debieten en volumes vermeld, die bij de staalname dienen gebruikt te worden. Van deze debieten en volumes mag in bepaalde omstandigheden worden afgeweken. Afwijkingen moeten duidelijk worden omschreven en opgenomen in de rapportage van de uitgevoerde staalname. Bij zeer hoge concentraties kan / moet bijvoorbeeld het volume beperkt worden om doorbraak te vermijden. Wanneer andere hoeveelheden adsorbens gebruikt worden, moeten de in de tabel opgenomen debieten en volumes herbekeken worden. Voor componenten die niet in deze tabel zijn opgenomen, dient de overeenkomstige Europese Norm (EN) geconsulteerd te worden. Indien er geen EN-normen beschikbaar zijn dan kan een beroep gedaan worden op ISO-normen of OSHA-, NIOSH-, VDI-, EPA-, ASTM-methoden, ...

3.2.6.8 Andere recipiënten dan adsorptiepatronen

De staalnameduur bij niet-adsorptiepatronen is functie van het volume van het staalname medium en het gewenste onttrekkingsdebiet **en worden door de eBSD vastgelegd in samenspraak met het laboratorium**. Bij gascilinders dient men er rekening mee te houden dat deze niet volledig gevuld mogen worden.

3.2.7 BEWARING EN TRANSPORT VAN RECIPIËNTEN

De termijnen gedurende de welke en de temperaturen waarbij de recipiënten moeten bewaard worden zijn functie van het type recipiënt en de materialen waaruit de recipiënten zijn gemaakt. Een algemeen overzicht wordt gegeven in Tabel 2.

Met betrekking tot de adsorptiepatronen is de vermelde bewaartermijn de minimum termijn die in de literatuur wordt weergegeven. Afhankelijk van het type parameter en gehanteerd adsorptiepatroon is bewaring gedurende periodes > 14 dagen mogelijk. Bewaartermijnen worden bepaald, rekeninghoudende met een minimum recovery van 80% (of 75% op voorwaarde dat het meetresultaat herhaalbaar is). Daar het sorptie-evenwicht temperatuurafhankelijk is (bij hogere temperaturen worden de moleculen minder sterk geadsorbeerd dan bij lagere temperaturen) is de temperatuur van bewaring van groot belang. Deze bedraagt over het algemeen 4°C. Soms kan de door de fabrikant van de adsorptiepatronen opgegeven bewaartemperatuur lager zijn dan 4°C. In dit geval moet de door de fabrikant aangegeven bewaartemperatuur worden gerespecteerd.

Het overbrengen van een (bodem)luchtstaal van het ene recipiënt naar het andere is op het terrein niet toegestaan. Dit kan enkel in het labo gebeuren onder gecontroleerde omstandigheden.

De bewaartermijn van de gehanteerde recipiënten moet vooraf aan de staalname door de eBSD bij het labo worden opgevraagd.

Tabel 3 : Algemeen overzicht conservering van recipiënten voor (bodem)luchtstaalname

Type recipiënt	Conserveringstemperatuur °C	Bewaartermijn	Andere
Gascilinder / canister	omgevingstemperatuur	14 dagen	donker
Gaszak	omgevingstemperatuur	48 u, tenzij anders gespecificeerd door de fabrikant	donker
Glazen recipiënt	omgevingstemperatuur		donker
Glazen spuit		15 min	
Adsorptiepatroon	4°C, tenzij anders gespeci- ficeerd door de fabrikant	14 dagen	donker

3.2.8 KOPPELING MET VELDMEETINSTRUMENTEN

De bemonsterde lucht kan ter plaatse met veldapparatuur geanalyseerd worden volgens een kwalitatieve, semi-kwantitatieve of kwantitatieve methode.

Mogelijke meetinstrumenten zijn:

- draagbare gaschromatograaf, waarbij de keuze van het meetsysteem (voorbeeld massaspectrometer) functie is van de te analyseren parameters;
- infraroodspectrofotometers;
- PID (foto ionisatie detector);
- FID (vlam ionisatie detector);
- Gasspecifieke detectoren, met doorgaans 1 pollutant per meting.

3.2.8.1 Meting van totaalconcentraties

Draagbare FID- en PID-instrumenten zijn toestellen die in aanmerking komen voor het meten van totaalconcentraties. Andere toestellen kunnen ook gebruikt worden indien zij gevoelig zijn voor de te meten processtoffen.

Het nadeel van een aantal van deze toestellen is dat ze niet-selectieve resultaten geven. Zo meet de FID het totaal van alle brandbare componenten en de PID het totaal van alle componenten die door de gebruikte lamp kunnen worden geïoniseerd.

➔ FID-DETECTOR

De FID detector is een vlamionisatie detector en kan in principe alleen componenten detecteren die verbrand kunnen worden. De FID detector registreert de aanwezigheid van zowel alifatische (e.g. methaan, ethaan, propaan, butaan, pentaan, hexaan, VOCs) als aromatische koolwaterstoffen (e.g. benzeen, toluen, ethylbenzeen, xyleen, naftaleen). De FID detector wordt toegepast als universele detector, maar wordt gekenmerkt door een geringe selectiviteit.

➔ PID-DETECTOR

De PID of de foto-ionisatiedetector (UV-straling) registreert de aanwezigheid van verbindingen met een ionisatiepotentiaal kleiner dan deze van de aanwezige lampconfiguratie. In functie van de ionisatiepotentiaal van de te verwachten parameters zal de meest geschikte lampconfiguratie (8.4, 10.6, 11.7, ... eV) geselecteerd worden. Ionisatiepotentialen van chemische parameters zijn

opgenomen in de NIST Chemistry Webbook⁴. Een lijst met de meest voorkomende vluchtige parameters wordt doorgaans eveneens door de fabrikant meegeleverd met de detectorlamp.

De respons van PID-toestellen kan sterk variëren al naargelang het type verontreiniging dat dient gemeten te worden. Zo reageert de PID sterk op verbindingen met dubbele bindingen zoals aromaten en esters, maar reageert deze nauwelijks op organische stoffen met slechts één koolstofatoom zoals dichloormethaan en methanol.

De PID meting is een semi-kwantitatieve meting waarbij de gemeten concentratie, van de met de gekozen lamp exciteerbare verbindingen, wordt uitgedrukt in hoeveelheid gas (ppm) waarmee het apparaat gecalibreerd is. Merk hierbij op dat de calibratie gebeurt t.o.v. een zuiver gas (vaak isobutyleen), terwijl de metingen ten velde mengsels zijn.

Kalibratie van het toestel moet regelmatig (minstens dagelijks) gebeuren. Er wordt steeds een tweepunts-**k**alibratie uitgevoerd: nulpunt en standaard **e**kalibratiegas. Voor de nulpunt-calibratie kan gebruik gemaakt worden van een zuiver adsorptiepatroon om de eventueel aanwezige polluenten te verwijderen uit de aangezogen lucht.

De PID-detector is zeer gevoelig voor waterdamp. Men dient de membraanfilter in de aanzuigleiding regelmatig te vervangen. Het aanzuigen van vochtdruppels moet ten allen tijden vermeden worden.

Indien de druk en temperatuur van de site sterk afwijken van de temperatuur en druk bij **e**kalibratie, wordt aanbevolen een nieuwe **k**alibratie uit te voeren bij de heersende druk en temperatuur.

➔ GASSPECIFIEKE METINGEN

Bij gasspecifieke metingen wordt de concentratie van een enkele pollutant gemeten in de bemonsterde lucht. De meest courante meettoestellen maken gebruik van patronen voor de bepaling van het specifieke gas. Meerdere patronen kunnen samen voorkomen op een chip waardoor meerdere metingen van het gas kunnen worden uitgevoerd.

Om een correcte gasspecifieke meting uit te kunnen voeren, is een zekere voorkennis van de samenstelling van belang om zo onnodige metingen te voorkomen.

Het voordeel van deze instrumenten is de directe beschikbaarheid van de analyseresultaten, het ontbreken van verdunningsstappen en de mogelijkheid om (semi)kwantitatieve metingen uit te voeren (ook op instabiele of moeilijk te bewaren verbindingen). Bij de toepassing van gasspecifieke metingen is het noodzakelijk om na te gaan in hoeverre de mogelijkheid bestaat het meettoestel te kalibreren. Metingen met toestellen die nooit, tenzij door de fabrikant, worden gekalibreerd kunnen enkel als indicatief worden beschouwd.

3.2.9 ALGEMENE RICHTLIJNEN ACTIEVE STAALNAME

- Blanco's:
 - Transportblanco's: Per ~~meetcampagne-transport~~ moet, behalve bij toepassing van ~~gascontainers-gascilinders~~ / ~~canisters~~ één transportblanco worden genomen en overgemaakt worden aan het labo voor analyse. De analyseresultaten moeten mee in de rapportage worden opgenomen.

⁴ NIST Chemistry WebBook: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

- Systeem(veld)blanco: Per ~~meetdag~~ meetcampagne moet er minimaal op het einde van de campagne ~~steeds~~ één systeemblanco genomen en geanalyseerd worden. Een systeemblanco heeft tot doel de eventuele belading van de aanzuigslang te controleren. Mogelijke werkwijzen zijn ~~Hierbij moets~~ 1) vooraf spoeling van het ~~staalname~~het-systeem voor het staalname recipiënt ~~gespoeld worden~~ met zuivere omgevingslucht of met zuivere lucht uit een afgesloten systeem, ~~gevolgd door staalname met analyse~~ of 2) door plaatsing van een extra adsorptiepatroon om de lucht te zuiveren in de aanzuigleiding (aanzuigslang, adsorptiepatroon 1, aanzuigslang, adsorptiepatroon 2). Voor de systeemblanco wordt vervolgens het 2 adsorptiepatroon geanalyseerd. De analyseresultaten moeten steeds mee in de rapportage opgenomen worden.

Op basis van de resultaten van de blanco's wordt mogelijke contaminatie als gevolg van de productie / stockage van adsorptiepatronen, contaminatie bij de staalname, crosscontaminatie bij desorptie en analyse van het adsorptiemedium nagegaan. Indien contaminatie van een van de blanco's wordt vastgesteld moet de bron hiervan worden nagegaan en moet ~~mogelijk~~ een nieuwe staalnamecampagne worden uitgevoerd. ~~Correcties van de bekomen meetresultaten zijn niet mogelijk.~~

- Lekdetectie: Lekstromen kunnen het gevolg zijn van zowel slechte afdichtingen als schade aan leidingen van het actief staalnamesysteem. Voorafgaand aan staalnamecampagne met als doel het bekomen van (semi)kwantitatieve analyseresultaten moet dan ook een lekdetectietest worden uitgevoerd. Om het risico op lekstromen te beperken moet het aantal koppelingen zo beperkt mogelijk worden gehouden.
- Voorpompen: zowel bij bodemlucht- als binnenluchtstaalname moet na installatie van het actieve staalnamesysteem de aanwezige omgevingslucht uit het systeem worden verwijderd. Minimum 3 x het dode volume van het systeem moet hierbij worden doorgespoeld.
- Onttrekkingsdebiet – staalnamevolume:
Het onttrekkingsdebiet en de staalnameduur die dienen te worden toegepast, zijn enerzijds afhankelijk van locatiespecifieke factoren (aard van de te verwachten componenten, concentraties en omgevingsfactoren), ~~—en~~ de gehanteerde recipiënten, ~~de~~ **gewenste detectielimiet en de analytische detectielimiet**. Voor langdurige metingen (4 tot 8 uur) wordt een pompdebiet van 50-200 ml/min voorgesteld, afhankelijk van de aard en de verwachte concentraties van de aanwezige componenten. Voor metingen van kortere duur moet een hoger debiet worden ingesteld om een, voor het recipiënt, aanvaardbaar volume te genereren.

Een overzicht van indicatieve onttrekkingsdebieten en staalnamevolumes voor een selectie van adsorbentia wordt in ~~BIJLAGE 1~~ **bijlage 1** weergegeven.

- Opvolging debiet: Tijdens de meting dient het onttrekkingsdebiet te worden opgevolgd om het optreden van lekkage tijdig op te merken.
- Onmiddellijk na staalname moet een stijging van de temperatuur van het genomen staal worden tegengegaan. Bij toepassing van adsorptiepatronen moeten de genomen stalen op het terrein bewaard worden in een koelbox, in afwachting van en tijdens transport naar de bewaarplaats voor de stalen of het laboratorium. Bewaring op kamertemperatuur is voldoende bij transport van gascontainers en gaszakken (Tabel 2). Afscherming van de zon is noodzakelijk.
- Bij toepassing van actieve staalname in combinatie met adsorptiepatronen is het noodzakelijk dat de eBSD hierover overleg pleegt met het labo voor:
 - de keuze van de adsorptiemedia i.f.v. de onderzoeksparameters;
 - de te hanteren onttrekkingsdebieten, staalnameduur en staalnamevolumes
 - de richtlijnen m.b.t. de desbetreffende bewaartermij~~n~~en.

3.3 PASSIEVE STAALNAME

Bij passieve staalname wordt een geschikt adsorptiemedium i.f.v. de doelparameter(s)⁵, al dan niet via een membraan, in contact gebracht met de te bemonsteren (bodem)lucht. De concentratiegradiënt tussen de polluenten in de (bodem)lucht en op het medium zal resulteren in een diffusief transport van de polluenten naar het medium. Voor sterke adsorbentia (bv. actief kool) is de snelheid waarmee de verschillende polluenten worden opgenomen constant, en polluentspecifiek. Opname van polluenten is mogelijk zolang de maximale beladingscapaciteit niet is gebruikt. Voor andere (zwakkere) adsorbentia (bv. tenax TA) is de opnamesnelheid functie van de concentratie, de beladingsduur en de polluent. Aangezien de opname constante sterk temperatuursafhankelijk is, wordt het T-verloop tijdens de staalname opgevolgd zodat hier achteraf door het labo voor kan gecorrigeerd worden. De opname constanten van de verschillende types passieve samplers kunnen opgezocht worden in de norm ISO/FDIS 16200:2 of opgevraagd worden bij de fabrikant van de passieve samplers.

Aangezien het diffusief transport veel trager verloopt dan het gedwongen transport bij actieve staalname, zal de staalnameduur veel groter zijn om een zelfde hoeveelheid te beladen. Passieve systemen zijn hierdoor geschikt voor het meten van gemiddelde concentraties over het bemonsterde tijdsinterval.

Voor de feitelijke staalname dienen de instructies van de fabrikant gevolgd te worden. Deze zijn verschillend al naargelang het type sampler. In het algemeen dient eerst een afschermd folie, waardoor geen diffusie kan optreden (bv. polyethyleen), te worden weggenomen waarna de staalname aanvangt. Op het einde van de staalname wordt de inerte afdeklaag terug op de diffusieve sampler aangebracht. Het totaal bemonsterde volume lucht wordt per component berekend op basis van de begin- en eindtijd en de opname constante van de polluent. De opname constante dient gecorrigeerd te worden voor de gemiddelde temperatuur tijdens de monsternemingsperiode. De berekeningswijze hiervoor dient bij de fabrikant opgevraagd te worden. Het bemonsterde volume (bij heersende druk en temperatuur) wordt herrekend naar standaard druk P (101,3 kPa) en temperatuur T (293 K). De meeste fabrikanten raden aan om minimaal 8 uur en maximaal 30 dagen te bemonsteren. Bij hoge concentraties kan de blootstellingsperiode beperkt worden (< 8 uur).

Indien de concentraties sterk kunnen schommelen tijdens de staalnameperiode, moet overwogen worden of een passieve staalname wel de geschikte meettechniek is. Afhankelijk van het doel van de staalname kan het aangewezen zijn om eerder actieve staalname toe te passen.

3.3.1 Type passieve samplers

Passieve samplers kunnen op basis van de fysische processen die verantwoordelijk zijn voor de opname van vluchtige verbindingen worden ingedeeld in twee algemene types nl. passieve diffusie samplers en passieve permeatie samplers. Bij diffusie gebaseerde samplers gebeurt het transport van de vluchtige componenten doorheen een stilstaande grenslaag gevormd door omgevingslucht en /of bodemlucht. Ingeval van een permeatie-gebaseerde passieve samplers ook wel membraansamplers genoemd is er een drijvende kracht noodzakelijk, namelijk de

⁵ E.g. koolwaterstoffen (olefinische en paraffinische koolwaterstoffen, aromaten, ...), chloorkoolwaterstoffen, esters, alcoholen, glycolethers, ketonen en diverse stoffen (bv. acetonitrile, ethyleenoxide, ...)

(bodem)luchtsnelheid die het advectief transport van de pollutant doorheen de behuizing en de ontvangende fase realiseert.

3.3.1.1 Passieve diffusiegebaseerde samplers

Passieve diffusie samplers zijn verkrijgbaar in drie geometrieën: axiaal (of buisvormig), badges of radiaal (Figuur 2).

3.3.1.1a. Axiale - Buisvormige samplers

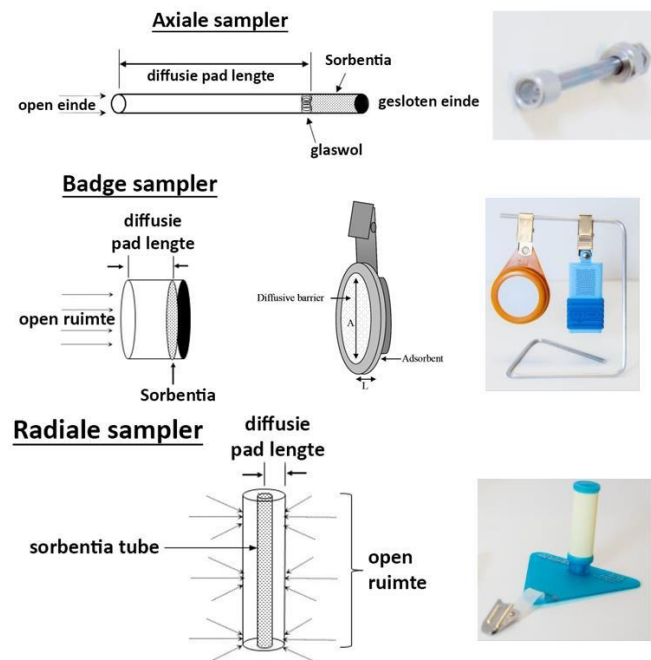
Axiale samplers worden gekenmerkt door een geringe dwarsdoorsnede en een lange diffusieve weglengte. De sampler is open / doorlaatbaar ter hoogte van de stilstaande grenslaag en gesloten aan het uiteinde van het sorbens waardoor parameters doorheen de stilstaande grenslaag kunnen diffunderen en transport tot in het adsorbens plaatsgrijpt.

3.3.1.1b. Badge sampler

Badge samplers worden in tegenstelling tot de axiale samplers gekenmerkt door een kort diffusiepad en een grote dwarsdoorsnede, waardoor deze sampler wordt gekenmerkt door een grote opnamesnelheid, een betere gevoeligheid en een kortere blootstellingstijd in vergelijking met de axiale sampler. De sampler opening is bedekt met een diffusiemembraan om opname van parameters via advectie tegen te gaan.

3.3.1.1c. Radiale sampler

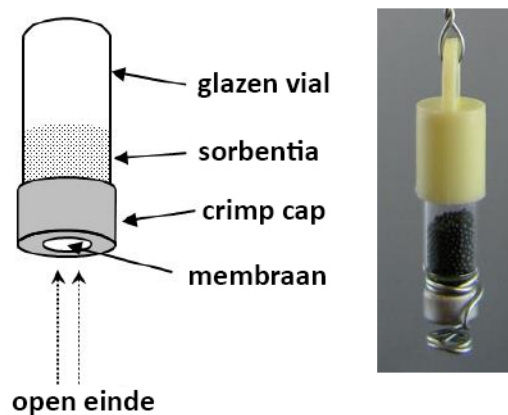
Radiale samplers worden gekenmerkt door de aanwezigheid van respectievelijk een buiten en binnen cilindervormige eenheid. De buitencilinder is bedekt met een diffusiemembraan om opname van parameters via advectie tegen te gaan en omvat de stilstaande grenslaag. De binnencilinder bestaat uit roestvrij staal en omvat het aanwezige sorbens. De radiale cylinder wordt gekenmerkt door een groot opname oppervlak en een kort diffusiepad waardoor deze een hogere opnamesnelheid heeft in vergelijking met de axiale en badge samplers.



Figuur 2: Overzicht passieve diffusiegebaseerde luchtsamplers (Dowson et al., 2015)

3.3.1.2 Passieve permeatiegebaseerde samplers

Passieve permeatiegebaseerde samplers (Figuur 3) bevatten tussen het sorbens en de omgevingslucht een dun hydrofoob polymere membraan. Opnamesnelheden zijn afhankelijk van de permeatie constante van de individuele vluchtige componenten.



Figuur 3: Passieve permeatiegebaseerde luchtsampler

3.3.2 KEUZE VAN DE SAMPLER

De eBSD bepaalt, **in samenspraak met het laboratorium**, welke sampler van toepassing is in functie van locatiespecifieke omstandigheden, de target parameters, de doelstelling van het onderzoek en de opnameconstante van beschikbare samplers. Een vereenvoudigde screeningmatrix is opgenomen in Figuur 4. Voor een meer gedetailleerde bespreking verwijzen we naar de CGP "Evaluatie van uitdampingsrisico's" (**in ontwerp**).

Type sampler	Uptake rate	Duur staalname	Analytische gevoeligheid	Doel componenten
Buis (axiaal)	 <div>Lager</div> <div>Hoger</div>	 <div>Langer</div> <div>Korter</div>	 <div>Lager</div> <div>Hoger</div>	Afhankelijk van het geselecteerde sorbens
Buis (permeatie)				VOS & SVOS
Badge (axiaal)				
Radiaal				

Figuur 4: Vereenvoudigde screeningmatrix voor de keuze van luchtsampler (Dawson et al., 2015)

4 RICHTLIJNEN M.B.T. DE UITVOERING VAN BODEMLUCHTSTAALNAME

4.1 INLEIDING

Bodemplucht wordt gedefinieerd als de gas-/dampfase die aanwezig is in de niet-verzadigde zone van de bodem.

Wanneer een bodem is verontreinigd met vluchtige componenten, kunnen deze in meer of mindere mate overgaan in de bodemlucht. De mate waarin de componenten zullen aanwezig zijn in de bodemlucht is afhankelijk van een aantal fysische en chemische parameters en van de lithologische samenstelling van de bodem.

Door verschillen in permeabiliteit, temperatuur- en druk aanwezig in de bodem en tussen de bodem en gebouwen kunnen stromingsbanen ontstaan waardoor de bodemlucht kan migreren naar het maaiveld en/of naar de gebouwen. Op deze wijze kunnen verontreinigingen aanwezig in de bodemlucht een negatieve invloed hebben op de buitenlucht en binnenlucht in gebouwen.

Op basis van bodemluchtmetingen kan nagegaan worden welke parameters aanwezig zijn in bodemlucht en met welke concentraties. De te volgen methodiek van bodemluchtmetingen is functie van het doel van het onderzoek en wordt door de eBSD uitgewerkt (zie CGP Uitdampingsrisico, **in ontwerp**):

- Afbakening van (ondiepe) kernzones met vluchtige verbindingen;
- Bepaling van de samenstelling van de bodemlucht (kwalitatief en kwantitatief) in het kader van risicobeoordelingen van bodemverontreinigingen. Omwille van de onzekerheden bij het gebruik van modelberekeningen voor de inschatting van de concentraties in de bodemlucht, moeten gemodelleerde bodemluchtconcentraties met de nodige omzichtigheid gehanteerd worden en verdient het in een aantal situaties de aanbeveling om over te gaan tot reële metingen van de bodemlucht;
- Beoordeling en/of opvolging van in-situ bodemsanering (e.g. bodemluchtextractie, persluchtinjectie of ISCO).

Het doel van de richtlijnen m.b.t. staalname van bodemlucht is om een representatief monster te verkrijgen waarvan de samenstelling overeenkomt met de gemiddelde samenstelling van de te bemonsteren bodemlucht.

4.2 EIGENSCHAPPEN VAN DE BODEM

De belangrijkste lithologische factor voor de mogelijkheid om verontreinigingen in de bodemlucht te kunnen bemonsteren, is de doorlatendheid van de bodem voor gassen en dampen. Deze doorlatendheid wordt in hoofdzaak bepaald door de korrelgrootteverdeling van de sedimenten en door het vochtgehalte.

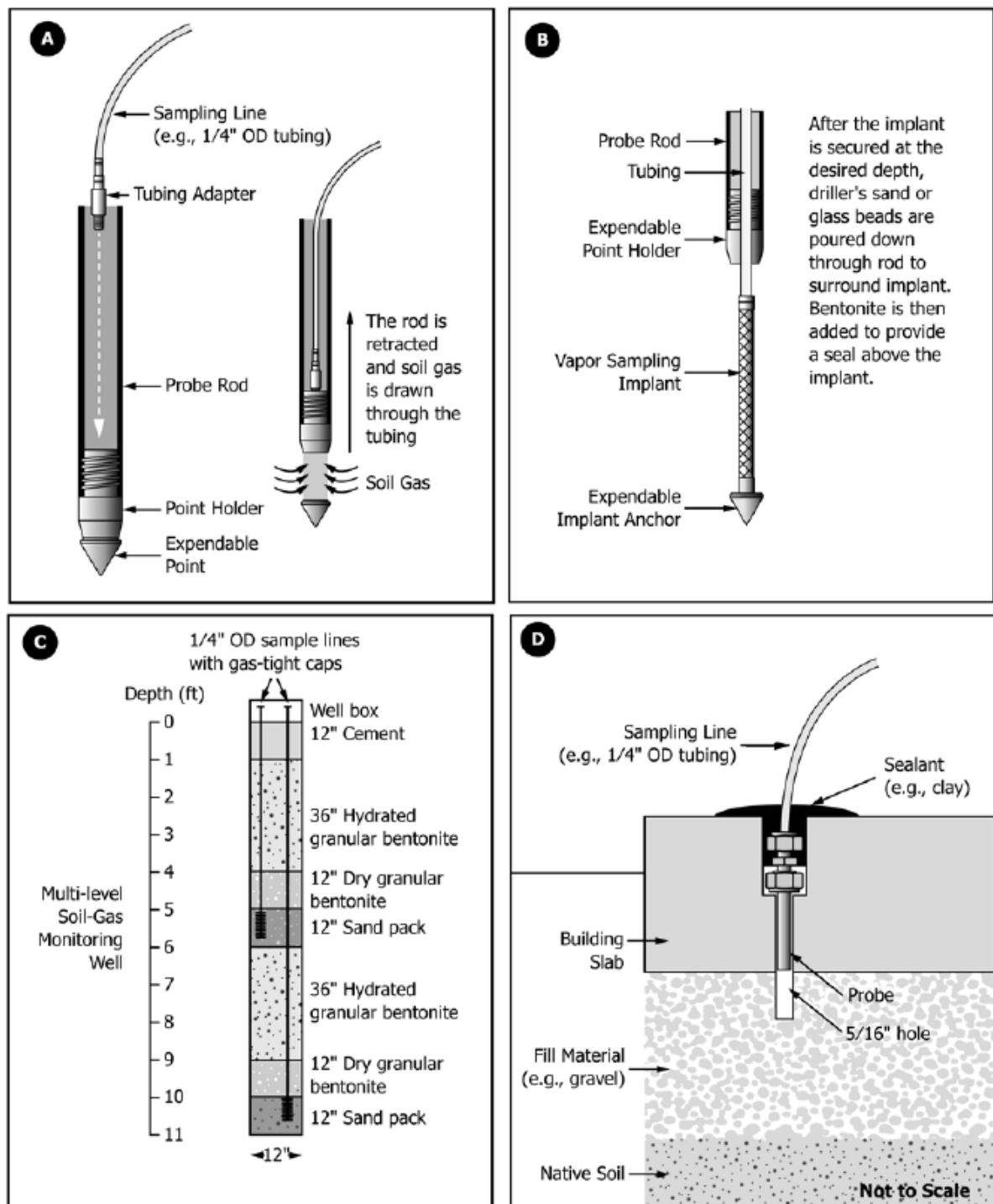
Wanneer het vochtgehalte van de onverzadigde zone stijgt, daalt de permeabiliteit voor gassen. Aangezien het vochtgehalte seizoensgebonden is, is ook de permeabiliteit variabel in functie van de tijd. Ook lange periodes van neerslag kunnen de permeabiliteit verlagen.

4.3 ACTIEVE STAALNAME

Bij actieve staalname van bodemlucht moet de bodemlucht onttrokken worden uit de bodem. Volgende staalnametechnieken (Figuur 5) worden hierbij onderscheiden:

- Verlorenpunt methode (A);
- Gassonde (B);
- Peilbuis met bodemluchtfilter (C);
- Sub-slab sonde (D);
- Trechter met capillair.

De keuze van de toe te passen techniek gebeurt door de eBSD in functie van de doelstelling van het onderzoek en terreinspecifieke kenmerken (e.g. concentraties, type pollutant, lithologie, gebouwtype en –constructie, lokale puntspecifieke metingen versus tijdsgeïntegreerde metingen, herhaalbaarheid van de metingen).



Figuur 5: Overzicht bemonsteringstechnieken i.k.v. bodemluchtmetingen (ASTM, 2012)
(A: verloren punt, B: gassonde; C: bodemluchtfilter(s); D: subslab)

4.3.1 "VERLOREN PUNT" METHODE

Bij de "verloren punt"-methode (Figuur 5a), wordt een metalen buis in de grond gebracht tot de gewenste **bemonsteringsdiepte** **staalnamediepte**. Vervolgens wordt de buis 10 cm omhoog getrokken waardoor een holte in de bodem ontstaat. De punt blijft achter in de bodem maar de buis kan worden hergebruikt. De installatie van de buis kan manueel of machinaal gebeuren, afhankelijk van de gewenste **bemonsteringsdiepte** **staalnamediepte** en de bodemopbouw. Intern bevat de

sonde meestal een inerte, vervangbare **bemonsteringsslangstaalnameslang**. Met behulp van een pomp kan de bodemlucht naar een geschikt staalnamereciënt gepompt worden.

Bodemluchtstaalname m.b.v. de “verloren punt” methode wordt vaak gecombineerd met een directe meetmethode (cf. **paragraaf-§ 3.2.8**) en is voornamelijk toepasbaar bij éénmalige **bemonsteringen-staalnames** of in het kader van afperkingen in de onverzadigde zone. De staalnametechniek is echter minder geschikt voor opvolging in de tijd.

4.3.2 “TIJDELIJKE BODEMLUCHTFILTER” (GASSONDE)

De gassonde (Figuur 5b) bestaat uit een hiervoor speciaal ontwikkelde boorstang met filtergedeelte die in de grond geduwd wordt tot op de gewenste bemonsteringsdiepte. Bij de installatie is het filtergedeelte gesloten. Op de gewenste diepte wordt de het filtergedeelte geopend door de boorstangen een stuk terug omhoog te trekken.

De installatie van de gassonde kan manueel of machinaal gebeuren, afhankelijk van de gewenste staalnamediepte en de bodemopbouw. Bodemlucht kan aangezogen worden via een inerte slang die bevestigd is aan een met een dop afgesloten buis. Met behulp van een pomp kan de bodemlucht naar een geschikt staalnamereciënt gepompt worden.

Bodemluchtstaalname m.b.v. een gassonde wordt vaak gecombineerd met een directe meetmethode (cf. **paragraaf-§ 3.2.8**) en is voornamelijk toepasbaar bij éénmalige bemonsteringen of in het kader van afperkingen. De staalnametechniek is echter minder geschikt voor opvolging in de tijd.

4.3.3 PEILBUIS MET BODEMLUCHTFILTERS

In de onverzadigde zone wordt in een boorgat een kunststof of metalen filter geïnstalleerd (Figuur 5c). Aan de filter is een staalnameslang (**zie-§3.2.3**) bevestigd waardoor bodemlucht kan opgezogen worden.

De uitvoering van de boringen dient te gebeuren conform de CMA-procedure 1/A.1. De plaatsing van bodemluchtfilters is conform met de plaatsing van peilbuizen (CMA procedure CMA/1/A.2).

Volgende bijkomende richtlijnen moeten hierbij in rekening worden genomen:

- Tijdens de plaatsing van bodemluchtfilters wordt contact tussen het filtermateriaal en de opgeboorde verontreinigde bodem of verontreinigde materie (voorwerpen, verhardingen, ...) vermeden.
- Besmeurd materiaal (filter, aanzuigslang) kan niet gebruikt worden. De te gebruiken bodemluchtfilter moet vrij zijn van contaminatie.
- De bodemluchtfilter moet centraal in het boorgat worden geplaatst.
- Bij de plaatsing van een bodemluchtfilter moet de diameter van het boorgat minstens groot genoeg zijn zodat na aanbrengen van de bodemluchtfilter in het boorgat een annulaire ruimte van minstens 1,5 cm rondom de filter aanwezig is. Hiervoor wordt tevens verwezen naar de voorschriften opgenomen in de procedure CMA1/A.1 (Vaste deel van de aarde, §6.4 – Diameter boorgat).
- Om aanzuiging van de buitenlucht te minimaliseren moet de top van de bodemluchtfilter minimaal 50 cm onder maaiveld geplaatst worden.
- Om te vermijden dat grondwater naar de bodemluchtfilter stroomt moet de basis van de filter ten minste 50 cm boven het hoogste grondwaterniveau geplaatst worden.
- Bodemluchtfilters worden bij voorkeur gekenmerkt door kortere filterlengtes (i.e. ≤ 50 cm) in vergelijking met peilbuisfilters. De filterlengtes moeten afgestemd worden op de dikte van het

interval waarover de bodemlucht moet bemonsterd worden. Plaatsing van de bodemluchtfilter ter hoogte van 2 verschillende lithologieën moet worden vermeden.

- De bodemluchtfilter moet aan de onderzijde afgesloten worden met een dop.
- De filter wordt steeds omstort met gegloeid, gezeefd en gekalibreerd filterzand / filtergrind.
- De omstorting van de filterstelling wordt steeds uitgevoerd tot boven de bovenkant van de filterstelling (minimaal 0,10 m en maximaal 0,20 m).
- De korrelgrootte van het gebruikte filterzand of -grind is afhankelijk van de grondsoort waarin de filter wordt geplaatst en staat in relatie met de perforatie van de filterbuis.
- Bovenop het filtergrind en net onder het maaiveld dient een kleistop van 50 cm te worden aangebracht. Hiervoor wordt tevens verwezen naar de voorschriften opgenomen in de procedure CMA1/A.2 (grondwater, §3.4.5 – Plaatsen bentonietstop).
- De verstoring van de bodem, ten gevolge van het uitvoeren van een voorafgaande boring, wordt gecompenseerd door de staalname van de bodemlucht uit te voeren 3 dagen na plaatsing van de bodemluchtfilter. In dit geval hoeft, voorafgaand aan de staalname, niet doorgepompt te worden (met uitzondering van het dode volume van het staalnamesysteem).

Een bodemluchtfilter kan zowel voor actieve als voor passieve staalname worden toegepast en is in vergelijking tot gebruik van de gassonde en verlorenpunt methode geschikt voor opvolging in de tijd.

4.3.4 BORING MET PLAATSING VAN TRECHTER EN CAPILLAIR

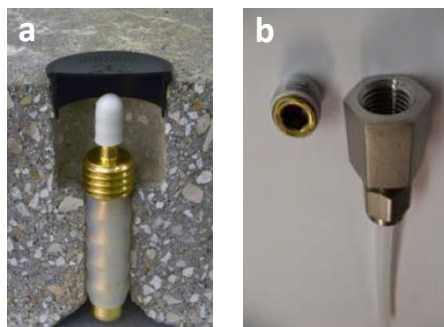
In de onverzadigde zone wordt in een boorgat een trechter verbonden met een capillair. Na het opvullen van het boorgat moet 3 dagen gewacht worden vooraleer bodemluchtmonsters kunnen genomen worden, zodat het verstoorde evenwicht in de bodem zich terug kan instellen. Bij **bemonstering staalname** wordt de bodemlucht radiaal aangetrokken en wordt een aldus bolvormig bodemluchtcompartiment bemonsterd.

Bodemluchtstaalname m.b.v. trechter en capillair kan enkel worden toegepast bij actieve staalname al dan niet in combinatie met een directe meetmethode. Net zoals de bodemluchtfilter kan de trechter met capillair toegepast worden voor opvolging in de tijd.

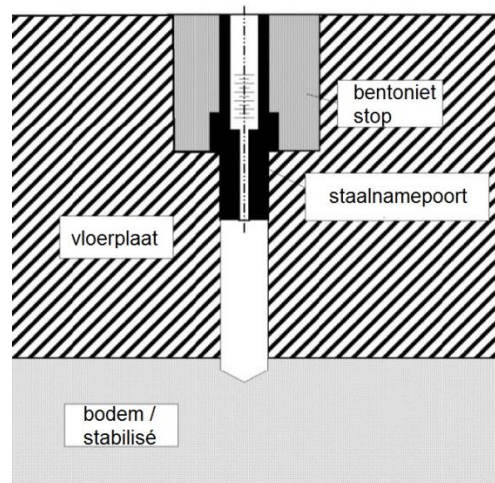
4.3.5 “SUB-SLAB” STAALNAME

Bij “Sub-slab” staalname wordt de bodemlucht bemonsterd die zich direct onder de fundamente / vloerplaat van een gebouw /of kelder bevindt (Figuur 5d). Deze stalen zijn representatief voor de bodemlucht die in de kelder / **het** gebouw kan permeëren.

Een sub-slab staalname wordt uitgevoerd m.b.v. een aangepast staalname systeem waaronder bijvoorbeeld vapour pins® (Figuur 6a) of zelf geconstrueerde systemen (Figuur 6b) worden aangebracht die verbonden zijn met een staalnameslang. Voor de installatie van het staalnamesysteem wordt een bredere ondiepe booropening met een diameter tussen de 3-4 cm en een smallere booropening (~1 cm) doorheen het fundament aangebracht (Figuur 7). De boringen worden uitgevoerd met conventionele handboormachines. De staalname wordt uitgevoerd door middel van een gascilinder of via actieve staalname.



Figuur 6: Sub-slab staalnamesysteem (HEER, 2014)



Figuur 7: Sub-slab staalnamesysteem (WDNR, 2014)

Bij de uitvoering van sub slab metingen gelden volgende richtlijnen:

- Indien de keldervloer een wapening bevat, moet de installatie gebeuren zonder deze wapening te beschadigen. Dit kan de stabiliteit van de keldervloer en indirect de stabiliteit van het gebouw in gevaar brengen.
- De verstoring van de bodem, ten gevolge van het uitvoeren van een voorafgaande boring, wordt gecompenseerd door de staalname van de bodemlucht uit te voeren 3 à 5 uur na plaatsing van het staalnamesysteem. In dit geval hoeft, voorafgaand aan de staalname, niet doorgepompt te worden (met uitzondering van het dode volume van het staalnamesysteem).
- Bij hoge grondwaterstand moet vermeden worden dat grondwater door het staalnamesysteem wordt aangetrokken.
- Om doorboring van nutsleidingen te vermijden moet men, vooraleer over te gaan tot de plaatsing van sub-slab staalnamesystemen, in kennis gesteld zijn van de ligging van de nutsleidingen aanwezig ter hoogte van de vloerplaat.
- Bij aanwezigheid van een vochtwering in de keldervloer, moet deze correct worden hersteld na installatie van het staalnamesysteem.

4.3.6 FLUX KAMER

Flux kamers (Figuur 8) zijn behuizingen die direct op een oppervlak worden geplaatst gedurende enkele uren tot enkele dagen. De pollutentflux die vrijkomt uit de bodem wordt in de behuizing verzameld en via substaalname verzameld in recipiënten of rechtstreeks overgebracht naar on-line meetinstrumenten. Flux kamers zijn toepasbaar voor het bekomen van kwalitatieve en semikwantitatieve resultaten. Fluxkamers worden voornamelijk geplaatst op het maaiveld en (open) keldervloeren om uitdamping van vluchtige pollutanten vanuit de bodem te localiseren.

Bij toepassing van de fluxkamer wordt een onderscheid gemaakt tussen dynamische of statische systemen.

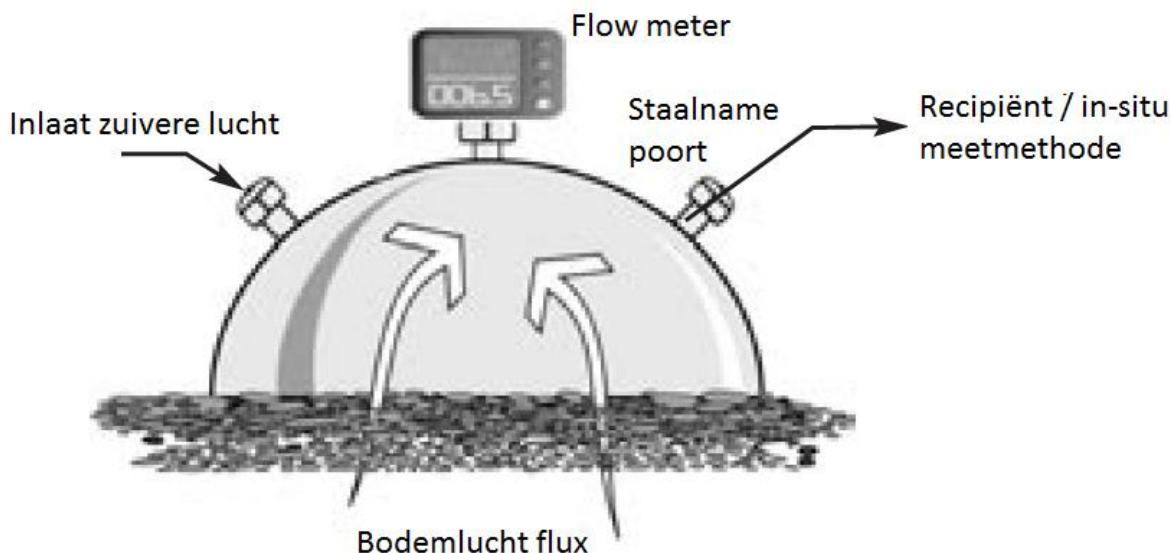
4.3.6.1 Statische methode

Bij de statische methode wordt een afgesloten fluxkamer, bestaande uit een inert, niet-adsorberend materiaal, voorzien van staalnamepoorten op het maaiveld / (open) keldervloer geplaatst.

Polluentfluxen vanuit de bodem worden in de kamer verzameld tot een stabiel volume bekomen wordt. Vervolgens wordt tijdens regelmatige, vooraf bepaalde, tijdsintervallen overgegaan tot substaalname of online meting.

4.3.6.2 Dynamische methode

Dynamische systemen worden toegepast op terreinen waar grote pollutentfluxen vanuit de bodem verwacht worden. Om grote concentratiegradiënten te bewerkstelligen wordt zuivere lucht voortdurend toegevoegd aan de flux kamer (Figuur 8) bij een constante gecontroleerde snelheid terwijl een equivalente hoeveelheid van het opgenomen gas wordt onttrokken.



Figuur 8: Schematisch overzicht van een dynamische flux kamer (HEER, 2014)

4.3.7 SNELLE SCREENING VOOR INSCHATTING VAN UITDAMPING

4.3.7.1 Headspace meting in een peilbuis voor grondwaterstaalname

De headspace techniek bestaat eruit dat lucht boven het grondwater of drijflaag in een peilbuis wordt bemonsterd. "Headspace stalen" worden genomen tussen 0,3 en 0,6 meter boven de grondwatertafel. Indien er een drijflaag aanwezig is, wordt bodemlucht bemonsterd ter hoogte van de snijdend geplaatste filters.

Het bemonsteren van bodemlucht in bestaande peilbuizen heeft als voordeel dat er geen extra kosten zijn voor de plaatsing van bodemlucht bemonsteringssystemen. Er dient wel rekening mee gehouden te worden dat bij toepassing van de headspace techniek de uitdamping niet gerelateerd is aan de bodemopbouw en dat de invloed van de verontreinigingen in de onverzadigde zone op de totale uitdamping niet wordt mee gemeten.

Wanneer de filterstelling van de peilbuis snijdend met de grondwatertafel is uitgevoerd, kan het gedeelte van de filter dat zich in de onverzadigde zone bevindt, gebruikt worden voor bodemluchtstaalnames direct boven de grondwatertafel. Het gebruik van packers kan vermijden dat lucht wordt aangezogen uit de blinde buis.

Luchtmetingen uitgevoerd in bestaande peilbuizen geven een snelle "worst case" inschatting van de mogelijke uitdamping vanuit de verzadigde zone. Detectie wordt meestal uitgevoerd met online

meetmethodes zoals PID-meter en direct uitleesbare patronen. Uiteraard kunnen deze metingen enkel worden uitgevoerd op intacte peilbuizen met afsluitdop.

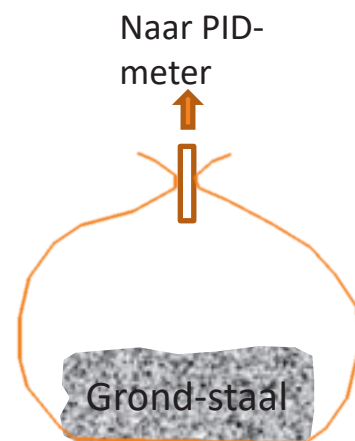
4.3.8 HEADSPACE METING BOVEN GRONDSTALEN – SNELLE SCREENINGSMETHODE

Met behulp van klassieke boortechnieken worden grondstalen genomen bij het uitvoeren van boringen of ontgravingen. Deze grondstalen worden zo vlug mogelijk in een afgesloten plastic zakje gebracht. Het gehalte aan vluchtige stoffen in de lucht in het zakje boven het grondmonster kan gemeten worden via een staalnameslang die doorheen het plastic zakje wordt aangebracht. Vervolgens kunnen on-site meetmethodes worden gebruikt, zoals een PID-meter en direct uitleesbare patronen sorptiepatronen.

Het gaat uiteraard niet om een correct bodemluchtstaal, maar met deze methode kan wel op relatief snelle wijze een screening gebeuren van de in de bodem aanwezige vluchtige stoffen.

4.3.8.1 Werkwijze

1. Breng voldoende opgeboord bodemmateriaal (doorgaans een hondertal gram) zo snel mogelijk over naar een kunststof zakje. Sluit het zakje door het enkele slagen rond te draaien en dicht te knijpen met de hand en daarbij enkele honderden mL (zuivere) omgevingslucht mee in te sluiten (de "headspace").
2. Schud de grond in het zakje gedurende ca. een halve minuut grondig op, waarbij de grond wordt losgemaakt en de vluchtige stoffen kunnen uitdampen naar de headspace in het gesloten zakje. M.b.t. manipulatie van het bodemstaal is een plastic zakje te verkiezen boven een glazen recipiënt.
3. Breng de aanzuigslang van de ingeschakelde PID meter in de headspace. Let hierbij op dat de met vluchtige stoffen beladen headspace zo weinig mogelijk verdund wordt met verse omgevingslucht.
4. Sluit het zakje rond de aanzuigslang (met de hand), op dusdanige wijze dat de headspace in het zakje door de interne pomp van de PID meter wordt opgezogen.
5. Noteer de meetwaarde zodra deze stabiliseert;
6. Voer de meting uit totdat minstens de helft van het headspacevolume door het PID toestel is aangezogen.



4.3.8.2 Aandachtspunten:

- De gebruikte interne UV-lamp van het PID-toestel moet aangepast zijn aan het pollutietype; i.e. de ionisatiepotentiaal van de verbinding moet kleiner zijn dan de lampenergie. Standaard is een **PID uitgerust met een lamp van 10,6 eV. -deze Dit type lamp** is in staat chloorethenen te detecteren. Soms zal een sterkere lamp nodig zijn (11,7 eV), b.v. voor **het meten van verhoogde concentraties aan** chloorethanen.
- Het toestel **dient-moet** in goede staat te zijn. Voor ieder gebruik **dient-moet** de goede werking ervan **te** worden gecontroleerd en **dient-moet** het toestel **te** worden ge**ke**alibreerd aan de hand van de door de fabrikant voorgeschreven richtlijnen en procedures.
- Tijdens de uitvoering van de metingen op verontreinigde stalen moeten per 5 metingen tussentijdse controles worden uitgevoerd:
 - meting op **ke**alibratiemengsels.

- meting op een niet verontreinigd referentiegrondstaal met ongeveer gelijk vochtgehalte als de te meten stalen ("blanco"-referentiewaarde).
- Houd rekening met dode volumes in de gebruikte slangen.
- Daar sommige PID-meters gevoelig zijn voor waterdamp dienen de metingen te gebeuren met PID-meters met ingebouwde vochtvangers.
- De metingen zijn slechts indicatief en mogen niet kwantitatief worden geïnterpreteerd.

4.3.9 ALGEMENE RICHTLIJNEN ACTIEVE BODEMLUCHTSTAALNAME

- Bodemluchtmetingen, met uitzonderingen van "sub slab" metingen, worden voornamelijk uitgevoerd tenminste 50 cm boven grondwaterniveau om te vermijden dat grondwater in de staalnameslang terechtkomt.
- Tijdens de staalname moet men rekening houden met de aanwezigheid van een meer turbulente en meer variabele convectieve zone op een diepte hoger dan 0,5 m - mv. In deze zone is het moeilijk een representatieve bodemluchtstaalname / meting uit te voeren.
- Om aanzuiging van de buitenlucht te minimaliseren wordt meestal een diepte van minimaal 50 cm onder maaiveld gehanteerd (uitzonderingen zijn "sub slab" metingen), waarbij de boring wordt afgedicht van de buitenlucht (met bv. bentoniet in het geval van bodemluchtfilters) om lekstromen te vermijden. Hiervoor wordt tevens verwezen naar de voorschriften opgenomen in de procedure CMA1/A.2 (grondwater, §3.4.5 – Plaatsen bentonietstop).
- Afhankelijk van het bodemtype kunnen fluctuaties in aanzuigdebiet verwacht worden, waardoor meetfouten niet uit te sluiten zijn.
- Effect van onttrekkingsdebiet: Hoe hoger het onttrekkingsdebiet, hoe groter het drukverschil (i.e. vacuüm), ter hoogte van de aanzuiglocatie van bodemlucht. De relatie tussen het onttrekkingsdebiet en het ontstane drukverschil wordt bepaald door de permeabiliteit van de bodem. Een te groot drukverschil kan leiden tot vrijgave van vluchtige componenten geadsorbeerd aan bodempartikels en/of opgelost in grondwater waardoor een overschatting van de concentraties in de bodemlucht bekomen wordt.
Met betrekking tot de actieve staalname van bodemlucht, is het aangewezen om de staalnamecondities (aanzuigdebiet, staalname volume) vooraf te bepalen. Hoge staalnamevolumes (> 25 liter) en respectievelijk zeer hoge (> 200 ml/min) en zeer lage (<5 ml / min) onttrekkingsdebieten moeten worden vermeden.
- Zoals reeds in **paragraaf § 3.2.43** aangegeven dient bij actieve staalname de lengte van de aanzuig- / staalnameslang te worden beperkt. Voor bodemluchtmetingen geldt bijkomend dat indien de omgevingstemperatuur kleiner is dan de temperatuur van de bodem, er condensatie in de aanzuig-/staalnameslang kan optreden. Om condensatie tot een minimum te beperken is het van belang om bovengronds de aanzuig-/staalnameslang tot een minimum te beperken (<1m).
- Daar de analyseresultaten worden omgerekend naar standaardomstandigheden moeten de omgevingsdruk en -temperatuur tijdens de staalname gemonitord worden.

4.4 PASSIEVE STAALNAME

Bij passieve ~~bodemluchtbemonstering~~-~~bodemluchtstaalname~~ wordt gebruik gemaakt van een ~~bemonsteringsmodule~~-~~staalnamemodule~~ met adsorptiepatroon dat geïnstalleerd wordt in een boorgat op een bepaalde diepte en vervolgens afgedekt wordt om aanzuiging van buitenlucht te minimaliseren. Bij het beëindigen van de staalname wordt de bemonsteringsmodule ontgraven en het adsorptiepatroon geoogst.

Veelal worden passieve staalnamesystemen gebruikt over een langere termijn (dagen tot weken), wat een tijdsgemiddelde concentratie oplevert.

Passieve bodemluchtstalen resulteren meestal in kwalitatieve en semikwantitatieve resultaten. Enkel wanneer gebruik wordt gemaakt van samplers met een lage opnamesnelheid (axiale samplers) in combinatie met sterke adsorbentia en waarbij de opname constante x staalnameduur kleiner is dan de minimale verversingsgraad kunnen eveneens kwantitatieve meetresultaten bekomen worden (Mcalary et al., 2014). Bij toepassing van passieve samplers in het kader van kwantitatieve metingen moet per 10 samplers één actieve staalname worden uitgevoerd. Let wel, bij te hoge vochtigheid, i.e. ter hoogte van de capillaire zone, wordt de toepassing van actieve staalname aanbevolen m.b.t. de uitvoering van kwalitatieve en kwantitatieve metingen. Hierbij dient een ontvochtigingseenheid te worden gebruikt.

4.5 RAPPORTAGE

De veldwerker dient bij de rapportage van de uitgevoerde bodemluchtstaalname / metingen minimaal onderstaande elementen in het veldverslag op te nemen:

- datum uitgevoerde staalname /metingen;
- identificatie onderzoeksterrein;
- identificatie veldwerker(s);
- uitgevoerde boringen:
 - type (i.e. gassonde, verloren punt, bodemluchtfilter, subslab);
 - diepte en diameter van de boringen;
 - diepte en lengte van de bodemluchtfilters, de grindomstorting en de kleistoppen;
 - lengte, diameter en materiaal van de gebruikte staalname slangen;
 - technische kenmerken van de verbuizing;
 - inplantingschema van de gassondes;
- type uitgevoerde metingen: actief versus passief;
- beschrijving staalnamemethode:
 - actieve staalname
 - type pomp
 - type recipiënt
 - resultaten lektest
 - voorpompen / Staalname
 - onttrekkingsdebiet
 - staalnameduur (start- en eindtijdstip)
 - staalnamevolume
 - passieve staalname
 - type sampler
 - blootstellingstermijn
- omgevingswaarnemingen
 - geurwaarnemingen
 - data druk- en temperatuurmetingen
- blanco's;
- **X-Y coördinaten staalnamelocaties.**

5 RICHTLIJNEN M.B.T STAALNAME BINNENLUCHT

5.1 INLEIDING

Binnenlucht wordt gedefinieerd als de lucht die aanwezig is binnen een woning of gebouw.

Staalname van binnenlucht is bedoeld om na te gaan in hoeverre:

- De aanwezige bodemverontreinigingen in de binnenlucht van woningen, werkplaatsen en/of (openbare) gebouwen terechtkomen;
- De concentraties in de binnenlucht te wijten zijn aan de bodemverontreiniging of aan andere bronnen;
- De concentraties een risico inhouden voor de bewoners, werknemers en/of bezoekers van gebouwen en werkplaatsen.

5.2 KEUZE VAN STAALNAMELOCATIES

De keuze van de staalnamelocatie is afhankelijk van de doelstellingen van het onderzoek (zie CGP Uitdampingsrisico, **in ontwerp**). Volgende factoren moeten bij de bepaling van de staalnamelocatie binnenlucht in rekening gebracht worden:

- verblijfruimten voor mensen (**e.g. slaapkamer, keuken, living, badkamer,....**);
- andere mogelijke bronnen van beïnvloeding van de kwaliteit van de binnenlucht (e.g. rokerslokalen, verwarmingsketel, buitenlucht, gebruik van reinigingsmiddelen);
- mogelijke invloed van ventilatie;
- bronnen van vocht, koeling of warmte.

Bij het selecteren van de staalnamelocaties moeten volgende locaties gemeden worden:

- locaties in het zonlicht. Sterke opwarming van de ~~passieve~~ sampler tijdens de staalname moet vermeden worden omdat dit de vrijstelling van de vastgelegde verontreinigingen tot gevolg kan hebben en zo een onderschatting oplevert. Om deze reden worden de ~~passieve~~ samplers best afgeschermd van direct zonlicht.;
- locaties met merkbare tocht;
- locaties met ventilatiekanalen;
- locaties die direct worden beïnvloed door bronnen van buitenaf;
- locaties nabij buitenmuren;
- locaties waar onvoldoende luchtstroming aanwezig is (dode hoeken, nissen). Onvoldoende verversing van de lucht rondom de ~~passieve~~ sampler kan zorgen voor uitputting van de verontreinigingen ter hoogte van de sampler en aldus een onderschatting opleveren van de eigenlijke concentratie. **Bij De leverancier van de toepassing van passieve samplers geeft daarom bestmoet de leverancier / het labo aangeven een welke** minimale verversingsgraad **op die** nodig is om betrouwbare resultaten te bekomen. De kans op uitputting treedt vooral op indien gemeten wordt in kleine, afgesloten ruimtes.

5.3 ALGEMENE RICHTLIJNEN

- Binnenluchtmetingen worden uitgevoerd door middel van zowel actieve als passieve staalname. De richtlijnen hiervoor zijn opgenomen in respectievelijk **paragraaf § 3.2** en **paragraaf § 3.3**. De keuze van de meetmethode, de locatie, de tijdsduur waarover gemeten moet worden en het aantal meetcampagnes wordt bepaald door de eBSD. Richtlijnen hierover zijn opgenomen in de CGP Uitdampingsrisico (**in ontwerp**).

- Bij het dragen van een passieve sampler ter hoogte van de ademhalingszone moet de sampler naar buiten gericht zijn.
- Daar de analyseresultaten worden omgerekend naar standaardomstandigheden moeten de omgevingsdruk en -temperatuur tijdens de blootstellingstijd gemonitord worden.
- Structurele schade aan ~~de~~ passieve samplers en heel specifiek aan het membraan kan de bekomen resultaten sterk beïnvloeden. Bij plaatsing moet ~~en daarom de~~ passieve samplers gecontroleerd worden op ~~zijn de~~ structurele integriteit en de plaatsing moet zo gebeuren dat mogelijke schade tijdens de staalnameperiode vermeden wordt.

5.4 REFERENTIEMETINGEN IN BUITENLUCHT

Bij het meten van de binnenlucht moeten ook referentie~~staalnames~~ / -metingen in de buitenlucht worden uitgevoerd om de achtergrondconcentratie van de omgeving te bepalen. Om de bekomen meetresultaten onderling te kunnen vergelijken moet hierbij dezelfde ~~staalname-~~, meetmethode ~~en~~ ~~analysemethode~~ (incl. recipiënten) worden gehanteerd.

Bij het plaatsen van ~~passieve~~-samplers moeten volgende richtlijnen in acht genomen worden:

- De ~~staalname-~~ / meetapparatuur voor buitenlucht metingen wordt opgesteld in de buurt van het gebouw maar ten minste op een afstand van 1 meter van het gebouw verwijderd.
- Indien het gebouw voorzien is van airconditioning, dan wordt ~~en de bemonsteringen-staalname voor omgevingslucht buiten~~ bij voorkeur uitgevoerd in de nabijheid van de inlaat.
- De samplers moeten windopwaarts van het gebouw (cf. overheersende windrichting) geplaatst worden waar de binnenluchtmetingen plaatsgrijpen.
- De samplers moeten geplaatst worden ter hoogte van het verdiep / de verdiepingen waar de binnenluchtmetingen worden uitgevoerd.
- Diffusieve samplers worden bij voorkeur opgehangen aan inerte materialen bv. verlichtingspaal, metalen staaf, ... Plaatsing in bomen dient vermeden te worden omdat deze stof kunnen afgeven. Bovendien kunnen afvallende bladeren een gedeelte van de passieve staalname monitor bedekken.
- Om opwarming van het adsorbens te vermijden wordt de monitor noordelijk georiënteerd.
- Er dient vermeden te worden dat er zich grote obstakels binnen een straal van 1 m rond de sampler bevinden.
- ~~De diffusieve staalname monitor~~Passieve samplers worden ook best afgeschermd (bv. onder een afdak) om te vermijden dat de karakteristieken van de passieve sampler veranderen door weersomstandigheden (bij regen, sneeuw, ...) (Figuur 9).
- **Temperatuurlogging tijdens de staalnameperiode kan een inschatting geven van mogelijke fouten door temperatuursprongen.**



Figuur 9: Afscherming van passieve samplers bij de uitvoering van buitenluchtmetingen

5.5 RAPPORTAGE

Voorafgaand aan de **staalname** / metingen moet door de eBSD een grondige screening van het gebouw worden uitgevoerd en wordt een vragenlijst aan de bewoners / verantwoordelijken van het gebouw overgemaakt. Deze vragenlijst heeft tot doel bronnen van vluchtige stoffen binnenin een gebouw te inventariseren. Richtlijnen hierover zijn opgenomen in de CGP Uitdampingsrisico (**in ontwerp**).

De veldwerker dient bij de rapportage van de uitgevoerde metingen minimaal onderstaande elementen in het veldverslag op te nemen:

- datum uitgevoerde **staalname** / metingen;
- identificatie onderzoeksterrein;
- identificatie veldwerker(s);
- type uitgevoerde **metingenstaalname**: actief versus passief;
- beschrijving staalnamemethode:
 - actieve **staalname**
 - type pomp
 - type recipiënt
 - resultaten lektest
 - voerpompen / **Staalname**
 - onttrekkingsdebiet
 - **staalnameduur** (start- en eindtijdstip)
 - **staalnamevolume**
 - passieve **staalname**
 - type sampler
 - blootstellingstermijn
- referentie buitenlucht**staalname** / -meting
 - locatie
 - methodiek
- locatie sampler (plaats, **X-Y coördinaat** en hoogte) + aanduiding op plan
- omgevingswaarnemingen
 - geurwaarnemingen
 - data druk- en temperatuurmetingen;
- blanco's.

6 EMISSIES BIJ BODEM- EN GRONDWATERSANERINGEN

6.1 INLEIDING

Bij bodem- en grondwatersaneringen kunnen gasvormige stoffen of dampen vrijkomen. Deze stoffen kunnen verontreinigingen zijn die in de bodem of het grondwater aanwezig zijn, maar het kan ook gaan om vluchtige verbindingen die gevormd worden bij saneringswerkzaamheden (bv. vorming van Cl₂-gas bij in-situ elektroreclamatie). Organische componenten (VOS) en geur uit bodemlucht zijn de belangrijkste emissies die vrijkomen bij bodemsaneringen.

De richtlijnen m.b.t emissies bij bodem- en grondwatersaneringen zijn van toepassing voor saneringen ten velde, incl. ontgravingen, en hebben tot doel representatieve stalen te nemen voor het bepalen van de emissies die vrijkomen bij saneringen. Saneringen die ex-situ worden uitgevoerd vallen hier niet onder. Voor het transport en de verdere verwerking van de grond in een grondreinigingscentrum dient deze werkwijze niet gevolgd te worden.

De samenstelling van emissies die vrijkomen bij bodem- en grondwatersaneringen kan op verschillende manieren worden bepaald:

- via de toepassing van emissie meettoestellen
- d.m.v. actieve staalname (~~paragraaf~~ § 3.2)
- d.m.v. passieve staalname (~~paragraaf~~ § 3.3)

De keuze van de ~~staalname~~- / meetmethode, de ~~staalname~~- / meetplaats en de duur van de ~~staalname~~ / meting wordt bepaald door de eBSD, in samenspraak met ~~het laboratorium en de bodemsaneerder~~. ~~Staalname- / meetlocaties worden best voorzien in functie onder andere in functie van voorziening staalnamepunten op correcte plaatsen aan de bodemsaneringsinstallaties van de opstelling van de bodemsaneringsinstallatie.~~

6.2 EMISSIE MEETTOESTELLEN

Voor de bepaling van componentconcentraties in emissies kan ook gebruik gemaakt worden van emissie meettoestellen. Bij deze toestellen zijn ~~analyse en monsterneming~~ ~~staalname~~ en analyse onlosmakelijk met elkaar verbonden.

De vereisten waaraan emissiemeettoestellen dienen te voldoen alsook de wijze waarop deze toestellen dienen gekalibreerd te worden, staan beschreven in de code van goede praktijk “Goedkeuring van vast opgestelde emissiemeettoestellen” (VITO, 2015)”⁶.

Voor FID- en PID-meters kunnen deze gegevens teruggevonden worden in de code van goede praktijk “Meting van Diffuse VOS-emissies: deel 2, meting van de concentraties van diffuse emissies (VITO, 2007)”⁴.

6.2.1 GELEIDE EMISSIES

6.2.1.1 INLEIDING

Geleide emissies worden gedefinieerd als een emissie afkomstig van een schoorsteen/gaskanaal waarvoor welbepaalde fysische kenmerken bestaan (ligging, hoogte, diameter) en waarvan het debiet kan worden bepaald.

Bij een aantal saneringstechnieken worden emissies op een gecontroleerde wijze afgevoerd. Bodemluchtextractie en bioventing maar bv. ook luchtstripping van grondwater, e.a. zijn technieken waar we kunnen te maken hebben met geleide emissies.

Volgens de codes van goede praktijk “Bodemluchtextractie en persluchtinjectie” (OVAM, 2007) en “Het gebruik van biofilters en actief koolfilters bij grondwatersanering” moeten de verontreinigde luchtstromen naar een luchtzuiveringseenheid (biofilter, actief koolfilter, ...) geleid worden waar de aanwezige verontreinigingen worden verwijderd.

6.2.1.2 STAALNAME PLAATS

De plaats waar een ~~staalname~~ / emissiemeting wordt uitgevoerd is van doorslaggevend belang voor de kwaliteit van de meetresultaten.

⁶ <https://emis.vito.be>: Rubriek Referentielabo / Erkenningen lucht / Code van Goede Praktijk

De staalname moet bij voorkeur gebeuren in leidingen met een diameter ≤ 250 mm. De **monsters stalen** worden genomen in een recht stuk leiding (in het middelpunt van de cilindrische doorsnede) met constante vorm en diameter waarvan de lengte gelijk is aan ten minste 6 x de hydraulische diameter D_h . Twee derde van dit rechtlijnig stuk dient zich stroomopwaarts het **staalname- / meetpunt** te bevinden.

$$D_h = 4 \times \text{Oppervlak doorsnede} / \text{Omtrek doorsnede}$$

Voor **staalnames / metingen** die voor of tussen 2 luchtzuiveringseenheden dienen te gebeuren wordt getracht om de **monsterneming-staalname** uit te voeren volgens bovenstaande bepalingen. Indien dit niet mogelijk is dan mag hiervan afgeweken worden met registratie van de afwijking.

De **staalname** meting die na de laatste luchtzuiveringsinstallatie wordt uitgevoerd, dient te gebeuren conform bovenstaande bepalingen. Indien nodig wordt de bestaande leiding (lek vrij) verlengd zodat aan de gestelde voorwaarden kan voldaan worden. Als er niet conform de bepalingen gemeten wordt, dan dient de emissie als een niet-geleide emissie beschouwd te worden en dienen extra **staalnames / metingen** uitgevoerd te worden zoals aangegeven in tabel 16 van document VITO (2007).

Alle **staalname- / meetopeningen** worden na de **staalname / meting** afgesloten.

6.2.1.3 STAALNAME / METINGEN

➔ Meting van totaalconcentraties

Draagbare FID- en PID-instrumenten zijn toestellen die in aanmerking komen voor het meten van emissies die vrijkomen bij bodem- en grondwatersaneringen. Andere emissie meettoestellen kunnen ook gebruikt worden indien zij gevoelig zijn voor de te meten processtoffen.

Voor informatie m.b.t. de uitvoering van FID- en PID-metingen: zie **paragraaf § 3.2.8.1**

➔ Actieve staalname

Voor de **meting-bepaling** van specifieke pollutentconcentraties wordt in de meeste gevallen overgegaan door staalname m.b.v. een adsorptiepatroon. In het labo worden de patronen gedesorbeerd in functie van de analyse op de beoogde pollutenten. Vlak voordat gestart wordt met de staalname worden de adsorptiepatronen geopend. Voor de positionering van het adsorptiepatroon in het meetkanaal kan het aangewezen zijn om het adsorptiepatroon op een houten / metalen staaf te bevestigen. Van zodra het adsorptiepatroon in de meetopening geplaatst is (bij voorkeur verticaal om voorkeurstromingen te vermijden), wordt de meetopening afgesloten. Direct na de **monsterneming staalname** worden de adsorptiepatronen afgesloten met de bijgeleverde afsluitstoppen.

In goed werkende biofilters kunnen het vochtgehalte en de temperatuur sterk oplopen. Indien geen speciale voorzorgen genomen worden dan zal bij staalname van lucht uit een biofilter condensatie in aanzuigleidingen en meettoestellen optreden met kans op permanente beschadiging van het meettoestel. In het Compendium Lucht wordt in de methode “Bemonstering van individuele vluchtige organische stoffen in een gasstroom” (LUC/IV/000) aangegeven op welke verschillende wijzen de staalname d.m.v. adsorptiepatronen hierbij kan uitgevoerd te worden. Deze methode dient ook gevolgd te worden in andere situaties met :

- aanwezigheid van druppels;
- hoge temperatuur;

- hoog vochtgehalte;
- lage of hoge verwachte VOS-concentraties;
- aanwezigheid van stof.

6.2.2 DIFFUSE EMISSIES

6.2.2.1 INLEIDING

Bij een aantal saneringstechnieken kunnen emissies op een ongecontroleerde wijze vrijkomen:

- ontgravingen;
- persluchtinjectie;
- biosparging;
- in-situ thermische reiniging;
- in-situ chemische oxidatie;
- in-situ elektroreclamatie;
- ...

De staalname strategie (opstellen van een meetgrid, staalnameduur, aantal stalen, ...) wordt opgesteld door de eBSD) en maakt geen deel uit van voorliggende procedure.

6.2.2.2 ACTIEVE STAALNAME

Bij bv. ontgravingen van zones met puur product kunnen de vrijgestelde hoeveelheden vluchtige stoffen aanleiding geven tot hoge pollutconcentraties (ppm-niveau) in de omgevingslucht in de directe nabijheid van de ontgraving.

Bij gebruik van adsorptiepatronen wordt aanbevolen om adsorptiepatronen te selecteren i.f.v. de grootte-orde van de verwachte concentraties. Voor diffuse emissies waarbij hoge concentraties verwacht worden moeten adsorptiepatronen geselecteerd worden voor solventdesorptie (ppm-niveau). In het geval dat diffuse emissies met lage concentraties verwacht worden moeten adsorptiepatronen voor thermische desorptie (ppb-niveau) geselecteerd worden.

6.2.2.3 PASSIEVE STAALNAME

Zie ~~paragraaf §~~ 3.3

6.2.2.4 METING VAN TOTAALCONCENTRATIES

Zie ~~paragraaf §~~ 6.1.2.3

6.2.2.5 STAALNAMELOCATIES

Zie ~~paragraaf §~~ 5.4

7 REFERENTIES

- ASTM (2012) Standard Practice for Active Soil Gas Sampling in the Vadose Zone for Vapor Intrusion Evaluations; ASTM procedure D7663-12
- BGIA 7810-2012 Breuer, D.; Friedrich, C.: Methanol. Kennzahl 7810, 50. Lfg. XI/2012, 6 S. In: IFA-Arbeitsmappe. Erich Schmidt Verlag, Berlin 1989 – Loseblatt-Ausgabe. ISBN: 978 3 503 13084-9. <http://www.IFA-ARBEITSMAPPEdigital.de/7810>
- Dawson H., McAlary T. & Groenevelt H. (2015) Passive sampling for vapor intrusion assessment. NAFVAC Technical memorandum tm-navfac exwc-ev-1503, 23/07/2015.
- DIN EN 14211 - Ambient air - Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence, 11/01/2012
- DIN EN 14212 - Ambient air - Standard method for the measurement of the concentration of sulphur dioxide by ultraviolet fluorescence, 11/01/2012
- DIN EN 14626 - Ambient air - Standard method for the measurement of the concentration of carbon monoxide by non-dispersive infrared spectroscopy, 12/01/2012
- HEER (2014) Soil vapor and indoor air sampling guidance. Section 7 in: Technical guidance manual for the implementation of the hawai'i state contingency plan. www.hawaiidoh.org
- ISO/FDIS 16200:2-2000 - Workplace air quality, Sampling and analysis of volatile organic compounds by solvent desorption/gas chromatography, Part 2: Diffusive sampling method, confirmed in 2014
- LUC/IV/000 - Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), Bemonstering van individuele vluchtige organische stoffen in een gasstroom. <https://emis.vito.be>
- LUC/IV/001 - Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde aromatische koolwaterstoffen met GC-MS. <https://emis.vito.be>
- LUC/IV/002 - Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde alifatische halogeenkoolwaterstoffen met GC-MS. <https://emis.vito.be>
- LUC/IV/003 - Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde glycol ethers met GC-MS. <https://emis.vito.be>
- LUC/IV/004 - Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde esters en acrylaten met GC-MS. <https://emis.vito.be>
- LUC/IV/005 - Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde paraffinische koolwaterstoffen met GC-MS. <https://emis.vito.be>
- LUC/IV/006 - Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde olefinische koolwaterstoffen met GC-MS. <https://emis.vito.be>
- LUC/IV/007 - Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), De kwantitatieve bepaling van op koolstof moleculaire zeef geadsorbeerde ketonen met GCMS. <https://emis.vito.be>

- LUC/IV/008 - Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), De kwantitatieve bepaling van op actieve kool geadsorbeerde ethers met GC-MS. <https://emis.vito.be>
- LUC/IV/009 - Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC), De kwantitatieve bepaling van op koolstof moleculaire zeef geadsorbeerde alcoholen met GC-MS. <https://emis.vito.be>
- NIOSH 1001 (1994) Test methode chloormethaan in: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94. www.cdc.gov/NIOSH
- NIOSH 1024 (1994) Test methode 1,3 Butadiene in: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94. www.cdc.gov/NIOSH
- NIOSH 1024 (1994) Test methode 1,3 Butadiene in: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94. www.cdc.gov/NIOSH
- NIOSH 1615 (2014) Test methode MTBE in: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94. www.cdc.gov/NIOSH
- NIOSH 6009 (2014) Test method kwik in: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94. www.cdc.gov/NIOSH
- NBN EN 13649 - Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds - Activated carbon and solvent desorption method. Ed. 1, February, 2002
- Mcalary T., Nicholson P., Sacco P. & Crump D. (2014) Quantitative passive soil vapor sampling for VOCs – part 3: Field experiments. *Environmental Sciences: Processes Impacts*, **16**, 501-510
- OSHA 35 – Naftalene OSHA Method ORG-35, April 1982. <https://www.osha.gov/>
- OSHA 75 – Vinylchloride OSHA Method ORG-75, April 1989. <https://www.osha.gov/>
- OVAM (2004) Code van goede praktijk voor het gebruik van biofilters en actief koolfilters bij grondwatersanering. www.ovam.be
- OVAM (2007) Code van goede praktijk voor bodemluchtexttractie en persluchtinjectie. www.ovam.be
- SKC (2016) An introduction to air sampling. www.skcltd.com
- VITO (2007) Code van goede praktijk, Meting van Diffuse VOS-emissies - Deel 2: Meting van de concentraties van diffuse emissies. VITO-rapport d.d. januari 2007, met als ref. 2007/MIM/R/016. <https://emis.vito.be>: Rubriek Referentielabo / Erkenningen lucht / Code van Goede Praktijk
- VITO (2015) Code van goede praktijk kwaliteitsborging van vast opgestelde emissiemeettoestellen VITO-rapport d.d. juni 2015, met als ref. 2015/MRG/R/0034. <https://emis.vito.be>: Rubriek Referentielabo / Erkenningen lucht / Code van Goede Praktijk
- WDNR (2014) Sub-Slab Vapor Sampling Procedures. Wisconsin Department of Natural Resources, Procedure RR-986. <http://dnr.wi.gov/files/PDF/pubs/rr/RR986.pdf>

**BIJLAGE 1: SELECTIE VAN HET ADSORPTIEMEDIUM I.F.V. DE TE METEN
COMPONENT(GROEP), NIET-LIMITATIEVE LIJST MET INDICATIES VAN
ONTREKKINGSDEBIET EN STAALNAME VOLUME PER ADSORBENS**

Componentgroep / component	Adspatiepatroon (hoeveelheid adsorbens in front- / back up sectie)	Actieve staalname		Norm / Referentie
		Staalnamedebiet (L/min)	Veilig staalnamevolume* (L)	
Alcoholen methanol	Silica gel (480 / 1100 mg)	0,08	5	BGIA 7810 2012-11
Alcoholen ethanol n-propanol isopropanol n-butanol s-butanol t-butanol isobutanol	Carboxen 1000 (180 / 90 mg)	0,5	5	LUC/IV/009
Paraffinische koolwaterstoffen n-pentaan n-hexaan n-heptaan n-octaan n-nonaan n-decaan	Actief kool (400 / 200 mg)	0,5	10	LUC/IV/006
Olefinische koolwaterstoffen 1-hexeen 1-hepteen 1-octeen 1-deceen	Actief kool (400 / 200 mg)	0,5	10	LUC/IV/005
1,3-butadien	Actief kool (100 / 50 mg) (in diepvries bewaren)	0,05	3	NIOSH 1024
Aromatische koolwaterstoffen benzeen tolueen ethylbenzeen xylenen styreen isopropenylbenzeen isopropylbenzeen trimethylbenzenen chloorbenzeen	Actief kool (400 / 200 mg)	0,5	25	LUC/IV/001
MTBE	Actief kool (400 / 200 mg) (2 patronen in serie)	0,2	96	NIOSH 1615
Naftaleen	Chromosorb 106 (100 / 50 mg)	0,2	10	OSHA 35
Esters methylacetaat ethylacetaat n-butylacetaat iso-butylacetaat t-butylacetaat methylacrylaat ethylacrylaat methylmethacrylaat	Actief kool (400 / 200 mg)	0,5	10	LUC/IV/004
Ethers di-ethylether di-isopropylether tetrahydrofuraan 1,4-dioxaan dibutylether	Actief kool (400 / 200 mg)	0,5	10	LUC/IV/008

*: Veilig monsternamevolume (l) = hoeveelheid in back-upsectie < 5% van de totaal beladen hoeveelheid.
De veilige staalname volumes die voorgesteld zijn, zijn gevalideerd door VITO.

Componentgroep / component	Adspatiepatroon (hoeveelheid adsorbens in front- / back up sectie)	Actieve staalname		Norm / Referentie
		Staalnamedebiet (L/min)	Veilig staalnamevolume* (L)	
Gechloreerde koolwaterstoffen tetrachloorethyleen 1,1,2-trichloorethaan 1,1,1-trichloorethaan tetrachloormethaan 1,2-dibroomethaan trichloorethyleen chloroform 1,2-dichloorethaan dichloormethaan 1,1-dichloorethaan 1,1-dichloorethyleen cis-/trans-1,2-dichlooretheen 1,1,2,2-tetrachloorethaan	Actief kool (400 / 200 mg)	0,5	20	LUC/IV/002
Chloorethaan Chloormethaan	Actief kool (400 / 200 mg) (2 patronen in serie)	0,05	1	NIOSH 2519 NIOSH 1001
Vinylchloride	Carbosieve S-III (130 / 65 mg) (2 patronen in serie) voorafgegaan door patroon met P ₂ O ₅ (droogmiddel)	0,05	3	OSHA 75
Glycolethers 2-methoxyethanol 2-ethoxyethanol 2-butoxyethanol	Actief kool (400 / 200 mg)	0,5	10	LUC/IV/002
Ketonen cyclohexanon 2,6-dimethylheptaan-4-on 2-methylcyclohexanon 3-methylcyclohexanon 4-methylcyclohexanon Aceton 2-butanon 4-methyl-2-pentanon 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanon	Carboxen 1000 (180 / 90 mg)	0,5	5	LUC/IV/007
Kwik	Hopcalite 1 patroon (200 mg)	0,25	100	NIOSH 6009

*: Veilig monsternamevolume (l) = hoeveelheid in back-upsectie < 5% van de totaal beladen hoeveelheid
De veilige staalname volumes die voorgesteld zijn, zijn gevalideerd door VITO.

Monsterneming voor bepaling van asbest in bodemlagen

INHOUD

Inhoud	2
1 Doel en toepassingsgebied	3
2 Principe	4
3 Termen en definities	6
4 Apparatuur en benodigdheden voor veldonderzoek	7
5 Bemonstering via Gaten of Sleuven	8
5.1 <i>Visuele inspectie van het maaiveld</i>	9
5.1.1 Visuele inspectie maaiveld via slingerpatroon	9
5.1.2 Visuele inspectie maaiveld via inspectiestroken	10
5.2 <i>Visuele inspectie en monstervoorbehandeling opgegraven materiaal uit gaten/sleuven</i>	12
5.2.1 Dimensies gaten/sleuven	13
5.2.2 Monstervoorbehandeling 'ter plaatse' van het sleuf(gat)monster	14
5.2.3 Visuele inspectie van de grove fractie (> 20 mm)	15
5.2.4 Behandeling van de fijne fractie (< 20 mm)	15
5.2.5 Monstervoorbehandeling 'niet ter plaatse' van het sleuf(gat)monster	16
5.3 <i>Bemonstering afdruiptzone en grenszone</i>	16
5.4 <i>Visuele inspectie opgegraven materiaal uit boringen</i>	16
5.5 <i>Overdracht van monsters en informatie aan het laboratorium</i>	17
5.5.1 Bemonsteringsverslag	18
5.5.2 Analyseaanvraag	19
5.5.3 Aangepast monsternemingsplan	19
5.5.4 Fotoreportage (facultatief)	20
6 Asbestanalyse	20
7 Afronden van het veldonderzoek	20
8 Referenties	21
BIJLAGE A – Overzicht asbesthoudende materialen	22

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de versie van december 2018.

Het doel van deze procedure is het vastleggen van een representatieve en pragmatische staalname voor **asbestverdachte (puinhoudende) bodem**. In deze procedure worden de richtlijnen omtrent de visuele inspectie en bemonstering (kortweg veldonderzoek) vastgelegd voor een asbestonderzoek uitgevoerd in het kader van het Bodemdecreet en het VLAREBO.

In de 'leidraad asbest - Code van goede praktijk : Regeling voor gebruik van bodemmateriële' (24/10/2018) wordt een bodemlaag als **puinhoudend** gekarakteriseerd als meer dan 5 %, maar minder dan 75% bodemvreemde stenen of steenachtige materialen aanwezig zijn. **Puinrijke bodemlagen** met meer dan 25 % en minder dan 75% puin zijn lagen van gemengde afvalstoffen waarop de bepalingen van het materialendecreet van toepassing zijn. Vooraleer de bodem uit deze lagen kan gebruikt worden, moet er een zeping gebeuren. Het gebruik van de afgezeefde bodem valt vervolgens onder de bepalingen van het VLAREBO. Het afgezeefde puin wordt verwijderd/verwerkt volgens de bepalingen van het Materialendecreet.

Een laag wordt als een **puinlaag** beschouwd als er meer dan 75% bodemvreemde stenen of steenachtige materialen voorkomen. Asbestverdachte verhardings- of funderingslagen worden onderzocht conform **CMA/1/A.20**.

Voor de analyse van monsters, resulterend uit deze procedure, en de berekening van het asbestgehalte ervan, wordt verwezen naar **CMA/2/II/C.2** of **CMA/2/II/C.3**. De asbestgehalten in de stalen afkomstig van asbestverdachte bodemlagen kunnen vervolgens getoetst worden aan de wettelijke normwaarde voor asbestvezels van 100 mg/kg ds voor vrij hergebruik (vanaf 1 april 2019).

De procedure kan gebruikt worden voor het vaststellen van zowel hechtgebonden als niet-hechtgebonden asbestverdachte materialen (bv. stukken asbestcement, restanten isolatiemateriaal, al dan niet gebonden vezelbundels en losse (fijne) vezels).

Het veldonderzoek wordt uitgevoerd onder leiding van een erkend bodemsaneringsdeskundige (eBSD) met de nodige opleiding in het kader van een bodemonderzoek. Indien het veldonderzoek uitgevoerd wordt door derden, blijft de eBSD verantwoordelijk voor de correcte uitvoering van het veldonderzoek.

2 PRINCIPE

In het kader van het Bodemdecreet en het VLAREBO dient in een oriënterend bodemonderzoek een uitspraak gedaan te worden over het asbestverdacht karakter van de onderzoekslocatie. Tijdens de opmaak van een technisch verslag voor grondverzet dient de mogelijke aanwezigheid van asbest in de uit te graven bodem nagegaan te worden. De eBSD voert hiertoe een voorstudie uit waarin de bevindingen van het historisch onderzoek aangevuld of ondersteund worden door vaststellingen gedaan tijdens het terreinbezoek (visuele inspectie van het oppervlak/maaiveld d.m.v. een slingerpatroon) en/of tijdens de uitvoering van eerder veldwerk. Wanneer blijkt dat het terrein of de ontgravingszone potentieel asbestverdacht is (i.e. dat er indicaties zijn dat er ten gevolge van (voormalige) asbesttoepassingen een bodemverontreiniging met asbest kan ontstaan zijn), dan dient door de eBSD een **bemonsteringsstrategie** uitgewerkt te worden.

De bemonsteringsstrategie wordt uitgewerkt in functie van het verkrijgen van een doelmatig en kostenefficiënt onderzoek naar asbest in (puinhoudende) bodemlagen en wordt toegelicht in de procedures '**Standaardprocedure oriënterende bodemonderzoek (kortweg SP OBO)**', de '**Code van Goede Praktijk asbest - BBO asbestverontreiniging (kortweg CvGP asbest)**' en de '**Code van Goede Praktijk - Gebruik bodemmaterialen – leidraad asbest**'.

De **SP OBO** en de **CvGP asbest** beschrijven de werkwijze voor het opstellen van de onderzoeksinspanningen voor het oriënterend bodemonderzoek (OBO), het beschrijvend bodemonderzoek (BBO) en de risicoanalyse ter hoogte van een asbestverdacht terrein.

Het document '**CvGP - Gebruik bodemmaterialen - leidraad asbest**' beschrijft de onderzoeksinspanningen nodig voor grondverzet ter hoogte van een asbestverdachte ontgravingszone.

Deze procedures stellen de eBSD in staat om een duidelijk **monsternemingsplan** op te stellen voor zijn medewerker(s)/veldwerker(s). Het monsternemingsplan duidt de te onderzoeken asbestverdachte zone(s) aan, de eventuele verdere opdeling van asbestverdachte zone(s) in 'homogene deellocaties' en /of de aanduiding van 'ruimtelijke eenheden' (BBO-fase), de te onderzoeken deellocaties/ ruimtelijke eenheden (BBO-fase); de stroken voor maaiveldinspectie per zone/deellocatie, de locaties van de te graven gaten/sleuven per zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid, de dimensies, dieptes en diktes van deze gaten/sleuven (o.b.v. de te onderzoeken bodemlagen) en ev. de locaties van de boringen. Het monsternemingsplan geeft ook duidelijk aan welke monsters tijdens de veldwerkfase samengevoegd mogen worden tot mengmonsters.

In deze CMA (**CMA/1/A.7**) wordt de monstervoorbehandeling op locatie, de visuele inspectie van het uitgegraven materiaal van de gaten of sleuven, het samenstellen van monsters ter bepaling van het asbestgehalte in (puinhoudende) bodem en het bereiden en verzenden van de monsters naar het laboratorium voor analyse gedetailleerd beschreven.

De **visuele inspectie** vormt de rode draad in deze CMA. Grotere fragmenten asbestverdacht materiaal zijn meestal goed waarneembaar met het blote oog, zodat een visuele inspectie en bemonstering 'ter plaatse' kan uitgevoerd worden bij voldoende daglicht en zichtbaarheid. In de meeste gevallen voert de eBSD niet zelf het veldwerk uit, maar gebeurt dit door medewerker(s)/veldwerker(s) die over de benodigde opleiding¹ en ervaring beschikken. Het is de taak van de eBSD om erop toe te zien dat de interne of externe medewerkers die 'ter plaatse'

¹ De opleiding bestaat uit minstens volgende onderdelen: materiaalherkenning (waaronder ook het herkennen van asbesthoudend materiaal), veiligheid (specifiek gericht op asbest), wet- en regelgeving, CMA's rond monsterneming van vaste materialen, terreininspectie in praktijk, monsterneming in praktijk)

asbestverdachte fragmenten onderzoeken voldoende opgeleid zijn en de competentie en expertise bezitten voor de herkenning van asbestverdachte materialen. De uitvoerende medewerker(s)/veldwerker(s) moeten eveneens kennis hebben van de te nemen maatregelen voor de arbeidsveiligheid bij de manipulatie van asbestverdachte materialen. Indien de uitvoerende medewerker(s)/veldwerker(s) niet beschikken over de nodige competentie en expertise, dan gebeurt de herkenning en de identificatie van het asbestverdachte karakter 'ex-situ' bij respectievelijk de eBSD (door een opgeleide medewerker in een daartoe voorziene ruimte) of in een daartoe erkend laboratorium. De eBSD is dus niet alleen verantwoordelijk voor het uitwerken van de bemonsteringsstrategie en het opstellen van het eindrapport (OBO, BBO of technisch verslag) met daarin een beschrijving van het uitgevoerde onderzoek, de verzamelde gegevens, de analyseresultaten, de interpretatie, de conclusies en de aanbevelingen, maar ook voor de coördinatie en de kwaliteit van het veldwerk dat in kader van het Bodemdecreet wordt uitgevoerd.

De monsters worden bij het analyselaboratorium aangeboden voor een asbestanalyse conform **CMA/2/II/C.2** (bij graven van gaten in het kader van een OBO of bij het opstellen van een technische verslag) of **CMA/2/II/C.3** (bij het graven van gaten/sleuven in het kader van een BBO). Het gewogen asbestgehalte is het berekende gehalte hechtgebonden asbest vermeerderd met tienmaal het berekende gehalte niet-hechtgebonden asbest. De asbestgehalten worden berekend door het laboratorium. De correcte berekening van het gewogen gemiddelde door het laboratorium is bij asbest (in tegenstelling tot andere parameters) afhankelijk van het correct aanleveren van de veldgewichten. Hiertoe dienen tijdens de veldwerkfase alle noodzakelijke gegevens zorgvuldig bijgehouden en genoteerd worden. Voor bodem bestaat, in het kader van een OBO of technisch verslag, de mogelijkheid om een kwalitatieve analyse uit te voeren (CMA/2/II/C.2). Voor een kwalitatieve analyse dienen er geen veldgewichten gerapporteerd te worden. De opdracht voor de kwalitatieve analyse dient expliciet door de eBSD opgegeven te worden opdat het laboratorium enkel de kwalitatieve analyse (en niet de kwantitatieve analyse) uitvoert. Dit wil zeggen dat er geen gewogen asbestgehalten gerapporteerd worden. Er wordt dan enkel een uitspraak gedaan over het al dan niet aanwezig zijn van asbest, welke soorten asbest aanwezig zijn en over de hechtgebondenheid ervan.

De gewogen asbestgehalten in de monsters afkomstig van asbestverdachte bodemlagen kunnen vervolgens getoetst worden aan de wettelijke normwaarde van 100 mg/kg ds voor vrij hergebruik (vanaf 1 april 2019). Dit laat de eBSD toe om in het kader van het OBO een uitspraak te kunnen doen over de noodzaak tot het uitvoeren van een BBO asbest, in het kader van het BBO asbest een uitspraak te kunnen doen over de noodzaak tot het opstellen van een bodemsaneringsproject en bij de opmaak van het technisch verslag een uitspraak te kunnen doen over de gebruiksmogelijkheden van de uit te graven asbestverdachte (puinhoudende) bodem.

Verder worden in deze CMA drie monstertypes onderscheiden:

- **sleuf(gat)monster**: totale hoeveelheid opgegraven materiaal bij het graven van een gat of sleuf.
- **verzamelmonster (S)**: verzameling van alle asbestverdachte materialen (> 20 mm) afkomstig van de visuele inspectie van het oppervlak/maaveld van het terrein (S_0) of afkomstig van de visuele inspectie van het sleuf(gat)monster (S_n);
- **labomonster (F)**: is samengesteld uit de fijne fractie (< 20 mm) van het opgegraven materiaal afkomstig van één of meerdere sleuf(gat)monsters binnen een bepaalde zone/deellocatie.

3 TERMEN EN DEFINITIES

- Asbest: mineralogische vezelnaam die bepaalde (metaal)silicaten beschrijft die behoren tot de mineralogische groep van de serpentijn- en de amfiboolmineralen en die zijn uitgekristalliseerd in de zogenoemde asbestiforme vorm. De mineralen die onder deze definitie vallen zijn: chrysotiel, crocidoliet, amosiet, vezelvormig anthophylliet, vezelvormig actinoliet en vezelvormig tremoliet.
- Hechtgebondenheid: factor die aangeeft hoe goed (slecht) de asbestvezels in een materiaal zijn gebonden.
- Niet-hechtgebonden asbest: asbest in een product waarvan de asbestvezels niet of slecht ingesloten zijn in een matrix.
- Hechtgebonden asbest: asbest in een product waarvan de asbestvezels zijn ingesloten in een matrix.
- Asbesthoudend materiaal: materiaal dat asbest bevat.
- Asbestverdacht materiaal: alle vezelhoudend materiaal dat op basis van voorkennis en/of een beoordeling met het blote oog mogelijk asbest bevat of waarvoor geen zekerheid bestaat over de afwezigheid van asbest.
- Asbestverdachte locatie/zone: locatie/zone waar op basis van historisch onderzoek asbest verwacht wordt en/of er asbest of asbestverdachte materialen aanwezig zijn ter hoogte van het oppervlak/maaiveld (visuele inspectie). Lichtmicroscopie in gepolariseerd licht (polarisatiemicroscopie) zal uitwijzen of het materiaal daadwerkelijk asbest bevat (CMA/2/II/C.2 of CMA/2/II/C.3).
- Niet asbestverdacht materiaal/locatie/zone: materiaal/locatie/zone waar op basis van historisch onderzoek geen asbest verwacht wordt en er geen asbest of asbestverdachte materialen aanwezig zijn ter hoogte van het oppervlak/maaiveld (visuele inspectie).
- Asbestverontreiniging: resultaat van het proces waarbij asbestverdachte materialen op of in de bodemlagen zijn terecht gekomen.
- Homogene deellocatie: een zone waar eenzelfde ruimtelijke verdeling van de asbestverontreiniging verwacht wordt (beperkte variatie in asbestverontreiniging) en heeft een maximale oppervlakte van 1000 m².
- Maaiveld: oppervlak van de bodem
- Ruimtelijke eenheid: een zone waarvan de oppervlakte steeds een veelvoud van 50 m² is en maximaal 200 m².

4 APPARATUUR EN BENODIGDHEDEN VOOR VELDONDERZOEK

- Gemechaniseerde (dril)boor voor het breken van verhardingslagen;
- Apparatuur voor het graven van gaten of sleuven (laadschop of vergelijkbaar gemechaniseerde apparatuur voor graaf- en grondwerken, een schop en/of steekspade, grondboor ...)
- GPS-logger
- Zeef met maaswijdte 20 mm
- Zeeftoestel (facultatief)
- Hark met tanden minimaal 10 mm en maximaal 20 mm
- (mobiele) balans of weeghaak, met nauwkeurigheid beter dan 0.5%
- Stevig zeil of folie om sleuf(/gat)monster uit te leggen, kwarteren en/of harken
- Spleetverdeler of benodigdheden om te kwarteren
- Meetlint en/of meetwiel
- Sproei- of vernevelaar (indien stofvorming tijdens het onderzoek optreedt)
- Werkwater (voldoende zuiver water: drinkwater of gelijkwaardig)
- Plattegrond van de locatie
- Hersluitbare plastic zakken (zip lock) voor het verpakken van asbestverdachte materialen bij de visuele inspectie (verzamelmonsters)
- Emmers met deksel voor het labomonster
- Veldformulier
- Fototoestel
- Metaal- of leidingdetectoren (facultatief)
- Waarschuingsstickers “asbestverdacht” en “asbesthoudend”
- Mond- of halfgelaatmasker met FP3-stoffilter
- Afspoelbare laarzen of wegwerpbare schoenovertrekken
- Wegwerpoverall

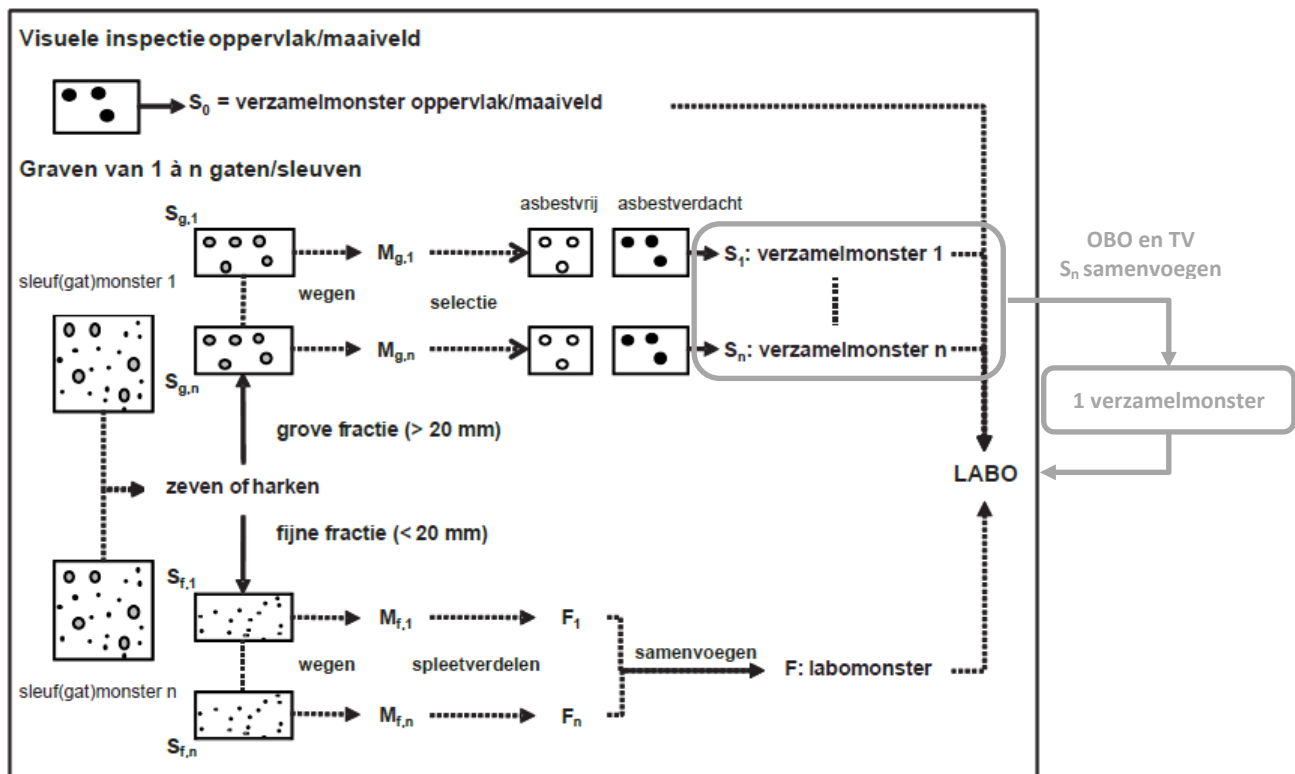
5 BEMONSTERING VIA GATEN OF SLEUVEN

Naargelang de te volgen procedure wordt een **bemonsteringsstrategie** uitgewerkt waarin duidelijk wordt toegelicht welke de te onderzoeken asbestverdachte zone(s) en bodemla(a)g(en) zijn, waar er gaten en sleuven gegraven dienen te worden en tot op welke diepte. De eBSD geeft alles duidelijk weer op het **monsternemingsplan** dat wordt toegelicht aan de uitvoerende medewerker(s)/veldwerker(s). Tijdens de veldwerkfase moeten alle gegevens noodzakelijk voor de rapportage door de veldmedewerker zorgvuldig bijgehouden en genoteerd worden in het **bemonsteringsverslag**.

Het monsternemingsplan duidt de te onderzoeken asbestverdachte zone(s) aan, de eventuele verdere opdeling van asbestverdachte zone(s) in 'homogene deellocaties' en/of de aanduiding van 'ruimtelijke eenheden' (BBO-fase), de te onderzoeken deellocaties/ruimtelijke eenheden (BBO-fase); de stroken voor maaiveldinspectie per zone/deellocatie, de locaties van de te graven gaten/sleuven per zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid, de dimensies, dieptes en diktes van de gaten/sleuven (o.b.v. de te onderzoeken bodemlagen) en ev. de locaties van de boringen. Het monsternemingsplan geeft ook duidelijk aan welke monsters tijdens de veldwerkfase samengevoegd mogen worden tot mengmonsters.

Opgelet: De aantallen en locaties van de gaten/sleuven opgegeven door de eBSD zijn **richtinggevend**. Indien tijdens het veldwerk afwijkende waarnemingen worden gedaan die niet in overeenstemming zijn met de beschikbaar gestelde informatie (bv. afwijkende vaststelling van grotere hoeveelheden asbest tijdens graven van gaten/sleuven), dan dient onmiddellijk teruggekoppeld te worden met de opdrachtgever en dient de bemonsteringsstrategie indien nodig bijgesteld te worden of dienen de nodige veiligheidsmaatregelen genomen te worden.

De visuele inspectie en bemonstering van een asbestverdachte zone/deellocatie wordt in Figuur 1 schematisch weergegeven en in de volgende paragrafen toegelicht.



Figuur 1: Schema van de visuele inspectie van het maaiveld en de bemonsteringsstrategie ter hoogte van een asbestverdachte zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid

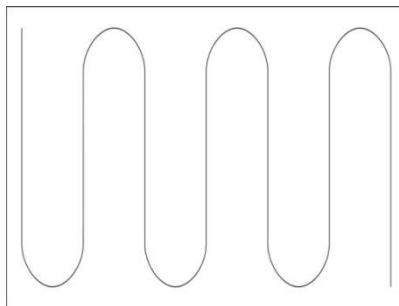
5.1 VISUELE INSPECTIE VAN HET MAAVELD

Het terreinbezoek en meer bepaald de visuele inspectie van het oppervlak/maaveld van het terrein, is een essentieel onderdeel in het onderzoek naar asbest (voorstudie). In dit geval gebeurt de visuele inspectie via een slingerpatroon (§ 5.1.1).

Op basis van het historisch onderzoek en terreinbezoek en/of op basis van voorafgaande bodemonderzoeken stelt de eBSD het monsternemingsplan op, waarop de inspectiestroken worden weergegeven voor de visuele inspectie van het maaiveld en dit per asbestverdachte zone of deellocatie (§ 5.1.2.1).

5.1.1 VISUELE INSPECTIE MAAIVELD VIA SLINGERPATROON

Tijdens het terreinbezoek wordt het volledige terrein afgelopen voor een visuele inspectie van het oppervlak/maaiveld. Het aflopen van het terrein gebeurt in een slingerpatroon (Figuur 3), waarbij de stroken maximaal 20 m uit elkaar liggen. De focus van de visuele inspectie naar asbest ligt op het vaststellen van de soort asbest (hechtgebonden, niet-hechtgebonden,...), de samenstelling en de toestand van de aanwezige verhardingen het vaststellen van de aanwezigheid van asbestverdachte materialen ter hoogte van het oppervlak/maaiveld van het terrein.



Figuur 2: Slingerspatroon bij visuele inspectie oppervlak/maaiveld

Het aflopen van het terrein en de asbestverdachte locaties kan tijdens de visuele inspectie van het oppervlak/maaiveld van het terrein geregistreerd worden via een GPS-logger. Eventueel kunnen verdachte punten/locaties op het terrein in dit stadium al geregistreerd worden via de GPS-logger als 'point of interest' (zonder deze punten/locaties te bemonsteren of verdachte materialen te beroeren of verzamelen).

Tijdens het terreinbezoek wordt ook bijkomende informatie bekomen over het type bodembedekking (verharding, vegetatie, ...), wijzigingen in bodembedekking, aanwezigheid van ophogingen, de locatie van aanvulgronden, herinrichtingen, de ligging van leidingen, ... Niet alleen de toestand en het gebruik van de onderzoekslocatie zelf wordt geverifieerd tijdens het terreinbezoek maar ook de toestand en het gebruik van de directe omgeving en de (mogelijke) aanwezigheid van asbestverdachte materialen op deze aangrenzende terreinen.

De informatie bekomen tijdens het terreinbezoek wordt toegevoegd aan de voorstudie en aangeduid op een detailplan (plattegrond) van de onderzoekslocatie. Ook foto's van de onderzoekslocatie, de asbestverdachte punten/locaties en materialen en van de omgeving (aangrenzende terreinen) kunnen toegevoegd worden.

5.1.2 VISUELE INSPECTIE MAAVELD VIA INSPECTIESTROKEN

De bemonstering van het oppervlak/maaiveld van een zone of deellocatie gebeurt door middel van een visuele inspectie van twee inspectiestroken (§ 5.1.2.2). Bij de visuele inspectie moeten een aantal randvoorwaarden (§ 5.1.2.1) in acht genomen worden en wordt een inspectie-efficiëntie (%E, § 5.1.2.3) bepaald.

De oppervlakte van de zone/deellocatie wordt bepaald door zowel de lengte als de breedte af te stappen en/of op te meten met een meetlint of meetwiel. De lengte (L, in m), breedte (B, in m) en de oppervlakte (O, in m²) worden gerapporteerd in het bemonsteringsverslag.

5.1.2.1 RANDVOORWAARDEN VISUELE INSPECTIE MAAVELD VIA INSPECTIESTROKEN

De inspectie en bemonstering van de inspectiestroken worden bij voorkeur uitgevoerd bij voldoende daglicht en kan niet worden uitgevoerd bij hevige regenval, bij hagel- of sneeuwval, tussen zonsondergang en zonsopkomst, en bij een slechte zichtbaarheid (minder dan 50 meter).

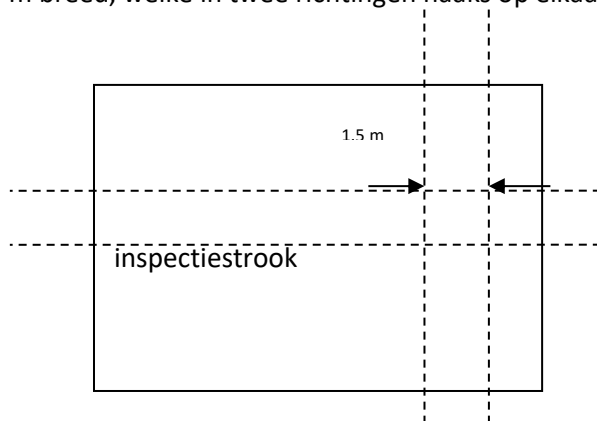
Er dient steeds een visuele inspectie van het maaiveld uitgevoerd te worden, tenzij de te onderzoeken zone/deellocatie volledig (> 90%) afgedekt of verhard is met een niet-asbestverdachte, vormgegeven laag (bijv. asfalt, beton, klinkers, etc.).

Indien meer dan 50 % van het maaiveld van een asbestverdachte zone/deellocatie bedekt is met hinderlijke vegetatie (bv. gras, bladeren, struiken, etc.) en/of hinderlijke objecten die de visuele inspectie verhinderen (bv. opgeslagen goederen, grote stukken afval, etc.), kunnen de visuele inspectie en bemonstering van het maaiveld niet uitgevoerd worden. In samenspraak met de opdrachtgever en/of andere betrokken partijen dient (een deel van) deze asbestverdachte zone/deellocatie inspecteerbaar te worden gemaakt door verwijdering van de hinderlijke vegetatie en/of objecten. Hierbij mogen geen asbestverdachte objecten beschadigd worden, zodat geen asbestvezels in de lucht komen. Als er op de zone/deellocatie niet-hechtgebonden asbestverdachte materialen zichtbaar aanwezig zijn, wordt aangeraden om geen vegetatie en/of hinderlijke objecten te verwijderen. In deze gevallen wordt aangeraden om een monster te nemen van de aangetroffen verdachte materialen. Een analyse (lichtmicroscopie) zal dan uitsluitsel geven over de aanwezigheid van asbest en de soort asbest. Het asbestonderzoek van zulke zone/deellocatie kan (tijdelijk) stopgezet worden en nadien hervat worden met de gepaste veiligheidsmaatregelen.

Wanneer geen visuele inspectie van het maaiveld van een zone/deellocatie mogelijk is, wordt de reden gerapporteerd in het bemonsteringsverslag.

5.1.2.2 INSPECTIESTROKEN

De visuele inspectie van het maaiveld wordt uitgevoerd door de zone/deellocatie doelmatig af te zoeken naar de aanwezigheid van asbestverdachte materialen door middel van 2 inspectiestroken van 1,5 m breed, welke in twee richtingen haaks op elkaar worden afgelopen (zie Figuur 3).



Figuur 3: Ligging van de inspectiestroken voor een zone/deellocatie

De visuele inspectie kan geregistreerd worden met behulp van een GPS-logger en de inspectiestroken worden aangeduid op het detailplan.

5.1.2.3 INSPECTIE-EFFICIËNTIE TER HOOGTE VAN ASBESTVERDACHTE ZONE/DEELLOCATIE (%E)

De inspectie-efficiëntie (%E) is sterk afhankelijk van de condities van het maaiveld. Het voorkomen van plassen, sneeuw of ijslagen, de aanwezigheid van een (matig) verdichte verhardingslaag, het voorkomen van vegetatie, de vermenging van asbestverdacht materiaal met grond en het type grond kunnen de visuele inspectie in zekere mate belemmeren. In kleigrond is de herkenbaarheid van stukjes asbestverdacht materiaal immers kleiner dan in zandgrond omwille van aangehechte gronddeeltjes.

De inspectie-efficiëntie (%E) ligt meestal tussen 50 en 100 %, waarbij volgende richtpercentages worden aangehouden:

Conditie maaiveld asbestverdachte zone/deellocatie	%E
Droog oppervlak - losse verharding - geen vegetatie - geen vermenging met grond, zand	90 – 100 %
Matig vochtig oppervlak - matig verdichte verharding - matige vegetatie (~10 % van O) - matige vermenging met grond, zand	75 – 90 %
Vochtig terrein (plassen) - sterk verdichte verharding - sterke vegetatie (~ 10 tot 50 % van O) - sterke vermenging met grond, zand of klei.	50 – 75 %

5.1.2.4 MONSTERNEMING VAN ASBESTVERDACHTE MATERIALEN TER HOOGTE VAN HET MAAIVELD

De selectie van asbestverdachte materialen mag enkel uitgevoerd worden door opgeleide personen.

In BIJLAGE A wordt een leidraad gegeven met opsomming van uiterlijke kenmerken van asbestverdachte bouwmaterialen.

Alle asbestverdachte materialen die werden opgeraapt tijdens de visuele inspectie van de inspectiestroken van de zone/deellocatie, worden samengevoegd tot één verzamelmonster (S_0 ; verzamelmonster maaiveld). Het verzamelmonster S_0 wordt op een geschikte wijze verpakt en aangeboden bij het analyselaboratorium.

Facultatief kan per zone/deellocatie het gehalte (concentratie) asbest ter hoogte van het maaiveld berekend worden. Hiervoor worden de oppervlakte van de inspectiestroken (O , in m^2), de laagdikte (d , in cm) en het geïnspecteerde volume (V , in m^3) bepaald en doorgegeven aan het analyselaboratorium. De laagdikte (d) van het geïnspecteerde oppervlak/maaiveld wordt geschat en uitgedrukt in cm. Voor gerecycleerde granulaten (korrelgrootte van 0-40 mm) wordt een laagdikte van 2 cm aangehouden, en voor onbewerkt bouw- en sloopafval (korrelgrootte van 40-100 mm) een laagdikte van 5 cm.

$$O = 1,5 \times (L + B) \quad V = O \times d/100$$

5.2 VISUELE INSPECTIE EN MONSTERVEROORBEHANDELING OPGEGRAVEN MATERIAAL UIT GATEN/SLEUVEN

Per zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid worden de gaten of sleuven zoals voorzien op het monsternemingsplan gegraven (§ 5.2.1) en wordt ter plaatse een visuele inspectie en bemonstering van het opgegraven materiaal (het zogenaamde sleuf(gat)monster) uitgevoerd (§ 5.2.2, 5.2.3 en 5.2.4). Indien de monsterveroorbehandeling niet ter plaatse kan worden uitgevoerd², kan deze ook in het laboratorium worden uitgevoerd (§ 5.2.5). Voor afdruipt- en grenszones wordt een uitzondering gemaakt op het graven van gaten/sleuven voor het bemonsteren van de toplaag van 0-2 cm en de ondiepe bodemlaag van 2-10 cm (§ 5.3).

Alvorens het veldwerk (graven van gaten/sleuven) uit te voeren is het noodzakelijk om over de nodige **toelatingen** voor de uitvoering van het terreinwerk te beschikken en de nodige **signalisatie** aan te brengen.

² bijv. zeven ter plaatse niet wenselijk bij voorkomen niet-hechtgebonden asbest

Op basis van de hardheid van de bodem, de eventuele aanwezigheid van verhardings- en/of funderingslagen, de aanwezigheid van puinhoudende bodemlagen en de toegankelijkheid van het terrein (bv. de aanwezigheid van hinderlijke vegetatie en objecten) wordt beslist welk materieel (graafmachine, manuele of machinale (hand)boor, schop, ...) en welke **persoonlijke beschermingsmiddelen** het meest geschikt zijn voor het graven van de gaten of sleuven.

Tijdens het veldwerk dienen de nodige maatregelen genomen te worden om de **veiligheid** van zowel de uitvoerders van het veldwerk, de gebruikers van het terrein en eventueel derden (buren, voorbijgangers, ...) te verzekeren. Alle werkzaamheden gebeuren in overeenstemming met de welzijns- en veiligheidswetgeving (waaronder ARAB, AREI, CODEX, verkeersreglement).

Indien ter hoogte van de te graven gaten/sleuven **nutsleidingen** gelegen zijn, dient de veldwerker/monsternemer op basis van de liggingsplannen en gebruikmakend van metaal- en/of leidingdetectoren (al dan niet met signaal) de effectieve locatie van aanwezige ondergrondse nutsleidingen te bepalen (kabeldetectie).

Het graven van gaten of sleuven moet voorzichtig uitgevoerd worden, waarbij **stofvorming** zo veel mogelijk wordt **vermeden**. Eventueel wordt het oppervlak waar het gat/sleuf gegraven wordt, voordien bevochtigd. Bij het graven moet er absoluut op gelet worden dat asbestverdachte materialen door het graven niet (verder) degraderen (i.e. breken, verpulveren, ...), waardoor de blootstelling van (vrije) asbestvezels aan de omgeving verhoogd wordt.

Bij het aantreffen van een 'onverwachte' significante hoeveelheid niet-hechtgebonden of gedegradeerde hechtgebonden (bv. verweerde asbestcement) asbestmateriaal wordt, omwille van veiligheidsredenen, niet verder gegraven. Indien mogelijk wordt een puntmonster van de aangetroffen verdachte materialen genomen. Een analyse (lichtmicroscopie) zal dan uitsluitsel geven over de aanwezigheid van asbest en de soort asbest. Het asbestonderzoek van zulke zone/deellocatie kan (tijdelijk) stopgezet worden.

5.2.1 DIMENSIES GATEN/SLEUVEN

Verontreiniging met asbest komt vaak voor onder de vorm van relatief grote stukken asbestcement, en is bovendien vaak heterogeen verspreid. Omdat bij een representatieve monsterneming de monstergrootte in grote mate gerelateerd is aan de korrel- of stukgrootte van de asbestverdachte puinfragmenten in de (puinhoudende) bodem, moeten, relatief gezien, grote hoeveelheden materiaal opgegraven worden. Daarom is het voor een representatieve bemonstering noodzakelijk om gaten of sleuven te graven.

Per zone/deellocatie moeten alle gaten of sleuven ongeveer even groot en diep gegraven worden, zodat de bijdrage van elke gat/sleuf tot het resultaat gelijk blijft. Het door elkaar gebruiken van gaten en sleuven (wat kan resulteren in verschillende hoeveelheden opgegraven materiaal uit een sleuf of gat), introduceert afwijkingen en moet vermeden worden.

Indien in de asbestverdachte zone/deellocatie door de eBSD meerdere lagen werden onderscheiden met een sterk variërende asbestverontreiniging, dan worden deze lagen 'afzonderlijk' bemonsterd voor analyse. De gaten/sleuven worden dan laag per laag uitgegraven en de diktes van de verschillende bodemlagen worden duidelijk vermeld in het bemonsteringsverslag.

Volgende dimensies, dieptes en diktes dienen zeker gerespecteerd te worden:

- de dimensies van te graven gaten zijn minimum 30 op 30 cm;
- de dimensies van te graven sleuven zijn min. 30 op 200 cm (of gaten van 80 op 80 cm);
- de dieptes van de gaten/sleuven zoals vermeld in het monsternemingsplan van de eBSD.

De **X,Y-coördinaten en de diepte(s)** van alle gaten/sleuven worden opgemeten en gerapporteerd in het bemonsteringsverslag, **inclusief de dikte van de bemonsterde bodemlaag**. Indien tijdens de veldwerkfase blijkt dat iets niet mogelijk is zoals voorzien in het monsternemingsplan, dan dient steeds een reden/motivatie toegevoegd te worden aan het bemonsteringsverslag.

5.2.2 MONSTERVEROORBEHANDELING 'TER PLAATSE' VAN HET SLEUF(GAT)MONSTER

Het opgegraven materiaal per gat/sleuf (het zogenaamde sleuf(gat)monster) wordt op een schone ondergrond of stevige folie gelegd zodat er geen vermenging met de ondergrond mogelijk is en wordt opgedeeld in een grove en fijne fractie.

Bij asbestverdachte lagen die zich niet aan het oppervlak/maaiveld bevinden, maar op een zekere diepte (bijvoorbeeld van 0,25 tot 0,45 m), wordt enkel de asbestverdachte laag (0,2 m dik) als sleuf(gat)monster beschouwd en dient enkel het opgegraven materiaal van deze (0,2 m dikke) asbestverdachte laag verder in bewerking genomen te worden. In dat geval wordt de asbestverdachte laag duidelijk gescheiden van de andere (bodem- of puin)lagen en op een zeil/folie gelegd.

De **afscheiding van de grove en fijne fractie** van een sleuf(gat)monster gebeurt via zeven over 20 mm (zeefmethode) ofwel worden de steenachtige delen en puinfragmenten uit de bodemlaag geharkt met een hark, waarbij de ruimte tussen de tanden maximaal 20 mm bedraagt. De volledige hoeveelheid sleufmateriaal dient in principe gezeefd te worden³.

De **grove fractie > 20 mm** na zeven of harken (zeefrest) wordt vervolgens visueel geïnspecteerd op de aanwezigheid van asbestverdachte delen (§ 5.2.3).

De **fijne fractie < 20 mm** na zeven (zeefdoorval van het sleuf(gat)monster) of het resterende materiaal van het sleuf(gat)monster zonder de uitgeharkte delen wordt in hoeveelheid gereduceerd en indien nodig samengevoegd met de fijne fracties van dezelfde bodemlaag uit andere gaten/sleuven (§ 5.2.4).

Tijdens of na de scheiding van de grove en de fijne fractie van het sleuf(gat)monster worden de massa van de grove fractie (M_g) en de massa van de fijne fractie (M_f) bepaald. De **veldgewichten/massa's (natgewicht)** worden bepaald aan de hand van een weeghaak of weegschaal en per gat/sleuf vermeld in het bemonsteringsverslag. Indien in het kader van een OBO of technisch verslag geen veldgewichten worden aangeleverd, kan door het laboratorium enkel een kwalitatieve analyse uitgevoerd worden (CMA/2/II/C.2). De opdracht voor de kwalitatieve analyse dient expliciet door de eBSD opgegeven te worden opdat het laboratorium enkel de kwalitatieve analyse (en niet de kwantitatieve analyse) uitvoert. Dit wil zeggen dat er geen gewogen asbestgehalten gerapporteerd worden. Er wordt dan enkel een uitspraak gedaan over het al dan niet aanwezig zijn van asbest, welke soorten asbest aanwezig zijn en over de hechtgebondenheid ervan.

³ Indien (evt. reeds vooraf ingeschat wordt dat) de hoeveelheid sleufmateriaal > 0,5 m³ per sleuf bedraagt, kan hiervan gemotiveerd afgeweken worden, op voorwaarde dat de toegepaste reduceertechniek representatief is, en op voorwaarde dat de wijze van monsterreductie van het sleufmateriaal gedocumenteerd en gerapporteerd wordt. Een minimale hoeveelheid van 500 l dient gezeefd te worden.

5.2.3 VISUELE INSPECTIE VAN DE GROVE FRACTIE (> 20 MM)

De materialen op de zeef (zeefrest) of de uitgeharkte materialen worden visueel geïnspecteerd op de aanwezigheid van asbestverdachte materialen. Deze visuele selectie van asbestverdachte materialen mag enkel uitgevoerd worden door **opgeleide personen**. In BIJLAGE A wordt een leidraad gegeven met opsomming van uiterlijke kenmerken van asbestverdachte bouwmaterialen.

De visuele inspectie van de sleuf(gat)monsters wordt uitgevoerd bij voldoende daglicht en kan niet worden uitgevoerd bij hevige regenval (meer dan 10 mm/uur), bij hagel- of sneeuwval, tussen zonsondergang en zonsopkomst, en bij een slechte zichtbaarheid (minder dan 50 meter).

Per gat/sleuf vormen de (eventueel gevonden) asbestverdachte materialen uit de grove fractie één verzamelmonster S_n .

Tijdens het asbestonderzoek van een asbestverdachte zone in een OBO of voor het opstellen van een technisch verslag van een asbestverdachte ontgravingszone mogen de verzamelmonsters van de verschillende gaten van eenzelfde asbestverdachte bodemlaag samengevoegd worden tot één verzamelmonster S (omwille van kostefficiëntie).

Tijdens het asbestonderzoek in een BBO mogen de verzamelmonsters van de verschillende gaten/sleuven van een deellocatie niet samengevoegd worden. Door voor elk sleuf(gat)monster afzonderlijk het asbestgehalte van de grove fractie te bepalen, wordt bijkomende informatie bekomen over de ruimtelijke verdeling van asbest.

Van elk verzamelmonster wordt een foto genomen en vervolgens wordt het op gepaste wijze verpakt, gelabeld (incl. waarschuwingsticker) en aan het laboratorium aangeboden ter bepaling van de asbestinhoud. Alle verzamelmonsters S_n worden in het laboratorium afzonderlijk geanalyseerd.

In deze fase kunnen 1 tot n verzamelmonsters per zone/deellocatie ($S_1, \dots, S_n$) gegenereerd worden, afhankelijk van het aantal gaten/sleuven vastgelegd door de eBSD op basis van de bemonsteringsstrategie. **De nummering/referentie van alle verzamelmonsters moet eenduidig zijn**, zodat achteraf geen misverstanden kunnen ontstaan m.b.t. de herkomst (zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid) en/of het onderling verband van de verschillende monsters (F, S_0, S_n) binnen eenzelfde zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid. Dit is relevant voor het berekenen van het asbestgehalte door het laboratorium (§ 6).

5.2.4 BEHANDELING VAN DE FIJNE FRACTIE (< 20 MM)

De fijne fractie van elk sleuf(gat)monster (zeefdoorval of het resterende materiaal van het sleuf(gat)monster zonder uitgeharkte delen) wordt gereduceerd conform CMA/1/A.18⁴. **Bij grote hoeveelheden fijne fractie (> 250 l) mag een alternatieve reduceertechniek toegepast worden op voorwaarde dat de monsterreductie representatief is - d.w.z. gebaseerd op technieken in CMA/1/A.15 en op de principes in CMA/1/A.14 - en op voorwaarde dat de toegepaste monsterreductie gerapporteerd wordt.**

De gereduceerde fijne fracties uit de verschillende sleuf(gat)monsters (F_n) van eenzelfde zone/deellocatie en eenzelfde bodemlaag worden vervolgens samengevoegd in één recipiënt en vormen samen het labomonster (F) van 10 liter (min. 10 kg veldvochtig materiaal). Indien bijvoorbeeld 5 gaten/sleuven werden gegraven, betekent dit dat de fijne fractie van elk

⁴ Bij gebruik van een geautomatiseerd zeefdek en/of bij grote hoeveelheden fijne fractie (> 500 l per sleuf), kan hiervan gemotiveerd afgeweken worden, op voorwaarde dat de toegepaste reduceertechniek representatief is (bijv. gebaseerd op technieken in CMA/1/A.15 en op de principes in CMA/1/A.14), en op voorwaarde dat de monsterreductie gedocumenteerd en gerapporteerd wordt.

sleuf(gat)monster gereduceerd wordt tot een hoeveelheid van 2 liter, zodat dit na samenvoegen resulteert in een labomonster van 10 liter.

Het ter plaatse homogeniseren van het labomonster is niet nodig (omwille van veiligheid). Het niet gehomogeniseerde labomonster wordt veilig (luchtdicht, scheurbestendig) verpakt in een gelabelde emmer (incl. waarschuwingssticker) aan het laboratorium overgemaakt. **De nummering/referentie van alle labomonsters moet eenduidig zijn**, zodat achteraf geen misverstanden kunnen ontstaan m.b.t. de herkomst (zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid) en/of het onderling verband van de verschillende monsters (F , S_0 , S_n) binnen eenzelfde zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid. Dit is relevant voor het berekenen van het asbestgehalte door het laboratorium (§ 6). Gekoeld transport m.b.t. de analyse van asbest is niet noodzakelijk. Het labomonster wordt in het laboratorium gehomogeniseerd alvorens het asbestgehalte bepaald wordt.

5.2.5 MONSTERVEROORBEHANDELING 'NET TER PLAATSE' VAN HET SLEUF(GAT)MONSTER

Indien de monsterveroorbehandling (afschieden van de grove en de fijne fractie) niet ter plaatse kan worden uitgevoerd⁵, kan deze ook in het laboratorium worden uitgevoerd. In dat geval moet het volledige sleuf(gat)monster aan het analyselaboratorium bezorgd worden, moeten vooraf duidelijke afspraken met het laboratorium gemaakt worden (zie ook 5.5) en wordt het totaalgewicht van het overgedragen sleuf(gat)monster (M_t) geregistreerd in het bemonsteringsverslag. Indien om een bepaalde reden niet het volledige sleuf(gat)monster aan het labo kon geleverd worden, dan moet dit gemotiveerd en gedocumenteerd worden in het bemonsteringsverslag.

5.3 BEMONSTERING AFDRUIPZONE EN GRENSZONE

Voor de bemonstering van de toplaag van 0-2 cm en ook voor de ondiepe bodemlaag van 2-10 cm worden geen gaten/sleuven gegraven, maar wordt een representatief mengmonster samengesteld o.b.v. deelmonsters (grepen). Hierbij wordt de betreffende laag op verschillende plaatsen afgeschraapt en samengevoegd tot één monster van de toplaag. Deze monsters moeten ter plaatse geen monsterveroorbehandling ondergaan. De minimale hoeveelheid van 10 liter wordt zo goed mogelijk benaderd, met een absoluut minimum van 1 kg veldgewicht. Het totaalgewicht van het overgedragen monster (M_t) voor de betreffende laag wordt geregistreerd in het bemonsteringsverslag.

De diepere asbestverdachte bodemlagen zijnde 10-30 cm bij afdruipline en 2-30 cm bij grenszone worden steeds bemonsterd via het graven van gaten of sleuven (§ 5.2).

5.4 VISUELE INSPECTIE OPGEGRAVEN MATERIAAL UIT BORINGEN

Boringen zijn toegestaan indien enkel de omvang van de asbestverontreiniging verder in kaart gebracht dient te worden (horizontale en verticale afperking) en er geen extra informatie nodig is over het exacte asbestgehalte voor het uitvoeren van een risico-evaluatie voor de betreffende asbestverontreiniging en het nemen van maatregelen. Meestal gaat het over het afbakenen van de omvang van een puinhoudende bodemlaag die naast allerlei bodemvreemd materiaal ook asbestverdachte fragmenten bevat (bv. een (ophoog)laag vermengd met bouw- of sloopafval). De bemonsteringsstrategie en de locaties van de boringen worden door de eBSD aangegeven op het monsternemingsplan. Boringen kunnen nooit gehanteerd worden voor het bepalen van

⁵ bijv. zeven ter plaatse niet wenselijk bij voorkomen niet-hechtgebonden asbest

asbestgehalten in puinhoudende bodemlagen onder een verharding of op een diepte van meer dan 70 cm. Er kan enkel een kwalitatieve analyse uitgevoerd worden.

Bij de keuze van de boordiameter wordt rekening gehouden met de maximale deeltjesgrootte van de asbestverdachte fragmenten op de locatie (i.e. minstens 3 maal zo groot als de maximale deeltjesgrootte van de grove fragmenten) of, als dit niet haalbaar is, een boor met een minimale middellijn van 10 cm.

Het opgeboorde materiaal wordt op een schone ondergrond of stevige folie/zeil gelegd zodat er geen vermenging met de ondergrond mogelijk is.

De afscheiding van de grove en fijne fractie gebeurt via zeven over 20 mm (zeefmethode) ofwel worden de steenachtige delen uit de bodemlaag geharkt met een hark, waarbij de ruimte tussen de tanden maximaal 20 mm bedraagt.

Enkel de grove fractie > 20 mm na zeven (zeefrest) of na uitharken wordt door de veldwerker visueel geïnspecteerd op de aanwezigheid van puinfragmenten én asbestverdachte fragmenten. De waarnemingen worden gerapporteerd via het bemonsteringsverslag. Per boring wordt de X,Y-coördinaat gerapporteerd en wordt een boorbeschrijving opgesteld met duidelijke verwijzing naar de dieptes/diepte-intervallen waar de puinfragmenten én indien relevant ook asbestverdachte puinfragmenten worden aangetroffen. Op het verzamelmonster kan enkel een kwalitatieve analyse uitgevoerd worden. De opdracht voor de kwalitatieve analyse dient expliciet door de eBSD opgegeven te worden opdat het laboratorium enkel de kwalitatieve analyse (en niet de kwantitatieve analyse) uitvoert. Dit wil zeggen dat er geen gewogen asbestgehalten gerapporteerd worden. Er wordt dan enkel een uitspraak gedaan over het al dan niet aanwezig zijn van asbest, welke soorten asbest aanwezig zijn en over de hechtgebondenheid ervan.

5.5 OVERDRACHT VAN MONSTERS EN INFORMATIE AAN HET LABORATORIUM

Op basis van de bemonsteringsstrategie en het monsternemingsplan worden tijdens de veldwerkfase door de uitvoerende medewerker(s)/veldwerker(s) voor elke asbestverdachte zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid monsters samengesteld (§ 5.1 en § 5.2), die bij het analyselaboratorium aangeboden worden voor een asbestanalyse conform CMA/2/II/C.2 of CMA/2/II/C.3.

Het gewogen asbestgehalte is het berekende gehalte hechtgebonden asbest vermeerderd met tienmaal het berekende gehalte niet-hechtgebonden asbest. Dit asbestgehalte wordt berekend door het laboratorium. Een correcte berekening van het gewogen asbestgehalte door het laboratorium is (in tegenstelling tot andere parameters) afhankelijk van het correct aanleveren van de **veldgewichten**⁶ (§ 5.2.2). Dit is de reden waarom de uitvoerende medewerker(s)/veldwerker(s) tijdens de veldwerkfase alle gegevens - noodzakelijk voor de rapportage van de eBSD én de berekening van het asbestgehalte door het laboratorium - zorgvuldig moeten bijhouden en noteren in het **bemonsteringsverslag**. Het bemonsteringsverslag wordt aangevuld met een overzicht van de uit te voeren analyses (i.e. de **analyseaanvraag**) en bij voorkeur ook met een **'aangepast'**

⁶ Indien in het kader van een OBO of technisch verslag geen veldgewichten worden aangeleverd, kan door het laboratorium enkel een kwalitatieve analyse uitgevoerd worden (CMA/2/II/C.2). De opdracht voor de kwalitatieve analyse dient expliciet door de eBSD opgegeven te worden opdat het laboratorium enkel de kwalitatieve analyse (en niet de kwantitatieve analyse) uitvoert. Dit wil zeggen dat er geen gewogen asbestgehalten gerapporteerd worden. Er wordt dan enkel een uitspraak gedaan over het al dan niet aanwezig zijn van asbest, welke soorten asbest aanwezig zijn en over de hechtgebondenheid ervan.

monsternemingsplan (i.e. met aanduiding van de gehanteerde nummering/referentie voor de verzamelmonsters en labomonsters). **Foto's** (van de verzamelmonsters) kunnen facultatief toegevoegd worden.

Het bemonsteringsverslag, de analyseopdracht, het 'aangepast' monsternemingsplan, eventueel de fotoreportage en de monsters worden gelijktijdig aan het laboratorium overgemaakt.

Zoals reeds eerder aangegeven moet de **nummering/referentie van alle monsters eenduidig** zijn, zodat achteraf geen misverstanden kunnen ontstaan m.b.t. de herkomst (zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid) en/of het onderling verband (F , S_0 , S_n) van de monsters binnen eenzelfde zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid. Het monsterbeheersysteem moet toelaten om iedere informatie met betrekking tot een individueel monster éénduidig te traceren. De gegevens die noodzakelijk zijn voor de identificatie (labeling) van de monsters zijn o.a. de projectcode en/of een verwijzing naar de onderzoekslocatie, de analysecode, het monsternummer, ... Elk monster moet ook voorzien zijn van een waarschuwingssticker i.v.m. asbest (asbesthoudend of asbestverdacht).

5.5.1 BEMONSTERINGSVERSLAG

In het bemonsteringsverslag dienen per zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid volgende gegevens vermeld te worden:

- een verwijzing naar deze CMA methode en eventuele afwijkingen op deze CMA met motivatie;
- de opdrachtgever;
- na(a)m(en) monsternemer(s);
- perceelsidentificatie (perceelnummer facultatief).
- datum van het uitgevoerde veldwerk en de bemonstering;
- lengte (L), breedte (B) en oppervlakte (O) van de zone/deellocatie;
- volume V (i.e. geïnspecteerde volume tijdens de visuele inspectie van het maaiveld);
- de onderzoeksomstandigheden/condities van het maaiveld tijdens de monsterneming (inspectie-efficiëntie %E);
- de dikte(s) van de bemonsterde asbestverdachte la(a)g(en) en indien ze niet aan het maaiveld voorkomen eveneens de diepte waarop ze voorkomen;
- de (lithologische) beschrijvingen van de gegraven gaten/sleuven of van de boringen (i.e. aard van de gesteenten: zand, klei, grind, ...), de gelaagdheid, het voorkomen van puin en andere bodemvreemde materialen (afval, plastic, ...) en indien relevant de grondwaterstand;
- de nummering/referentie van de gaten/sleuven of boringen per zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid en hun X- en Y-coördinaten (in Lambert 1972; ev. via GPS-logger) alsook de diepte van de gaten/sleuven/boringen;
- voor elk sleuf(gat)monster (natgewicht): de totale massa van het sleufgatmonster (M_t), de massa van de grove fractie (M_g) en de massa van de fijne fractie (M_f).
- eventuele afwijkingen van deze procedure.

Alle uitgevoerde stappen in de monstervoorbehandeling en visuele inspectie moeten tevens gerapporteerd worden, zelfs indien deze op een andere locatie 'ex-situ' wordt uitgevoerd (bijv. door asbestlaboratorium). Volgende gegevens moeten dan minimaal gerapporteerd worden m.b.t. de monstervoorbehandeling:

- persoon die de monstervoorbehandeling uitvoert
- datum ontvangst veldmonster(s) (i.e. sleuf(gat)monster(s))
- datum uitvoering monstervoorbehandeling
- relevante informatie m.b.t. de voorbehandeling:
 - aantal sleuf(gat)monsters behorende tot dezelfde zone/deellocatie

- per sleuf(gat)monster
 - natgewicht(en): M_f , M_g en/of M_t (enkel voor kwantitatieve bepaling);
 - reduceren van de fijne fractie tot het labomonster F_n (max. emmer van 10 liter of min. 10 kg veldvochtig materiaal; hoeveelheid is functie van het aantal sleuf(gat)monsters binnen dezelfde zone/deellocatie);
 - samenstellen en wegen van verzamelmonster S_n incl. foto van de asbestverdachte materialen in het verzamelmonster.
- samenstellen labomonster (F) van 10 liter (min. 10 kg veldvochtig materiaal) voor de zone/deellocatie door de verschillende labomonsters (F_n) van eenzelfde zone/deellocatie en eenzelfde bodemlaag in één recipiënt samen te voegen.

5.5.2 ANALYSEAAHVRAAG

De analyseaanvraag geeft een overzicht van alle uit te voeren analyses en bestaat m.a.w. uit een lijst met alle monsternummers van de te analyseren verzamelmonsters (maaiveld en gat/sleuf) en de te analyseren labomonsters. Er dient ook duidelijk aangegeven te worden welke verzamelmonsters en labomonster per zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid gecombineerd dienen te worden voor de berekening van het asbestgehalte van de zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid.

Een aantal monsternamegegevens moeten worden overgedragen aan het laboratorium voor de berekening van het asbestgehalte, zoals het natgewicht van de grove fractie (M_g) en van de fijne fractie (M_f). Indien géén monstervoorbehandeling ter plaatse kon worden uitgevoerd, wordt het totaalgewicht van het overgedragen monster (M_t) geregistreerd.

Het volume V van het geïnspecteerde maaiveld of de oppervlakte (O) en de laagdikte d van het geïnspecteerde maaiveld, de geschatte dichtheid n_s van de bodemlaag en de vastgestelde inspectie-efficiëntie (%E), moeten worden overgedragen indien het asbestgehalte ter hoogte van het maaiveld moet bepaald worden.

5.5.3 AANGEPAST MONSTERNEMINGSPLAN

Het monsternemingsplan aangereikt door de opdrachtgever (eBSD) wordt op basis van het uitgevoerde veldwerk (i.e. de visuele inspectie van het maaiveld en de uitgevoerde boringen/gaten/sleuven) aangepast door minstens de nummering van de uitgevoerde gaten/sleuven/boringen aan te duiden op plan incl. de nummering/referentie van de verzamelmonsters en labomonsters.

Alle informatie van de bemonsteringsstrategie en het veldwerk worden op het monsternemingsplan aangeduid, zijnde:

- de asbestverdachte zone(s) incl. bron/oorzaak;
- de homogene deellocaties en/of ruimtelijke eenheden (BBO-fase)
- de inspectiestroken (ev. geregistreerd via GPS-logger);
- de gaten/sleuven/boringen (nummering; ev. geregistreerd via GPS-logger);
- ev. de relevante informatie m.b.t. het voorkomen van asbest (bv. puntlocaties van asbestverdachte materialen) en relevante inspectieresultaten
- de gehanteerde nummering/referentie van alle monsters (verzamel- en labomonsters)

5.5.4 FOTOREPORTAGE (FACULTATIEF)

De foto's van de verzamelmonsters (genomen tijdens het veldwerk) of van puntlocaties worden facultatief toegevoegd aan het bemonsteringsverslag.

6 ASBESTANALYSE

In het laboratorium worden de labomonsters (F) en, indien beschikbaar, de verzamelmonsters (S_0 en S_{1-n}), verder behandeld en geanalyseerd conform CMA/2/II/C.2 (bij graven van gaten in het kader van een OBO of bij het opstellen van een technische verslag) of CMA/2/II/C.3 (bij het graven van gaten/sleuven in het kader van een BBO).

Het asbestgehalte van het maaiveld (S_0) (in massa-eenheden of in mg/kg ds) wordt afzonderlijk berekend en gerapporteerd per zone/deellocatie; inclusief de inspectie-efficiëntie.

Het asbestgehalte per zone/deellocatie/ruimtelijke eenheid (in mg/kg ds) wordt door het laboratorium conform CMA/2/II/C.2 of CMA/2/II/C.3 berekend rekening houdende met het aantal gegraven gaten/sleuven, de analyseresultaten van de monsters F en S_{1-n} en de gerapporteerde natgewichten in het bemonsteringsverslag.

De asbestgehalten worden nadien gebundeld in een analyseverslag en overgemaakt aan de opdrachtgever voor interpretatie.

Indien in het kader van een OBO of technisch verslag geen veldgewichten worden aangeleverd, kan door het laboratorium enkel een kwalitatieve analyse uitgevoerd worden (CMA/2/II/C.2). De opdracht voor de kwalitatieve analyse dient expliciet door de eBSD opgegeven te worden opdat het laboratorium enkel de kwalitatieve analyse (en niet de kwantitatieve analyse) uitvoert. Dit wil zeggen dat er geen gewogen asbestgehalten gerapporteerd worden. Er wordt dan enkel een uitspraak gedaan over het al dan niet aanwezig zijn van asbest, welke soorten asbest aanwezig zijn en over de hechtgebondenheid ervan.

7 AFRONDEN VAN HET VELDONDERZOEK

Zowel tijdens als na het veldwerk moet voldoende aandacht worden besteed aan de staat van het terrein. De afwerking moet op een dusdanige manier gebeuren dat deze geen hinder vormt voor de activiteiten op het terrein. Steeds wordt het terrein in ordelijke staat achtergelaten.

Nadat een gat/sleuf visueel geïnspecteerd en bemonsterd is, wordt deze terug in haar oorspronkelijke staat gebracht door het opgegraven materiaal zo veel mogelijk in de oorspronkelijke volgorde terug in de sleuf/gat te brengen. Ook de toestand van het oppervlak/maaiveld dient teruggebracht te worden tot de oorspronkelijke toestand (i.e. voldoende verdichten en eventueel het herstellen van de aanwezige verharding).

Spoel onmiddellijk ter plaatse de gebruikte materialen (inclusief laarzen, handschoenen, (laad)schop, schep, zeil) af met water ter voorkoming van verspreiding van asbestvezels na opdrogen. Voer wegwerpmateriaal (handschoenen, overall, doekjes,...) en ander afval dat mogelijk asbest bevat, af in een gesloten plastic zak voorzien van een waarschuwingssticker "asbesthoudend/asbestverdacht afval".

8 REFERENTIES

- CMA/2/II/C.3 Anorganische analysemethoden – Vaste stoffen – Bepaling van vezels - Analyse van asbest in verhardings-, funderings- en bodemlagen
- CMA/2/II/C.2 Anorganische analysemethoden – Vaste stoffen – Bepaling van vezels - Asbest in gerecycleerde granulaten en bodem
- MHHS 77: 1999 : Asbestos in Bulk Materials - Sampling and Identification by Polarised Light Microscopy (PLM).
- CMA/1/A.14 Monsterneming – Afvalstoffen/secundaire grondstoffen – Algemene richtlijnen monsterneming
- CMA/1/A.18 Monsterneming – Afvalstoffen/secundaire grondstoffen – Monstervoorbehandeling ter plaatse
- CMA/1/A.20 Monsterneming voor bepaling van asbest in verhardings- en funderingslagen
- OBO asbest
- BBO asbest
- ISO 22262-2, Air Quality – Bulk Materials – Part 2: Quantitative determination of asbestos by gravimetric and microscopical methods
- Communicatie Eternit
- www.asbestkaart.nl

BIJLAGE A – OVERZICHT ASBESTHOUDENDE MATERIALEN

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de asbesthoudende materialen met beschrijving van uiterlijke kenmerken als hulpmiddel bij de selectie van asbestverdachte materialen, en richtwaarden voor de massapercentages aan asbest in het materiaal.

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestcement, golfplaat	Grijze of zwarte golfplaat (soms ook rood) in diverse diktes, vaak aan één kant een wafelstructuur en soms aan één kant een geëmailleerde of gespoten coating	<ul style="list-style-type: none"> dakbedekking industriële gevelpanelen 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 - 15 % chrysotiel soms 2 - 5 % crocidoliet (voor de iets dikkere plaat) toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent <p><i>Opmerking: golfplaten met een veiligheidsstrip zijn steeds asbestvrij.</i></p>
Asbestcement, vlakke plaat	Grijze vlakke plaat in diverse diktes voor binnen- en buitentoeepassingen, vaak aan één kant een wafelstructuur en soms aan één kant een geëmailleerde of gespoten coating, met steenslag (bijv. granitex, gevantex), metalen platen aan één of 2 zijden (bijv. glasal).	<ul style="list-style-type: none"> onderdakplaten (bijv. menuiserie) scheidingsmuren, wandpanelen traphallen keukens als steun voor bekabeling dakbedekking gecoate gevelpanelen en -raampanelen (als onderdeel van) balustrades 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 -15 % chrysotiel, soms tot 50 % (bijv. ferobestos), afhankelijk van product/producent Bij dikke platen soms 2 - 5 % crocidoliet toegevoegd aan het chrysotiel. Brandwerende platen altijd meer dan 10-15 % (afhankelijk van product/producent)/ soms 10 % amosiet, afhankelijk van product/producent (bijv. durasteel)
	Dunne vlakke plaat in klein formaat, 3 mm - 6 mm dik, aan één zijde gecoat	<ul style="list-style-type: none"> leien (dakbedekking) dakshingles (dakbedekking, gevelbekleding) 	<ul style="list-style-type: none"> 10 - 15 % chrysotiel

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestcement met cellulosevezels (asbestboard)	Geelbruine, dunne plaat, 3 mm – 6 mm dik, lijkt op hardboard		<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 – 15 % chrysotiel soms met spoor (0,1 - 2 %) crocidoliet, afhankelijk van product/ producent
Asbestcement Cementleiding, pijp	Dikke grijze plaat, rond, 50 – 60 mm dik (soms ook tot 300 mm dik). Ook vierkante leidingen, 50 - 600 mm dik Vaak binnen met wafelstructuur en buitenkant glad	<ul style="list-style-type: none"> drink- en afvalwaterleidingen gasleiding In- en uitlaatpijpen of -producten kabelgoten 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 - 15 % chrysotiel soms tot 5 % amosiet toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent soms met 2- 5 % of 5 - 10 % crocidoliet toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent
Asbest gietproducten		<ul style="list-style-type: none"> standaard asbakken kroon- en lijstwerk, friezen bloembakken tuinproducten beelden 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 - 12 % chrysotiel
Harde asbesthoudende vinyltegels (o.a. colovinyl)	Harde (vloer)tegel enkele mm dik, in diverse kleuren/decoraties maar vaak met een wit gevamd motief (soms ook als wandtegel gebruikt)	<ul style="list-style-type: none"> harde vloer- of wandtegel 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 2 - 5 % chrysotiel (homogeen verdeeld)

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>niet-hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
(Afdicht)koord	Wit tot vuilgrijs pluizig koord		<ul style="list-style-type: none"> Alle typen asbest, meestal chrysotiel, soms ook crocidoliet. Het gehalte kan variëren van 60 tot 100 %, afhankelijk van product/producent.
Asbesttextiel, Asbest pakkingsmateriaal	Thermische isolatie en isolatiebedekking, verpakkingsmaterialen.	<ul style="list-style-type: none"> afdichting of afdichtstrips op vuurbestendige lichtgewicht tussenmuren, plafond(panelen), vloer, voegen tussen verschillende elementen, eindstrip van wandpanelen afdichting tussen leidingen en kanaaldoorgangen door muren en plafonds afdichting tussen flenzen van ventilatiekanalen afdichtingen van hittebestendige beglazing, beschermplaatsen, en roetluiken van schoorstenen afdichting en isolatiemateriaal bij hitte-opwekkende systemen en warme leidingen en kranen branddekens vuurbestendige kleding, vuurbestendige handschoenen bekleding van bevestigingsmateriaal voor warm water-, sproei- of stoomleidingen lonten mantel van gaslampen 	<ul style="list-style-type: none"> Meestal chrysotiel, het gehalte kan variëren tot 100 % (vaak 80 – 100 %). Voor zuurbestendige toepassingen soms ook crocidoliet.
Asbesthoudend isolatiemateriaal	Losse vezelmassa, soms vermengd met gips of kalk	<ul style="list-style-type: none"> kartonachtige leidingisolatie 85% magnesium plaat- en leidingisolatie calciumsilicaat plaat en leidingisolatie 	<ul style="list-style-type: none"> Alle typen asbest. Het gehalte is zeer variabel afhankelijk van product/producent variëren (bijv. 6 – 8 % in Ca-silicaat bedekkingen, 100 % in dekens, vilt enz.).
Brandwerend board (bijv. Nobrand, Pical, Pical-A)	Vlakke plaat, 6 mm – 25 mm dik, lichtbruin tot geel, zachtboardachtig		<ul style="list-style-type: none"> Meestal 15 - 30 % of 30 – 60 % amosiet, afhankelijk van product/producent. Mengsels van amosiet (0-35%) en chrysotiel (5-25%) zijn tevens mogelijk, afhankelijk van product/producent.

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestkarton	Lichtgrijs, kartonachtig	<ul style="list-style-type: none"> thermische en elektrische isolatie en brandbescherming. golfkarton voor leidingisolatie dakbedekkingvilt en dampschermen. asbestpapier onder PVC vloerbedekking afdichting of afdichtstrips op vuurbestendige lichtgewicht tussenmuren, plafond(panelen), vloer, voegen tussen verschillende elementen, eindstrip van wandpanelen in lichtarmaturen onderste coating van vensterbanken boven een radiator 	<ul style="list-style-type: none"> Van 1900 tot 1965 werd veelal crocidoliet verwerkt in kartonpanelen. Later alleen chrysotiel. Het gehalte kan variëren tot 100 % (afhankelijk van product of producent).
Asbestschuim		<ul style="list-style-type: none"> dichting van voegen afdichting van branddeuren en vuurbestendige producten 	<ul style="list-style-type: none"> Meestal 50 % chrysotiel, afhankelijk van product/producent.
Spuitasbest	Asbestvezels vermengd met minerale wol als cementbinder en coating. Grijs (of blauwe) vezelmasse	<ul style="list-style-type: none"> Contourbedekkende brand- en condensatiebescherming van staalconstructies Thermische en/of akoestische isolatie van theater- of muziekzalen, kerken, garages, en industriële lokalen (bijv. stoomturbines) Afdichten van muuropeningen met brandbestendige kabel-, leiding- of pijpdoorgangen Omkastings van ventilatiekanalen 	<ul style="list-style-type: none"> Meestal 40 - 85 % amosiet (afhankelijk van product of producent) Mengsels van 20 % amosiet met minerale wol zijn ook mogelijk. Soms chrysotiel (40 – 70 %, afhankelijk van product of producent), ook mengsels tot 30 % chrysotiel met minerale wol Ook andere mengsels mogelijk van 15 % chrysotiel met ofwel perliet of vermiculiet, en kalk Soms 40 - 85 % crocidoliet (afhankelijk van product of producent)

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Gespoten decoratieve of textuur coatings	Textuurlaag van muren plafonds om oneffenheden		<ul style="list-style-type: none"> Tot 5 % chrysotiel. Sommige bestanddelen kunnen ook tremoliet bevatten.
Voegsel voor gipsplaten			<ul style="list-style-type: none"> Tot 5 % chrysotiel. Sommige bestanddelen kunnen ook kleine hoeveelheden tremoliet bevatten.
Cement- of pleister of –voeg lagen met asbestvezels		<ul style="list-style-type: none"> Cementeren van geprefabriceerde betononderdelen Afdichting van voegen Pijpdoorgangen in muren en plafonds Deuromkasting van branddeuren Coating van onderwaterbouwelementen (geluidswerende) coating bij carrosseriewerken coating op onderste deel van gevels/muren 	<ul style="list-style-type: none"> tot 20 % chrysotiel, afhankelijk van het product/producent
Vinylzeil met asbesthoudende onderlaag (bijv. Novilon)	flexibele vinylvloer met een grijze karton- of viltachtige onderlaag	<ul style="list-style-type: none"> als versteviging in flexibele stroken vloerbekleding rotbestendige onderlaag van vinylvloerbedekking 	<ul style="list-style-type: none"> Chrysotiel met variabel gehalte naargelang de toepassing of product/producent: typisch 30 – 50 % chrysotiel in de onderlaag, ook wel 10 – 20 %, 80 – 100 % chrysotiel.
Bitumen, asfalt	Zwart teerachtig materiaal		<ul style="list-style-type: none"> Meestal 2 – 5 0% of 5 – 10 % chrysotiel Tot 35 % chrysotiel in asfalt
Rubberen asbestdichtingen		<ul style="list-style-type: none"> pakking voor pijpflenzen 	<ul style="list-style-type: none"> 50 – 90 % chrysotiel
Asbesthoudende wrijvingsproducten		<ul style="list-style-type: none"> Bekleding van remmen en koppelingen 	<ul style="list-style-type: none"> 10 – 70 % chrysotiel
Zuurbestendige containers		<ul style="list-style-type: none"> behuizing loodbatterijen drum voor zuren 	<ul style="list-style-type: none"> 10 – 50 % crocidoliet
Filtermedia		<ul style="list-style-type: none"> luchtfILTER vloeistoffilter steriele en aseptische filters diafragma voor chlooralkali elektrolyse 	<ul style="list-style-type: none"> 95 % chrysotiel soms ook amosiet

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Talk		<ul style="list-style-type: none">– smeermiddel vor elektische bekabeling of rubberproducten– smeermiddel in de– kleermakerskrijt– papierindustire– medicijnen, cosmetica	chrysotiel en/of actinoliet/tremoliet

Staalname van hopen/partijen bodemmateriële

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Veiligheid	4
2.1	Algemeen	4
2.2	Voorzorgsmaatregelen bij aanwezigheid asbesthoudende of asbestverdachte materialen	4
3	Apparatuur en materiaal	5
4	Uitvoering van de staalname	7
4.1	Inschatten van de grootte van een partij, korrelgrootte	7
4.1.1	Partijgrootte	7
4.1.2	Korrelgrootte	7
4.2	Evaluatie van de partij	8
5	Staalnametechnieken voor partijen steekvaste bodemmateriële	10
5.1	Staalname met een bulldozer, wiellader	10
5.2	Staalname via boringen en oppervlaktemengstalen	12
5.2.1	Boringen	12
5.2.2	Oppervlaktemengstalen	14
5.3	Samenstellen van mengstalen en staalreductie	16
5.3.1	Reductie met een statische spleetverdeler	16
5.3.2	Manuele reductie met kwarteren	17
5.4	Staalname en staalvoorbehandeling asbest	17
5.5	Staalname vluchtige parameters (VOS)	18
5.6	Richtlijnen PFAS-staalnames	19
6	Staalnametechnieken voor partijen niet-steekvaste bodemmateriële	21
6.1	Staalname vanaf de perimeter van het laguneringsveld, -bekken	21
6.2	Samenstellen van mengstalen en staalreductie	22
6.3	Staalname vluchtige parameters (VOS)	22
6.4	Richtlijnen PFAS-staalnames	23
7	Bewaring en transport van stalen	23
8	Rapportage	23
8.1	Veldnotities van de staalnamewerkzaamheden	23
8.2	Rapportage van de staalname	23

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/1/A.8 van oktober 2020.

De procedure behandelt de staalnametechnieken die toegepast worden bij het bemonsteren van hopen/partijen steekvaste en niet-steekvaste bodemmaterialen aanwezig in opslag zoals in TOP's (tijdelijke opslagplaatsen), CGR's (centra voor grondreiniging) en CSV's (centra voor sedimentverwerking) en in het kader van bodemonderzoeken.

Het doel van de procedure is om een representatief staal te bekomen voor de bepaling van parameters in hopen/partijen steekvaste en niet-steekvaste bodemmaterialen. Het aantal te nemen stalen uit een partij bodemmaterialen en de keuze van de techniek is terug te vinden in de standaardprocedure 'Regeling voor gebruik van bodemmaterialen – Opmaak van een technisch verslag' en de Code van Goede Praktijk – Opslag, bewerking en/of reiniging van bodemmaterialen.

Onder de huidige wetgeving worden partijen met meer dan 75% niet-natuurlijke stenen niet beschouwd als bodem maar als afval. Zulke partijen vallen niet onder het toepassingsgebied van deze CMA.

Partijen met meer dan 25% en minder dan 75% niet-natuurlijke stenen worden beschouwd als gemengde afvalstroom. Voor het bepalen van totaalconcentraties in de bodem van zulke partijen of voor het toekennen van een milieuhygiënische code aan de bodemfractie van zulke partijen kan deze CMA toegepast worden. De nadruk ligt dan immers op het bepalen van de kwaliteit van de bodemfractie en niet op het bepalen van de kwaliteit van de puinfractie.

Deze procedure kan ook toegepast worden bij asbestverdachte partijen (bepaling van asbest), ter bepaling van de uitloogbaarheid (bij bouwkundig bodemgebruik of voor gebruik in vormvast product) of ter bepaling van de hoeveelheid stenen en bodemvreemde materialen in een partij bodemmaterialen. In dat geval mogen eventueel aanwezige stenen en grotere fragmenten bij de staalname **niet** gediscrimineerd worden. Bij de keuze van de gebruikte staalnametechniek en -materieel moet voor deze analyseparameters wel rekening gehouden worden met de grootte van aanwezige stenen en grotere fragmenten.

2 VEILIGHEID

2.1 ALGEMEEN

Iedereen moet er zich van bewust zijn dat de aanwezigheid van verontreinigende stoffen in de te bemonsteren bodem gezondheidsrisico's met zich kan meebrengen door mogelijke blootstelling (contact (huid, ogen), inademen en inslikken van stof of vezels). Bij gevaar aan persoonlijke blootstelling dienen de nodige persoonlijke beschermingsmiddelen (PBM's) voorzien te worden.

Alle staalnames dienen steeds te gebeuren in overeenstemming met de welzijns- en veiligheidswetgeving (waaronder ARAB, AREI, CODEX). De staalnemer moet vermijden om in onbekende situaties te bemonsteren. Hiermee worden situaties bedoeld waarbij de risico's niet kunnen worden beoordeeld of wanneer de risico's niet beheersbaar zijn door gebrek aan kennis of opleiding van de staalnemer, of door ontbreken van geschikte veiligheidsapparatuur. Er worden geen onnodige risico's genomen door op of over de partij/hoop te lopen, zeker in die gevallen waar de stabiliteit niet gegarandeerd kan worden.

2.2 VOORZORGSMAATREGELEN BIJ AANWEZIGHEID ASBESTHOUDENDE OF ASBESTVERDACHTE MATERIALEN

Indien het een asbestverdachte partij betreft of de staalnemer tijdens de staalname een ontegensprekelijk vermoeden heeft van de aanwezigheid van asbesthoudende en/of asbestverdachte materialen¹ in het veldmonster of in de betreffende partij, moet(en) de nodige veiligheidsmaatregelen en persoonlijke beschermingsmiddelen genomen worden om de staalnemers én de omgeving te beschermen tijdens de staalname (o.a. zeven en staalreductie).

Bij de staalname van asbestverdachte partijen wordt stofvorming zo veel mogelijk vermeden (eventueel wordt de partij voorafgaand aan de staalname bevochtigd). Tijdens de staalname, zeven en staalreductie onder veldomstandigheden, moet er absoluut op gelet worden dat asbestverdachte materialen door deze handelingen niet (verder) kunnen degraderen (i.e. breken, verpulveren, ...), waardoor de blootstelling van (vrije) asbestvezels aan de omgeving verhoogd wordt.

Bij aanwezigheid of vermoeden van asbest moeten **alle** stalen voor analyse - ook deze voor andere chemische parameters - gelabeld worden met een waarschuwingsticker voor asbest. Het analyselaboratorium zal, bij ontvangst van deze asbestverdachte en/of -houdende stalen, gepaste maatregelen treffen, bijv. het toepassen van een alternatieve veilige staalvoorbehandelings-procedure (bijv. na verwijdering van asbestverdachte delen), uitbesteding aan een laboratorium dat beter uitgerust is om een veilige staalvoorbehandelingsmethode uit te voeren,....

¹ Aanwezigheid van fragmenten of bodemvreemde materialen met een verhoogde of reëel risico op verontreiniging met asbestverdachte en/of -houdende materialen, zoals gerecycleerde granulaten van beton en/of metselwerk en/of mengpuin worden automatisch gelabeld met een waarschuwingsticker voor asbest

Indien de stalen ook niet-hechtgebonden asbesthoudende en/of asbestverdachte materialen bevatten (bijv. restanten asbesthoudend isolatiemateriaal, asbestkoord, losse (fijne) vezels), wordt er eerst contact opgenomen met het analyselaboratorium om te overleggen welke van de chemische analyseparameters eventueel wel/niet geanalyseerd kunnen worden.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

Een selectie van **veel gebruikte apparatuur** wordt hieronder gegeven. Uitgezonderd een wiellader, moeten minimaal volgende hulpmiddelen aanwezig zijn om de staalname en eventuele staalreductie beschreven in deze procedure te kunnen toepassen:

- 3.1. Schep met opening 2 à 3 keer groter dan de korrelgrootte van het bodemmateriaal waarvan men de kwaliteit wenst te bepalen.

*Opgelet: In het geval van asbestverdachte partijen, ter bepaling van de uitloogbaarheid of ter bepaling van de hoeveelheid stenen en bodemvreemde materialen in een partij mogen de grotere fragmenten in het bodemmateriaal (D_{95} , zie § 4.1.2) **niet** gediscrimineerd worden. In deze situaties moet de opening van de schep aangepast worden aan de grootte van aanwezige stenen en/of bodemvreemde materialen (bv. asbestverdachte fragmenten).*

De hieronder gegeven maten zijn minimaal; wanneer meer staal nodig is mag steeds een grotere schep gebruikt worden.

Tabel 1

D_{95} stenen	Minimaal schepvolume	Minimale schepopening
< 4 mm (geen stenen of staalname bodemmateriaal)	100 ml	nvt
≥ 4 mm en < 2cm	500 ml	4 à 6 cm
≥ 2 cm en < 5cm	2000 ml	10 à 15 cm

- 3.2. Grondboren (gutsboor, Edelmanboor, ...) met diameter 2 à 3 keer groter dan de maximale korrel grootte van het bodemmateriaal waarvan men de kwaliteit wenst te bepalen; inclusief verlengstukken.

*Opgelet: Bij asbestverdachte partijen of bij staalname ter bepaling van de uitloogbaarheid of ter bepaling van de hoeveelheid stenen en bodemvreemde materialen mogen de grotere fragmenten (D_{95} , zie § 4.1.2) **niet** gediscrimineerd worden bij de staalname. In deze situaties moet de diameter van de grondboor aangepast worden aan de grootte van aanwezige stenen en/of bodemvreemde materialen (bv. asbestverdachte fragmenten)*

- 3.3. Wiellader, bulldozer, graafmachine met laadschop, kraan, longreach,... met bevoegde bestuurder (*optioneel, indien ter beschikking op terrein, bij gebruik staalnametechniek m.b.v. wiellader § 5.1*);

- 3.4. Benodigdheden voor uitvoeren van staalreductie : spleetverdeler of grondzeil om te kwarteren, schoppen, hark, ...
- 3.5. (Mobiele) balans of weeghaak, met nauwkeurigheid beter dan 0.5% (facultatief);
- 3.6. Meetlat, met aflezing op 1 mm (facultatief);
- 3.7. Staalrecipiënten: in functie van de gevraagde parameterpakketten worden de (zuivere) recipiënten geselecteerd conform CMA/1/B. Daarin worden de staalhoeveelheden en conservering toegelicht. In geval van twijfel vraagt de bodemsaneringsdeskundige advies hieromtrent bij het door de OVAM erkend laboratorium waar de analyses zullen worden uitgevoerd.
- 3.8. PBM's i.f.v. het onderzoek (zie ook §2).

Voor bepaling van vluchtige parameters (VOS, § 5.5):

- 3.9. Benodigdheden voor het nemen van een puntstaal, zie instructies §7.6 van CMA/1/A.1 (bijv. rvs steekbussen dia 35 mm en sluitstukken met rvs inlage, kleine boorset met rvs boorrings 28 mm en afsluitkappen,...).
- Het gebruik van steekbussen met de Folie Sampler is niet toegestaan voor staalnames in het kader van de analyse op vluchtige stoffen;*

Voor bepaling van het asbestgehalte in partijen (§ 5.4):

- 3.10. Zeef(toestel) met maaswijdte 20 mm of hark met tanden van 10 tot max. 20 mm;
- 3.11. (Mobiele) balans of weeghaak, met nauwkeurigheid beter dan 0.5%;
- 3.12. Sproei- of vernevelaar (indien stofvorming tijdens het onderzoek optreedt);
- 3.13. Waarschuingsstickers "asbest";
- 3.14. PBM's: mond- of halfgelaatmasker met FP3-stoffilter, wegwerpovertrek en afspoelbare laarzen of wegwerpbare schoenovertrekken;
- 3.15. Staalrecipiënten asbest: voor het labomonster 10 liter emmers met deksel; voor het verpakken van de asbestverdachte fragmenten bij de visuele inspectie van de grove fractie/verzamelmonster hersluitbare recipiënten/zakken. Deze dienen steeds voorzien te worden van waarschuingssticker "asbest";

Voor staalname van niet-steekvaste bodemmaterialen (§6):

- 3.16. Zuigerboor of multisampler met boorlichaam min. 1 m en verlengstangen indien nodig.
Andere apparatuur (bijv. veenboor, Beekersampler) kan toegepast worden, op voorwaarde dat deze toepasbaar is volgens CMA/1/A.4 (Tabel 1) en toegepast met verlengstangen, indien nodig;
- 3.17. Benodigdheden voor uitvoeren van staalreductie, indien nodig (facultatief): betonmixer met aandrijving/stroomgroep, homogenisatievat met voldoende inhoud.

4 UITVOERING VAN DE STAALNAME

Het nemen van bodemstalen en de selectie van stalen voor analyse is essentieel in het kader van milieuhygiënisch onderzoek. Aangezien slechts een beperkte staalhoeveelheid wordt gebruikt voor de analyse, moeten de te analyseren stalen voldoende representatief zijn voor de te bemonsteren partij. Hieronder worden een aantal regels beschreven die bij de staalname in acht genomen moeten te worden.

4.1 INSCHATTEN VAN DE GROOTTE VAN EEN PARTIJ, KORRELGROOTTE

4.1.1 PARTIJGROOTTE

De grootte van een partij aanwezig op een TOP, CGR of CSV is meestal gekend. Voor de omrekening van het tonnage van een partij naar het volume wordt een omrekeningsfactor van 1,6 gebruikt voor steekvaste bodemmaterialen en een omrekeningsfactor van 1,4 voor niet-steekvaste bodemmaterialen. Afwijkende omrekeningsfactoren zijn mogelijk mits motivatie, maar dan wordt dezelfde conversiefactor bij aanvoer en afvoer gehanteerd.

Indien de grootte van de partij niet gekend is, kan het volume geschat worden vanuit de lengte, breedte van het grondoppervlak en de hoogte van de partij. Bij een (perfecte) kegel- of piramidevormige (puntige) partij wordt het volume gegeven door $(L \times B \times H)/3$; bij een eerder afgeplatte, trapeziumvormige, partij door $(L \times B \times H)/2$. Lengte, breedte en hoogte kunnen ofwel geschat worden (afstappen, afmetingen van opslagvakken tellen, ...) of gemeten (meetwiel, laser,...)

4.1.2 KORRELGROOTTE

Met D_{95} , een maat voor de grootte van de deeltjes aanwezig in de partij, wordt die diameter bedoeld waaronder 95% van de aanwezige deeltjes vallen. Anders: een zeef met maaswijdte D_{95} zou slechts vijf percent van de deeltjes tegenhouden. Voor partijen met bodemmaterialen is dit meestal de grootte van stenen en bodemvreemde materialen en fragmenten aanwezig in het bodemmateriaal. Deze grootheid wordt ter plaatse geschat (§ 4.1.2.1) of indien dit niet mogelijk is via een veldbepaling begroot (§ 4.1.2.2). Bij navraag naar het productieproces of productomschrijving bij de fabrikant kan deze schatting vaak zo al ingevuld worden (bijv. bij een zeefafscheiding kan de zeefmaat als schatting voor D_{95} gebruikt worden).

4.1.2.1 SCHATTING

De veldwerker schat de korrelgrootte ter plaatse in. Neem hiervoor, op minstens 50 cm hoogte en na verwijderen van het lokale oppervlakkige materiaal aan de buitenkant van de partij, met 2 handen of een schep van 2 liter, een volle greep uit de partij. Zorg ervoor dat lokaal *a/* het bulkmateriaal opgeschept wordt, inclusief mogelijke grote fragmenten. Schat (visueel en/of verifieer met meetlat of zeef) de gemiddelde grootte van de *grootste* delen in het bodemmateriaal van de greep (d.i. inclusief eventueel aanwezige stenen en/of bodemvreemde materialen). Herhaal nog eens, ter

verificatie, op een andere locatie in de (deel)partij. Deze waarde is de D95 van het te bemonsteren bodemmateriaal².

4.1.2.2 VELDBEPALING

Indien een visuele schatting moeilijk is, dan kan het relatief percentage van stenen, bodemvreemde materialen³ en storende stoffen in de te bemonsteren partij (of deelpartij ingeval meerdere mengstalen genomen moeten worden) bepaald worden via een snelle screening. Dit kan helpen bij de te nemen keuzes bij de staalname.

De snelle screening gebeurt ter plaatse als volgt:

- Graaf gaten op manshoogte ($\pm 1,5$ m) tot op een diepte van 50 cm (kan gecombineerd worden met punt 4), de samenstelling van de buitenste laag zal immers dikwijls verschillen van de bulk, en neem 6 liter staal uit ieder gat en combineer dit tot een enkel staal. Gebruik hiervoor een schep van 2 liter.
- Het aantal gaten is afhankelijk van de grootte van de partij. Er worden minstens 2 gaten per partij gegraven; indien er meerder mengstalen moeten worden genomen, minstens 1 gat per deelpartij.
- Weeg het verzamelde materiaal uit de gaten met behulp van een weeghaak.
- Haal stenen en bodemvreemde materialen uit het verzamelde materiaal door sorteren of zeven (met de nodige aandacht voor asbestverdachte fragmenten).
- Weeg met behulp van een weeghaak.
- Schat (visueel en/of verifieer met meetlat of zeef) de gemiddelde grootte van de *grootste* stenen en/of bodemvreemde materialen. Deze waarde is de D95 van het te bemonsteren bodemmateriaal.

4.2 EVALUATIE VAN DE PARTIJ

Volgende stappen worden doorlopen per hoop/partij:

1. Bepaal en documenteer de grootte van de te bemonsteren partij, hetzij via gekende informatie (tonnage), hetzij via schatting van het volume (§ 4.1.1).
2. Bepaal en evalueer de bereikbaarheid en betreedbaarheid van de partij. Documenteer eventuele restricties indien deze de staalname kunnen beïnvloeden.
3. Indien meerdere (meng)stalen moeten worden genomen uit de hoop/partij, dan wordt de te bemonsteren partij *virtueel* opgedeeld in deelpartijen of zones op basis van het aantal te nemen

² In de greep wordt naar de grootste delen gekeken; door de opbouw van een voorraadhoop bevinden de 5% grootste delen van de partij zich vaak aan de voet van de partij en aan het buitenoppervlak. Het inschatten van de delen aan de voet van de partij geeft echter vaak een overschatting van de D95.

³ De bepaling van stenen en bodemvreemde materialen conform CMA/2/II/A.11.

(meng)stalen per techniek⁴. Documenteer de *virtuele* indeling. Uit één *virtuele* deelpartij/zone wordt telkens één mengstaal genomen.

4. Schat bij visuele vaststelling de korrelgrootte D_{95} van het bodemmateriaal (§ 4.1.2):
 - bij het bepalen van totaalconcentraties in bodem voor parameters zoals zware metalen en metalloïden, PAK's (16), minerale olie en ev. PCB's of voor het toekennen van een milieuhygiënische code aan de bodemfractie van een partij wordt de D_{95} bepaald voor het bodemmateriaal **zonder** stenen en grotere fragmenten;
 - bij asbestverdachte partijen, ter bepaling van de uitloogbaarheid of ter bepaling van de hoeveelheid stenen en bodemvreemde materialen in de partij wordt de D_{95} bepaald voor het bodemmateriaal **inclusief** stenen en grotere fragmenten.
5. Voer de staalname van de (virtuele deel)partij uit volgens de gekozen techniek(en) (voor steekvaste (§ 5) of voor niet-steekvaste (§ 6) bodemmateriële).

Het verzamelde materiaal van een toegepaste staalnametechniek uit één (virtuele deel)partij/zone vormt het 'veldmonster' van deze (virtuele deel)partij/zone.

LET OP: het veldmonster van steekvaste materialen voor de bepaling van het asbestgehalte van de (virtuele deel)partij moet minstens 100 liter bedragen (§ 5.4). Desgevallend moet het aantal grepen/boringen en/of de grootte van de greep/schep (3.1) verhoogd worden, om tot de benodigde 100 liter te komen.
6. Bepaal aan de hand van de gewenste analyseparameters de benodigde hoeveelheid laboratoriumstaal en nodige recipiënten voor elk staal.
7. Vergelijk de hoeveelheid van het veldmonster met de minimale eisen (hoeveelheden) om het staal aan te leveren aan het laboratorium rekening houdend met de gevraagde parameterpakket(ten) en nodige recipiënten (§ 3.7).
 - Voer, indien nodig, een staalreductie uit van het veldmonster conform § 5 (steekvaste) of § 6 (niet-steekvaste).
 - Voer, in geval er onvoldoende veldmonster werd verzameld i.f.v. de gevraagde analyses, extra grepen subpartij/boringen/oppervlaktestalen uit maar zorg ervoor dat de extra grepen/boringen/oppervlaktestalen evenredig verdeeld zijn over de (sub-/deel)partij(en) of zones.
 - Voer, in geval het gehalte asbest van de (virtuele deel)partij moet bepaald worden, 'ter plaatse' een voorbehandeling uit op het veldmonster van minimaal 100 liter conform § 5.4.
8. Voer, indien nodig, een staalname uit voor de bepaling van vluchtige parameters (VOS, § 5.5).
9. Etiketteer de gebruikte recipiënten en plaats de stalen op een gekoelde plaats indien nodig (§ 7).
10. Reinig het materieel alvorens een staalname van een nieuwe partij uit te voeren om cross-contaminatie te vermijden.
11. Noteer alle relevante gegevens en afwijkingen op het staalnameformulier (§ 8).

⁴ Aantallen volgens de Standaardprocedure 'Regeling voor gebruik van bodemmateriële – Opmaak van een technisch verslag' of de Code van Goede Praktijk – Opslag, bewerking en/of reiniging van bodemmateriële

5 STAALNAME TECHNIEKEN VOOR PARTIJEN STEEKVASTE BODEMMATERIËLEN

In onderstaande paragrafen worden de drie technieken toegelicht voor het nemen van representatieve mengstalen uit partijen/voorraadhopē.

Het aantal te nemen mengstalen en de keuze van de techniek voor het nemen van mengstalen wordt toegelicht in de Standaardprocedure 'Regeling voor gebruik van bodemmateriële – Opmaak van een technisch verslag' en in de Code van Goede Praktijk – Opslag, bewerking en/of reiniging van bodemmateriële.

Indien meerdere (meng)stalen moeten genomen worden uit de hoop/partij, wordt de te bemonsteren partij virtueel opgedeeld op basis van het aantal te nemen (meng)stalen per techniek. Uit één virtuele deelpartij wordt telkens één mengstaal genomen.

5.1 STAALNAME MET EEN BULLDOZER, WIELLADER

Het gebruik van een wiellader, graafmachine, bulldozer, met laadschop maakt het mogelijk om uit grote bulkpartijen kleinere *subpartijen* af te scheiden. Deze subpartijen zijn, zeker met manuele staalname technieken, veel gemakkelijker toegankelijk en te bemonsteren dan de grote partij. Als voorwaarde wordt gesteld, dat steeds zowel materiaal aan het oppervlak als in de kern van de partij wordt genomen met de wiellader. Iedere subpartij wordt vervolgens manueel bemonsterd.

Kies een andere techniek als blijkt dat:

- het gebruik van de wiellader hinderlijke stofvorming veroorzaakt (of neem extra maatregelen om stofvorming te voorkomen);
- de partij grote hoeveelheden niet-hechtgebonden asbest bevat;
- de verhouding van het volume van de partij versus de inhoud van de laadschop minder dan 10/1 bedraagt (i.e. dat de partij te verplaatsen is met maximaal 10 laadschoppen).

In Tabel 2 wordt het (minimale) aantal subpartijen in functie van de partijgrootte gegeven. Het staat de staalname steeds vrij om het aantal subpartijen te verhogen. Het verminderen van het aantal moet steeds gemotiveerd worden op het staalnameformulier.

Tabel 2

Partijgrootte		Min. aantal sub-partijen
< 250 m ³	< 400 ton	2
≥ 250 m ³	≥ 400 ton	4

Werkwijze:

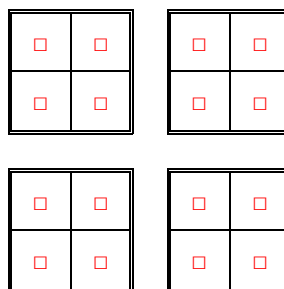
- Vraag assistentie van een wiellader, bulldozer, kraan met bestuurder (3.3) en geef de bestuurder duidelijke instructies i.v.m. de uit te voeren handelingen.
- Neem met een wiellader met laadschop, bulldozer, kraan,... op verschillende (zie aantal in Tabel 2) plaatsen één (of meerdere) laadschoppen uit de afgebakende (virtuele deel)partij. Het materiaal van één plaats vormt één subpartij.

De grootte van een subpartij is afhankelijk van de grootte van de gebruikte laadschop, maar moet minstens 1 m³ bedragen. Indien een kleinere graafmachine (met laadschop <1 m³) wordt gebruikt, worden per subpartij meerdere laadschoppen genomen (zodat de subpartijen elk minimaal 1 m³ bedragen).

Zorg ervoor dat de plaatsen (zie Tabel 2) waar een subpartij wordt genomen ruimtelijk gespreid zijn over (het bereikbare deel van) de (virtuele deel)partij, en dat er evenveel laadschoppen uit de bulk (kern van de partij), als aan het oppervlak van de partij ontnomen worden.

Duid mogelijke onbereikbare plaatsen voor deze staalname aan op een schets of foto.

- Laat het materiaal van één subpartij op een 'schone' ondergrond storten, zodanig dat het bemonsterde materiaal niet vermengd of verontreinigd kan worden met/door de ondergrond. Laat vervolgens de subpartij met de laadschop uitspreiden in een dunne laag van max. 40 cm. Herhaal voor de andere subpartij(en); let erop dat elke subpartij apart gelegd wordt.
- Neem vervolgens met een schep (3.1) minimaal 4 grepen uit iedere subpartij. Indien nodig, mag dit aantal verhoogd worden, op voorwaarde dat uit elke subpartij een gelijk aantal grepen wordt genomen.
De grepen worden gelijkmatig ruimtelijk verspreid over het bovenoppervlak van de subpartij, volgens een systematisch staalnamepatroon (Figuur 1) en worden, zoveel mogelijk, doorheen de (halve) dikte van de subpartij genomen (minimaal 20 cm).
- Afhankelijk van het aantal subpartijen (Tabel 2), worden zo minimaal 8 grepen genomen. In geval meerdere mengstalen genomen moeten worden, wordt elk veldmonster van éénzelfde partij steeds samengesteld uit een gelijk aantal grepen.
- Deze grepen worden samengevoegd tot één veldmonster (mengstaal).
Voer indien nodig een staalreductie uit van het veldmonster conform § 0.
- Bij het nemen van een staal voor bepaling van het asbestgehalte in de (virtuele deel)partij bedraagt het volume van het veldmonster minimaal 100 liter (§ 5.4). Desgevallend moet het aantal grepen per subpartij en/of de grootte van de greep/schep (3.1) verhoogd worden.



Figuur 1: Systematisch staalnamepatroon voor 4 subpartijen

5.2 STAALNAME VIA BORINGEN EN OPPERVLAKTEMENGSTALEN

In de meeste gevallen is een combinatie nodig van staalname via boringen (§ 5.2.1) en staalname via manuele grepen langs het oppervlak (§ 5.2.2).

5.2.1 BORINGEN

Indien meerdere mengstalen moeten genomen worden uit de hoop/partij, wordt de te bemonsteren partij *virtueel* opgedeeld in deelpartijen op basis van het aantal te nemen stalen. Uit één virtuele deelpartij wordt telkens één mengstaal genomen.

Bij voorkeur worden met de (grond)boor mengstalen samengesteld via volledig doorboren. Staalname via ondiepe boringen is ook toegestaan, bijvoorbeeld wanneer het een (langwerpige) partij betreft met beperkte hoogte (< 2 m) die langs alle kanten bereikbaar is of indien het middelpunt van de partij of 50 % van de diepte niet bereikt kan worden via volledig doorboren. Beide technieken worden hieronder toegelicht.

5.2.1.1 VOLLEDIG DOORBOREN

De partij wordt volledig doorboord met een (grond)boor (§ 3.2). Deze boringen mogen, naar keuze, horizontaal, verticaal of een combinatie horizontaal/verticaal uitgevoerd worden.

Werkwijze:

- **Verticale boringen** worden loodrecht op het grondoppervlak neerwaarts genomen, tot op de bodem. Bij voorkeur gaat één boring door het hoogste punt van de (virtuele deel)partij.
Opmerking: Verticale boringen impliceren het betreden/beklimmen van een partij, iets dat omwille van veiligheidsredenen niet altijd mogelijk is (niet-stabiele partijen/voorraadhopen, zachte pakking van de, aanwezigheid scherpe materialen).
- **Horizontale boringen** gaan door het middelpunt van de (virtuele deel)partij. Indien mogelijk worden ze loodrecht op elkaar uitgevoerd. De hoogte van uitvoering situeert zich tussen ca. 30 % en 70 % van de partijhoogte. Er wordt steeds gezorgd dat de onderste 30 cm van de partij/voorraadhoop niet doorboord wordt (invloed van segregatie - grote fragmenten aan de voet van de partij - te groot).
- De **combinatie** van horizontale en verticale boringen is toegelaten. In dat geval moeten de bovenstaande randvoorwaarden gerespecteerd worden en moeten de boringen elkaar kruisen in (ongeveer) het middelpunt van de (virtuele deel)partij.
- De boor of buis (3.2) wordt volgens de gekozen richting in het materiaal geduwd of gedraaid. Als het apparaat volledig gevuld is, wordt het uit de partij gehaald. Deze handeling wordt herhaald (indien nodig door aanbrengen van verlengstukken) totdat de partij volledig doorboord is (horizontale boring) of het grondoppervlak bereikt is (verticale boring). Al het opgeboorde materiaal van de boring(en) van één (virtuele deel)partij wordt verzameld, en vormt het veldmonster.
- Indien het middelpunt van de (virtuele deel)partij of 50 % van de diepte niet kon bereikt worden, kan deze methode niet gebruikt worden en moet overgeschakeld worden naar een andere

techniek (ondiepe boringen of wiellader). Het reeds uitgeboorde materiaal mag dan niet gebruikt worden als staal. Noteer dit wel op het staalnameformulier.

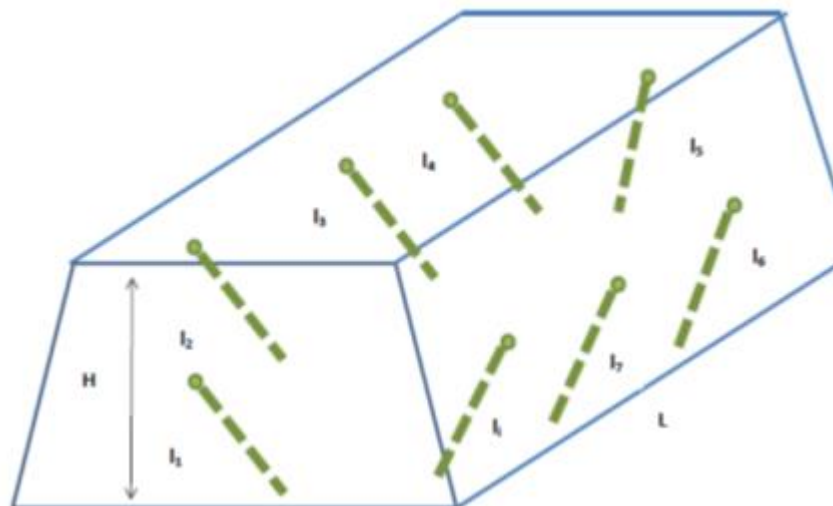
- Voer indien nodig een staalreductie uit van het veldmonster conform § 0.
- Bij het nemen van een staal voor asbestanalyse bedraagt het volume van het veldmonster minimaal 100 liter (§ 5.4). Desgevallend moet het aantal boringen en/of de boordiameter (3.2) verhoogd worden.

5.2.1.2 ONDIEPE BORINGEN

Met de (grond)boor (3.2) worden ondiepe boringen van min. 1 meter gespreid over de (virtuele deel)partij genomen.

Werkwijze:

- Kies een boor (3.2) die geschikt is voor het (schuin) neerwaarts of schuin doorboren van de te bemonsteren (virtuele deel)partij. Gebruik, desgevallend, (een) verlengstuk(ken).
- De totale lengte van de boringen wordt bepaald volgens de afmetingen van de te bemonsteren partij (Figuur 2):
Totale lengte van de boringen = 1.5 x de langste zijde (lengte, breedte of hoogte) van de (virtuele deel)partij.
- Deze boorlengte wordt verdeeld over meerdere staalnamepunten (boorgaten) die ruimtelijk gespreid worden langs het oppervlak van de partij, waarbij telkens een boring wordt uitgevoerd (Figuur 2).
- Als minimale lengte van een boring wordt 1 meter aangehouden, maar indien mogelijk, wordt vanop menshoogte (ca. 1.5 m of hoger, tot 2.5 m, indien de voet van de partij veilig betreden kan worden) tot aan de bodem geboord.
- Bereken het aantal staalnamepunten (= totale boorlengte / lengte boring); voer eventueel een proefboring uit om de mogelijkheden uit te testen.
- Breng verlengstukken aan zodat de volledige diepte of diameter van de partij bereikt kan worden.
- Deze boringen mogen ook schuin geplaatst worden i.p.v. loodrecht verticaal en/of horizontaal.
- Voer de boringen uit op alle gekozen staalnamepunten en verzamel al het uitgeboorde materiaal (= veldmonster). Zorg hierbij voor een gelijkmatige ruimtelijke spreiding van de staalnamepunten langs de omtrek van de partij. Zie voorbeeld Figuur 2.
- Voer indien nodig een staalreductie uit van het veldmonster conform § 0.
- Bij het nemen van een staal voor asbestanalyse bedraagt het volume van het veldmonster minimaal 100 liter (§ 5.4). Desgevallend moet het aantal staalnamepunten en/of de boordiameter (3.2) verhoogd worden.



Figuur 2: Verdeling van ondiepe boringen langs de omtrek van één (virtuele deel)partij:
 $l_1 + l_2 + l_3 + l_4 + l_5 + l_6 + l_7 + l_8 \geq 1.5 \times \text{langste zijde (L of B of H)}$

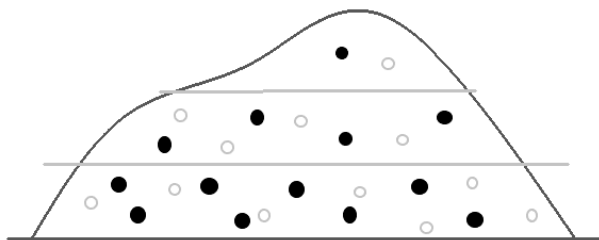
5.2.2 OPPERVLAKTEMENGSTALEN

Met een schep (3.1) of grondboor (3.2) worden manueel (ondiepe) grepen aan het oppervlak van de partij genomen.

Indien meerdere oppervlaktemengstalen moeten genomen worden uit de hoop/partij, wordt de te bemonsteren partij virtueel opgedeeld in deelpartijen op basis van het aantal te nemen stalen. Uit één virtuele deelpartij wordt telkens één oppervlaktemengstaal genomen.

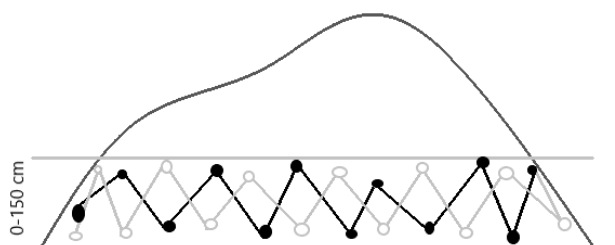
Werkwijze:

- Elk mengstaal wordt samengesteld uit 25 grepen.
- De grepen worden genomen met een schep (§ 3.1) die aangepast is aan de korrelgrootte van het materiaal, hier de grootte van eventueel aanwezige stenen, zodat er geen discriminatie kan optreden. De locaties van de grepen worden gelijkmatig ruimtelijk verspreid over het oppervlak van de (virtuele deel)partij. In de gevallen waarbij de volledige partij toegankelijk is, rekening houdend met de geldende veiligheidsvoorschriften, wordt een kegel- of piramidevormige partij bemonsterd in 3 lagen volgens volgende verhoudingen: 15/25 grepen in de onderste laag, 8/25 grepen in de middelste laag en 2/25 grepen van de bovenste laag (Figuur 3).



Figuur 3: Verdeling van grepen in 3 lagen

- In de gevallen waar de omstandigheden het niet toelaten om het bovenste deel van de partij te betreden (veiligheid), worden de **te nemen grepen gespreid over het bereikbare partijoppervlak, meestal tussen 0 en 150 cm hoogte** (Figuur 4). De bereikbare staalnamehoogte moet in dit geval aangeduid worden in het staalnameformulier.



Figuur 4: Zigzag-verdeling van grepen in een partij

- De grepen worden nooit direct aan het oppervlak van de partij (buitenkant) geschept. Het materiaal aan de buitenkant kan verschillend zijn van de bulk door invloed van vocht, zonlicht, lucht, en is meestal niet representatief voor de partij. Voor het nemen van een greep dient steeds eerst de oppervlaktelaag (ong. 25 cm) weg geschept of geboord te worden, zodat het onderliggende materiaal bereikbaar is.
Verwijder bij het nemen van een greep met een schep (3.1) steeds het overtollige materiaal dat bovenop het staalnamematerieel ligt (bv. afstrijken met spatel), zodat alle grepen even groot genomen worden.
- De 25 grepen worden samengevoegd tot één veldmonster (oppervlaktemengstaal).
Voer indien nodig een staalreductie uit van het veldmonster conform § 0.
- Bij het nemen van een staal voor asbestanalyse bedraagt het volume van het veldmonster minimaal 100 liter (§ 5.4). Desgevallend moet het aantal staalnamepunten en/of de grootte van schep/boordiameter (3.2) verhoogd worden.

5.3 SAMENSTELLEN VAN MENGSTALEN EN STAALREDUCTIE

In de meeste gevallen zal de hoeveelheid materiaal na staalname (veldmonster) groter zijn dan het benodigde laboratoriumstaal en moet een staalreductie worden uitgevoerd. Deze stap moet met de nodige zorg worden uitgevoerd, slecht homogeniseren van het veldstaal voorafgaand aan het nemen van het laboratoriumstaal kan de inspanningen teniet doen om een representatief staal uit de partij te nemen. Om ervoor te zorgen dat verder geen contaminatie van het veldmonster optreedt, moet de staalreductie steeds op een reine ondergrond uitgevoerd worden.

5.3.1 REDUCTIE MET EEN STATISCHE SPLEETVERDELER

Een statische spleetverdeler bestaat uit een opstelling waarin onderaan een aantal verdelingen zijn aangebracht die afwisselend een uitloop naar een tegenovergestelde richting hebben ("spleten"). Het toestel heeft meestal 6 tot 12 spleten met een vaste breedte. De breedte van de spleten is belangrijk in geval er stenen aanwezig zijn in het materiaal, in dat geval moet de spleetbreedte minstens 2 à 3 maal groter zijn dan de D_{95} van de aanwezige stenen om geen discriminatie te veroorzaken.

De spleetverdeler kan enkel gebruikt worden voor relatief droge en niet klei-achtige bodem die vrij door de spleten valt. Een statische spleetverdeler is toepasbaar voor diverse hoeveelheden veldmonster, op voorwaarde dat een apparaat met aangepaste opvangrecipiënten en spleten wordt gebruikt.

Werkwijze met de spleetverdeler:

- Controleer of de spleetbreedte van de verdeler minstens een factor 2 à 3 groter is dan de maximale korrelgrootte (D_{95}) van de te analyseren fractie.
- De volledige hoeveelheid materiaal (veldmonster, mengstaal) wordt gelijkmatig over de spleetverdeler gespreid, waardoor het materiaal via de spleten in 2 opvangrecipiënten valt en aldus verdeeld wordt over twee deelparties met gelijke grootte.
- Controleer na afloop of de spleten van de verdeler leeg zijn. Indien dit niet het geval is, kunnen restanten uit de spleten verwijderd worden door tegen de verdeler te tikken.
- Verwijder een van de twee delen en voer, indien nodig, de handeling terug uit op het overblijvende deel tot een voldoende reductie bereikt wordt.

Opmerking: indien een duplo staalname wordt uitgevoerd (staal en tegenstaal) dan wordt op het einde de bak aan ene zijde van de spleetverdeler gebruikt voor de aanmaak van het staal (1^e recipiënt) en de bak aan de andere zijde voor de aanmaak van het tegenstaal (2^e recipiënt).

5.3.2 MANUELE REDUCTIE MET KWARTEREN

Deze methode wordt uitgevoerd met een schep of schop.

Werkwijze met kwarteren:

- Homogeniseer het veldmonster eerst door het tot een conische hoop om te scheppen: schep met een schop of schep het materiaal aan de zijkant op en leg bovenop de hoop. Schep zo langs de volledige omtrek van de hoop totdat de volledige hoeveelheid minstens één maal omgeschept is.
- Plat de hoop af zodat het materiaal in een cirkelvormige laag gespreid ligt.
- Verdeel de cirkel met de schep in 4 gelijke kwarten (met een “kwarteerkruis” gaat dit zeer gemakkelijk).
- Verwijder de diagonaal tegenoverliggende kwarten. Zorg ervoor dat al het materiaal (ook het fijne) in deze twee segmenten verwijderd wordt.
- Voeg de twee overblijvende kwarten samen en voer de vorige handeling opnieuw uit, te beginnen met het maken van een conische hoop.
- Herhaal de reductie totdat net voldoende materiaal voor het laboratoriumstaal overblijft.
Opmerking: indien een duplo staalname wordt uitgevoerd (staal en tegenstaal) dan wordt op het einde op basis van 2 schuin tegenoverliggende kwarten het staal gemaakt (1^e recipiënt) en aan de hand van de overige 2 kwarten het tegenstaal (2^e recipiënt).

5.4 STAALNAME EN STAALVOORBEHANDELING ASBEST

Indien stalen genomen dienen te worden voor een asbestanalyse, wordt ~~steeds bij voorkeur~~ de bulldozer/wiellader-techniek (§ 5.1) toegepast bij D₉₅ groter dan 2 cm.

Enkel indien aangetoond kan worden dat deze methode niet toegepast kan worden (bv. wanneer de partij niet goed bereikbaar is met een wiellader of als handelingen met de wiellader kunnen leiden tot hinderlijke stofvorming), dan mag de asbestverdachte partij bemonsterd worden via het graven van gaten op (min.) 4 bereikbare locaties in de hoop en dit m.b.v. een schop of kleine graafmachine. Eerst wordt de oppervlaktelaag (ong. 25 cm) weg geschept, zodat het onderliggende materiaal bereikbaar is. Vervolgens blijven graven/scheppen totdat een hoeveelheid van 25 l materiaal per gat (bij 4 gaten) uitgegraven wordt. Uit elk gat moet eenzelfde hoeveelheid onderliggend materiaal ontgraven worden. Het uitgegraven materiaal uit de verschillende gaten moet een veldmonster van 100 liter vormen.

Daarnaast dienen bijkomende richtlijnen gevolgd te worden met betrekking tot de veiligheid (§ 2.2) en tot de grootte van het veldmonster en de voorbehandeling.

M.b.t. het samenstellen van een representatief staal voor asbestanalyse, dient steeds een veldmonster van 100 liter uit de partij genomen te worden. Het veldmonster wordt ‘ter plaatse’

opgedeeld in een grove en fijne fractie via zeven over 20 mm of via hark met tanden 20 mm. De gewichten van beide fracties worden genoteerd in het staalnameformulier.

Daar verontreinigingen met grotere fragmenten asbestverdacht materiaal meestal goed waarneembaar zijn met het blote oog, kan bij voldoende daglicht en zichtbaarheid 'ter plaatse' een visuele inspectie en bemonstering uitgevoerd worden. De veldwerkers dienen hiervoor over de benodigde opleiding⁵ en ervaring te beschikken.

Na zeven wordt de grove fractie (zeefrest > 20 mm) visueel geïnspecteerd op de aanwezigheid van asbestverdachte en vezelhoudende materialen. Alle asbestverdachte en vezelhoudende materialen worden verzameld en samengevoegd tot een verzamelmonster (S) en verpakt in hersluitbare recipiënten/zakken met waarschuwingsticker "asbest".

De fijne fractie van het veldmonster (zeefdoorval) wordt in het veld gereduceerd (§ 5.3) tot een representatief labomonster (F) van 10 liter en verpakt in 10 liter emmers met deksel en waarschuwingsticker "asbest".

Het labomonster F en, indien beschikbaar, het verzamelmonster S, worden samen met het staalnameformulier en de analyseaanvraag aangeboden bij het analyselaboratorium voor een asbestanalyse conform CMA/2/II/C.2.

5.5 STAALNAME VLUCHTIGE PARAMETERS (VOS)

De analyse naar vluchtige verontreinigingen (VOS) mag niet uitgevoerd worden op een mengstaal. Deze stalen voor VOS worden ongeroerd, met behulp van steekbussen/-ringen of liners zonder enige staalvoorbehandeling (m.a.w. op niet-gemengde of gezeefde bodem), en als puntstaal genomen. Voor het nemen van een ongeroerd staal moet steeds eerst de oppervlaktelaag (ong. 25 cm) weg geschept of geboord te worden, zodat het onderliggende materiaal bereikbaar is.

Indien meerdere ongeroerde puntstalen moeten genomen worden uit de hoop/partij, dan dient de te bemonsteren partij virtueel opgedeeld te worden in deelpartijen op basis van het aantal te nemen puntstalen. Uit één virtuele deelpartij wordt telkens één ongeroerd puntstaal genomen.

In geval van staalname met een bulldozer, wiellader,... (§ 5.1) wordt het puntstaal zo goed als mogelijk ongeroerd genomen, op de plaats waar de wiellader, bulldozer,... het materiaal voor een subpartij heeft weggenomen, en dit onmiddellijk na het scheppen met de wiellader. Uit

⁵ De opleiding bestaat uit minstens volgende onderdelen: materiaalherkenning (waaronder ook het herkennen van asbesthoudend materiaal), veiligheid (specifiek gericht op asbest), wet- en regelgeving, CMA's rond monsterneming van vaste materialen, terreininspectie in praktijk, monsterneming in praktijk)

veiligheidsoverwegingen (instortingsgevaar partij) kan dit ook in het materiaal in de bak van de wiellader genomen worden (de staalname is dan niet meer ongeroerd).

Opmerking: indien een duplo staalname wordt uitgevoerd (staal en tegenstaal) dan moeten beide ongeroerde stalen zo dicht mogelijk naast elkaar genomen worden.

Werkwijze steekbus:

- Druk de staalnamebus of -ring langzaam met een lichte heen-en-weer draaiende beweging in het te bemonsteren materiaal totdat deze volledig gevuld is.
- Wanneer het boorlichaam volledig gevuld is, wordt het geheel voorzichtig opgehaald. Met een mes of spatel wordt de onderzijde van de boorkern gelijk met de staalnamebus of -ring afgesneden. De inhoud wordt onmiddellijk afgesloten met de hiervoor voorziene afsluiters. Er mag geen vrije ruimte meer zijn tussen het staal en de afsluiter of het deksel. Duid eventueel onder- en bovenkant aan op de booring/staalnamebus.
- Bewaar het laboratoriumstaal voor vluchtige parameters onmiddellijk koel in de koelbox.

Opgelet: het gebruik van steekbussen met de Folie Sampler is niet toegestaan voor staalnames in het kader van de analyse op vluchtige stoffen.

Werkwijze ministeekbus of steekboorsetje:

Het gebruik van de ministeekbus of steekboorsetje in combinatie met methanol enkel toegelaten in cohesieve bodems (zéker niet in zandhoudende bodems noch in sediment, zie ook §7.6 CMA/1/A.1). Enkel als de aanwezigheid van stenen en bodemvreemde materialen het nemen van een ongeroerd staal via steekbus of liner onmogelijk maakt, is de toepassing van de ministeekbus of steekboorsetje in minder cohesieve bodems toegestaan.

Met de edelmanboor wordt op de gewenste diepte een staal genomen, waarvan onmiddellijk:

- een deelstaal uit het gevulde boorlichaam van de edelmanboor genomen wordt met de ministeekbus. De ministeekbus wordt volledig gevuld, luchtdicht afgesloten en koel bewaard, of
- een deelstaal genomen wordt en gesuspenseerd wordt in vials gevuld met methanol.

Bewaar het laboratoriumstaal voor vluchtige parameters onmiddellijk koel in de koelbox.

5.6 RICHTLIJNEN PFAS-STALNAMES

Wanneer staalnames gebeuren in het kader van PFAS-analyses, moet rekening worden gehouden met volgende richtlijnen:

- In de mate van het mogelijke moet nagegaan worden (bij de leverancier / aan de hand van analyses) of het materiaal gebruikt bij staalnames voor analyse op PFAS, PFAS kan bevatten. Een overzicht van mogelijke PFAS-houdende elementen wordt in de checklist, opgenomen in de OVAM-richtlijn PFAS, weergegeven.
- Elk rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden, dit houdt ook rechtsreeks contact met de handschoenen in. Het is bijgevolg noodzakelijk om een gereinigd hulpmiddel te gebruiken om het staal te nemen.
- Reinigen van materiaal:
 - Enkel met water van drinkwaterkwaliteit;

- Bij de toepassing van reinigingsmiddel mag enkel gebruik gemaakt worden van PFAS-vrije detergenten en moet grondig worden nagespoeld. Het gebruik van Deconex is niet toegestaan;
- Het gebruik van koelelementen wordt toegestaan onder de volgende voorwaarden:
 - de koelelementen vertonen geen lekken;
 - alleen harde koelelementen worden toegestaan, de flexibele koelelementen niet omdat ze een grotere kans op scheuren hebben.
- Er wordt geen beperking opgelegd in te dragen regen-, veiligheids- en andere kledij indien aan volgende voorwaarden wordt voldaan:
 - rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden;
 - afloop van hemelwater via de kledij in het staal moet worden vermeden;
 - Kledij aangewend bij staalname mag niet worden gewassen met wasverzachter.
- Bij het uitleggen van bodemstalen en/of waterbodempalen is het gebruik van HDPE kunststof gootjes of kunststof folie alleen toegestaan wanneer deze niet worden beschadigd bij het vullen van de recipiënten. Indien dit niet kan worden gegarandeerd, moeten bodemstalen worden uitgelegd op zuivere, onbehandelde jute (zakken).
- Richtlijnen met betrekking tot conservering en recipiënten zijn opgenomen in de procedure CMA/1/B.

6 STAALNAME TECHNIEKEN VOOR PARTIJEN NIET-STEELVASTE BODEMMATERIALEN

6.1 STAALNAME VANAF DE PERIMETER VAN HET LAGUNERINGSVELD, -BEKKEN

Deze techniek wordt toegepast voor bagger- en ruimingsspecie of gelijkaardige materialen die ontwaterd worden in laguneringsvelden of –bekkens.

De zuigerboor of multisampler is meestal het meest geschikt voor deze methode. Voorwaarde is wel dat de staalnamebuis aangepast is aan de diepte van de te bemonsteren partij. Afhankelijk van de situatie kan eventueel ook een Beekersampler, veenboor, bepaalde types grondboren,... gebruikt worden; voor de toepassingsmogelijkheden van de toegelaten apparatuur wordt verwezen naar Tabel 1 van CMA/1/A.4.

Het laguneringsveld of bekken wordt ingedeeld in virtuele zones naargelang het nodige aantal mengstalen, zoals voorzien in de Standaardprocedure ‘Regeling voor gebruik van bodemmateriaal – Opmaak van een technisch verslag’ en de Code van Goede Praktijk – Opslag, bewerking en/of reiniging van bodemmateriaal. Bij het indelen van de virtuele zones dient rekening gehouden te worden met de variatie die kan optreden in het laguneringsveld of bekken tijdens het vullen ervan en/of tijdens het ontwateringsproces.

Werkwijze:

Per zone wordt één mengstaal genomen, waarbij volgende stappen worden uitgevoerd:

- Een mengstaal wordt samengesteld uit min. 3 boringen die systematisch ruimtelijk gespreid worden langs de perimeter (omtrek) van de afgebakende zone. Niet-bereikbare delen van de perimeter kunnen het analyseresultaat van de staalname beïnvloeden, en moeten daarom gedocumenteerd worden.
- De multisampler of zuigerboor wordt tot op de bodem van het bekken gebracht. De zuiger wordt min of meer stationair gehouden aan de bovenzijde van de te bemonsteren specie, alleen de buis wordt omlaag geduwd. Door het tegelijk omlaag duwen van de buis en omhoog trekken van de zuigertouw of -stang ontstaat er in de buis een onderdruk waardoor de staalname gemakkelijker wordt.
- Trek het apparaat uit de specie en duw de specie uit in een staalname- of verzamelrecipiënt (evt. uitleggen in goot).
- Indien de speciedikte meer dan de lengte van de buis van het staalnameapparaat bedraagt (meestal 1 m, sommige apparaten hebben 2 m werkbare lengte), wordt het apparaat op dezelfde plaats in de sedimentlaag gebracht zodat de onderliggende lagen in opeenvolgende steken van elk 1 meter diepte wordt bemonsterd (bijv. 0- 100, 100-200, enz.). Herhaal tot de bodem op die plaats wordt bereikt.

Opmerking: let op voor schuine zijanten van het bekken; probeer de boring zo mogelijk evenwijdig aan de wand van het bekken te plaatsen.

- Herhaal op minimaal 2 andere staalnameplaatsen, gelijkmatig verspreid over de (bereikbare) perimeter van de zone. Onbereikbare (niet-bemonsterde) delen van de zone of bekken worden aangeduid op een plan of schets bij het staalnameformulier.
- De 3 boringen van één zone worden bijeengevoegd tot een veldmonster.
Opmerking: boringen uit verschillende zones mogen niet gemengd worden.

6.2 SAMENSTELLEN VAN MENGSTALEN EN STAALREDUCTIE

Voor de aanlevering van het mengstaal aan het laboratorium, kan gekozen worden tussen:

- Het aanleveren van een *niet-gemengd/gehomogeniseerd* mengstaal van minstens 10 liter.
De menging en het verdelen van het veldmonster naar labostalen/--porties gebeurt in dit geval in het laboratorium.
- Het aanleveren van een *gemengd/gehomogeniseerd* mengstaal van minstens 1 liter.
Voor eventuele staalreductie van het mengstaal wordt in dat geval verwezen naar:
 - § 7.4 van CMA/1/A.4 ingeval het vloeibare sediment/specie betreft, of
 - § 0, ingeval het niet-vloeibare pasteuze sediment/specie betreft. Om te homogeniseren wordt de specie manueel bewerkt en gekneet totdat een homogene brij wordt bekomen.

Op een ongeroerd puntstaal voor VOS (§ 6.3) is geen staalreductie of verdere behandeling toegelaten.

6.3 STAALNAME VLUCHTIGE PARAMETERS (VOS)

Indien er een bepaling van vluchtige componenten (VOS) dient te gebeuren, mag deze analyse niet op het mengstaal uitgevoerd worden omwille van te veel blootstelling aan de lucht tijdens de staalname en/of staalreductie ter plaatse. De stalen voor VOS worden zo goed als mogelijk ongeroerd en als 'puntstaal' genomen.

Opgelet: het gebruik van de ministeekbus of steekboorsetje in combinatie met methanol, alsook de steekbussen met de Folie Sampler zijn niet toegelaten voor staalnames van niet-steekvaste bodemmateriaal in het kader van de analyse op vluchtige stoffen.

Het aantal te nemen stalen voor VOS wordt bepaald volgens de standaardprocedure 'Regeling voor gebruik van bodemmateriaal – Opmaak van een technisch verslag'.

Deze staalname (puntstaal) bestaat uit slechts één greep (of deel van een boring) waarbij het staalrecipiënt zo snel mogelijk in één handeling, en waarbij contact met de lucht zo veel mogelijk wordt vermeden, gevuld en gesloten wordt zonder headspace.

Indien meerdere ongeroerde (punt)stalen moeten genomen worden uit de partij, dient de te bemonsteren partij virtueel opgedeeld te worden op basis van het aantal te nemen puntstalen. Uit één virtuele deelpartij (zone, deelhoeveelheid) wordt telkens één puntstaal genomen.

De locatie en diepte (§ 6.1) of tijdstip (§ **Error! Reference source not found.**) waar het puntstaal genomen wordt, moet gedocumenteerd worden op het staalnameformulier. De locaties waar de puntstalen worden genomen, zijn afhankelijk van de onderzoeksstrategie.

6.4 RICHTLIJNEN PFAS-STALNAMES

Voor de staalname i.k.v. PFAS-analyses, wordt verwezen naar §5.6.

7 BEWARING EN TRANSPORT VAN STALEN

Met uitzondering van stalen voor de bepaling van stenen en bodemvreemde materialen en voor de bepaling van het asbestgehalte in een partij, moeten alle genomen stalen steeds koel bewaard worden conform CMA/1/B (monsterconservering en bewaring). Onmiddellijk na staalname moeten de stalen, indien nodig, reeds op het terrein koel bewaard worden in een koelkast of koelbox, in afwachting van en tijdens transport naar het laboratorium of de opslagplaats voor de stalen.

Indien stalen op vluchtige parameters geanalyseerd dienen te worden, dan worden deze onmiddellijk (i.e. vlak na de staalname) koel bewaard in een koelkast of koelbox.

8 RAPPORTAGE

8.1 VELDNOTITIES VAN DE STAALNAMEWERKZAAMHEDEN

Alle aspecten van de staalname worden steeds volledig beschreven en gedocumenteerd, zeker indien de toegankelijkheid tot de partij beperkt is (bijvoorbeeld wanneer slechts langs 1 of 2 zijden van de hoop bemonsterd kon worden). Alle afwijkingen worden genoteerd en de gegevens worden opgenomen in het dossier.

8.2 RAPPORTAGE VAN DE STAALNAME

Het uitgevoerde veldwerk wordt gerapporteerd en het staalnameverslag moet minimum volgende gegevens bevatten:

- datum van staalname;
- uitvoerder van de staalname;
- aanduiding van de (virtuele) deelpartijen waaruit het (de) meng- en/of puntsta(a)l(en) afkomstig is (zijn), of via beschrijving/schets/situatieplan ;
- type staal (puntstaal/mengstaal);

- beschrijving van het mengstaal⁶
 - hoofdbestanddeel, nevenbestanddelen;
 - indicatie van het vochtgehalte van het bodemmateriaal (droog, vochtig, verzadigd);
 - zintuiglijke waarnemingen van het bodemmateriaal (aard, kleur, geur)
 - voorkomen van puin, niet-natuurlijke stenen, steenachtige en andere bodemvreemde materialen in het bodemmateriaal;
- beschrijving van het puntstaal⁶:
 - wijze waarop puntstaal tot stand is gekomen is;
 - indien van toepassing: MEOH-conservering, incl. beschrijving cohesiviteit bodemmateriaal;
- aantal grepen/oppervlaktepalen/boormeters waaruit het mengstaal werd samengesteld;
- type/grootte recipiënt en/of gebruik liner / steekbus;
- ingeval staalname m.b.t. de analyse van asbest met staalvoorbehandeling ter plaatse (zeven, visuele inspectie asbestverdachte materialen), per mengstaal:
 - uitvoerder(s) van de voorbehandeling en/of van de visuele inspectie;
 - “resultaten” van de voorbehandeling:
 - gewicht(en) van fijne fractie <20 mm (M_f), grove fractie >20 mm (M_g) en/of van totale fractie mengstaal (M_t);
 - hoeveelheid labomonster F en verzamelmonster S (+ evt. foto van materialen in verzamelmonster).
- afwijkingen bij de staalname: indien omwille van plaatselijke omstandigheden, de staalname niet volledig conform deze procedure werd uitgevoerd, moet gespecificeerd worden op welke punten werd afgeweken en wat de motivatie hiervoor was.

Het staalnameverslag wordt opgenomen als bijlage 1 bij het technisch verslag.

⁶ Enkel voor technisch verslag

Staalname bentonietslib

INHOUD

1	Inleiding	3
2	Vastleggen van het uit te voeren veldwerk - Informatie voor de veldwerker	3
3	Uitrusting	3
4	Niet-ontzand bentonietslib	4
5	Ontzand bentonietslib	4
6	Richtlijnen bij staalname voor PFAS	5
7	Analyse-aanvraag	6
8	Rapportering	6

1 INLEIDING

Deze procedure is nieuw.

Bentonietslib wordt in het bodemdecreet gedefinieerd als “een mengsel van uitgegraven bodem en bentoniet dat gecreëerd kan worden bij grond- en putboringen en grondwerken”. Het toepassingsgebied voor dit CMA betreft bentonietslib als mengsel van bentoniet en eventueel uitgegraven bodem in suspensie van water. De ontzande fractie en het ontwaterd materiaal vallen buiten het toepassingsgebied van dit CMA.

Bij het uitvoeren van gestuurde boringen en het plaatsen van diepwanden kan een mengsel van water en bentoniet worden toegepast om het boorgat/de put open te houden. Hierbij komt vervolgens een hoeveelheid bentonietslib vrij waarvan het gebruik via de grondverzetsregeling verder moet worden opgevolgd.

Het toepassingsgebied voor dit CMA betreft bentonietslib als mengsel van bentoniet en eventueel uitgegraven bodem in suspensie van water. De ontzande fractie en het ontwaterd materiaal vallen buiten het toepassingsgebied van dit CMA.

Afhankelijk van de grootte van de uit te voeren werken, wordt dit bentonietslib ter plekke ontzand en hergebruikt of direct afgevoerd. Daarnaast komt bij het uittrekken van grotere boringen een hoeveelheid bentonietslib vrij dat niet kan ontzand worden omwille van de te grote volumes die op dat moment vrijkomen. Ook dit mengsel wordt direct afgevoerd.

Naar staalname toe wordt daarom een onderscheid gemaakt tussen ontzand en niet-ontzand bentonietslib.

2 VASTLEGGEN VAN HET UIT TE VOEREN VELDWERK - INFORMATIE VOOR DE VELDWERKER

De bodemsaneringsdeskundige zal steeds een veldwerkopdracht opstellen waarin minimum de volgende zaken worden vermeld:

- adres van de werf/het verwerkingscentrum;
- coördinaten projectverantwoordelijke;
- verantwoordelijke(n) van de site;
- toegangsbeperkingen / voorwaarden;
- veiligheidsaspecten geldend op de werf/bij de verwerker;
- informatie betreffende mogelijke verontreinigingen (inclusief verdachte parameters)
- info m.b.t. het te bemonsteren bentonietslib:
 - ontzand / niet ontzand
 - type staalnamepunt

3 UITRUSTING

Het uitvoeren van staalname van bentonietslib moet op een kwaliteitsvolle wijze gebeuren. Hierbij is het van belang om hulpmiddelen te gebruiken om o.a. kruiscontaminatie te vermijden, het

uitgevoerde werk zo goed mogelijk te beschrijven en reeds ter plaatse de veldwaarnemingen nauwkeurig te beschrijven.

Hieronder wordt een voorbeeld gegeven van veel gebruikte hulpmiddelen (niet-limitatief):

- Maatbeker 2l;
- Adapterstuk zuigwagen;
- Afsluitbare emmer van 10l;
- Reinigingsmateriaal;
- Fototoestel;
- Persoonlijke beschermingsmiddelen (waaronder veiligheidsschoenen, veiligheidsbril, wegwerphandschoenen)

Alle materialen moeten na elke staalname grondig worden gereinigd met water van drinkwaterkwaliteit. Indien een detergent wordt gebruikt bij de reiniging, moet grondig worden nagespoeld tot alle sporen van detergent zijn verwijderd.

4 NIET-ONTZAND BENTONIETSLIB

Wanneer geen ontzanding op de werf gebeurt, wordt het bentonietslib rechtstreeks opgevangen in een zuigwagen en afgevoerd.

Bij aankomst op het verwerkingscentrum, moet de staalname van het niet-ontzand bentonietslib direct worden uitgevoerd door bij het ledigen van de zuigwagen, over de periode die nodig is om de zuigwagen te ledigen, 5 deelstalen van 2 liter op te vangen en samen te voegen tot 1 staal van 10 liter. Homogenisatie op het terrein is niet vereist.

Het verdient aanbeveling hiervoor een adapterstuk op maat i.f.v. de aansluitingen van de zuigwagen te gebruiken dat tussen de zuigwagen en de bentonietopslag kan worden geplaatst. Dit adapterstuk moet na elke staalname grondig worden gereinigd.

De eigenlijke staalname van een deelstaal gebeurt door een maatbeker of emmer van 2l te vullen aan de uitloop van de zuigwagen tijdens ledigen. De staalname vanuit het opvangbekken/container is niet toegestaan omwille van mogelijke bezinking.

De 5 deelstalen moeten evenredig over de tijd worden verdeeld zodat een uniform totaalstaal wordt bekomen. Onderstaand schema geeft een voorbeeld waarbij de verwachte leeglooptijd van de zuigwagen 15 minuten is:

- Deelstaal 1: 1,5 minuten na start legen zuigwagen
- Deelstaal 2: 4,5 minuten na start legen zuigwagen
- Deelstaal 3: 7,5 minuten na start legen zuigwagen
- Deelstaal 4: 10,5 minuten na start legen zuigwagen
- Deelstaal 5: 13,5 minuten na start legen zuigwagen

5 ONTZAND BENTONIETSLIB

Afhankelijk van de grootte van de werf, wordt het bentonietslib ontzand in:

- een containersysteem waarbij het ontzand bentonietlib wordt opgevangen/gestockeerd in een container (kleinere werven);
- een aparte ontzanding waarbij het ontzand bentonietlib wordt opgevangen in een apart bekken (grote werven).

Werven waarbij gebruik gemaakt wordt van een ontzandingsinstallatie, hebben een langere duurtijd (weken tot maanden). Op de laatste dag van de werking van de ontzandingsinstallatie, wordt een staal genomen van het ontzand bentonietlib door 5 deelstalen te nemen van 2 liter verspreid over:

- de laatste 4 uur werking voor containersystemen;
- de laatste 8 uur werking voor aparte ontzandingen.

Om veiligheidsredenen verdient het aanbeveling om de deelstalen te nemen in een staalnamepunt op de persleiding die het ontzande bentonietlib naar het boorgat/de put of het bekken pompt.

De 5 deelstalen worden samengevoegd tot 1 staal van 10L. Homogenisatie op het terrein is niet vereist. De 5 deelstalen moeten evenredig over de tijd worden verdeeld zodat een uniform totaalstaal wordt bekomen. De eigenlijke staalname van een deelstaal gebeurt door een maatbeker of emmer van 2l te vullen.

6 RICHTLIJNEN BIJ STAALNAME VOOR PFAS

Wanneer staalnames gebeuren in het kader van PFAS-analyses, moet rekening worden gehouden met volgende richtlijnen:

- In de mate van het mogelijke moet nagegaan worden (bij de leverancier / aan de hand van analyses) of het materiaal gebruikt bij staalnames voor analyse op PFAS, PFAS kan bevatten. Een overzicht van mogelijke PFAS-houdende elementen wordt in de checklist, opgenomen in de OVAM-richtlijn PFAS, weergegeven.
- Elk rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden, dit houdt ook rechtsreeks contact met de handschoenen in. Het is bijgevolg noodzakelijk om een gereinigd hulpmiddel te gebruiken om het staal te nemen.
- Reinigen van materiaal:
 - o Enkel met water van drinkwaterkwaliteit;
 - o Bij de toepassing van reinigingsmiddel mag enkel gebruik gemaakt worden van PFAS-vrije detergents en moet grondig worden nagespoeld. Het gebruik van Deconex is niet toegestaan;
- Het gebruik van koelelementen wordt toegestaan onder de volgende voorwaarden:
 - o de koelelementen vertonen geen lekken;
 - o alleen harde koelelementen worden toegestaan, de flexibele koelelementen niet omdat ze een grotere kans op scheuren hebben.
- Er wordt geen beperking opgelegd in te dragen regen-, veiligheids- en andere kledij indien aan volgende voorwaarden wordt voldaan:
 - o Rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden;
 - o Afloop van hemelwater via de kledij in het staal moet worden vermeden;
 - o Kledij aangewend bij staalname mag niet worden gewassen met wasverzachter.
- Richtlijnen met betrekking tot conservering en recipiënten zijn opgenomen in de procedure CMA/1/B.

7 ANALYSE-AANVRAAG

De veldstalen van minimaal 10l worden integraal aan het laboratorium aangeleverd voor analyse. Bij de analyse-aanvraag moet het bentonietslib worden omschreven als 'pasteus bodemmateriaal'. Zowel het ontzand als het niet-ontzand bentonietslib vallen in deze categorie.

8 RAPPORTERING

Bij de staalname van het bentonietslib worden minimaal de volgende zaken gerapporteerd in het veldverslag:

- Uitvoerder staalname;
- Datum staalname;
- Adres staalnamelocatie;
- Herkomst bentonietslib (locatie werf);
- Type bentonietslib (ontzand/niet ontzand);
- Aantal voorziene zuigwagens;
- Organoleptische waarnemingen:
 - o Op de werf;
 - o Bij de levering in het verwerkingscentrum;
 - o Eventueel aangevuld met fotomateriaal;
- Tijdstippen deelstaalnames;
- Overzicht stalen – staalcodes;
- Type staalnamepunt (uitloop zuigwagen, persleiding,.....)
- Afwijkingen t.o.v. de CMA-procedure + motivatie;
- Eventueel fotorapportage.

Drinkwater

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt de procedure van augustus 2013.

Bemonstering van het drinkwater is bedoeld om na te gaan in hoeverre:

- eventuele bodem- en grondwaterverontreinigingen zijn doorgedrongen tot in het drinkwaternetwerk;
- eventuele verontreinigingen in het leidingnetwerk aanleiding geven tot kwaliteitsverlies van het drinkwater.

Drinkwater wordt gedefinieerd als het water dat, in zijn oorspronkelijke staat of na behandeling, gebruikt wordt om te drinken, voedsel te bereiden en voor algemeen menselijk gebruik.

Deze procedure is van toepassing voor de bemonstering van drinkwater met als doel de bepaling van volgende parameters: metalen, anorganische verbindingen, organische verbindingen (zowel vluchtige als niet-vluchtige), biologische parameters, fysico-chemische eigenschappen en het gehalte aan zwevende stof.

Het doel van de procedure CMA/1/A.10 is om een representatief monster te verkrijgen om de kwaliteit van het drinkwater te beoordelen met inbegrip van eventuele invloed van de netwerkvoorzieningen in een gebouw.

Bij de staalname van drinkwater dienen de nodige maatregelen genomen te worden om de representativiteit van het watermonster op de gekozen plaats te waarborgen. Om wijzigingen of contaminaties van het genomen monster tijdens de monsterneming te voorkomen dienen speciale voorzorgen te worden genomen die verder in deze procedure worden besproken.

2 RICHTLIJNEN BIJ MONSTERNAME VAN DRINKWATER

2.1 ALGEMEEN

De staalname van drinkwater kan enerzijds gebeuren ter hoogte van de eindgebruiker of ter hoogte van de producent. In het geval het een particuliere drinkwaterwinning betreft, is de eindgebruiker ook de producent. Aangezien de controle van het drinkwater bij de producenten reeds is geregeld in andere wetgevingen, zal in het kader van dit document de nadruk worden gelegd op de staalname bij de eindgebruiker.

Afhankelijk van het doel van de staalname van drinkwater, dient een specifieke aanpak van bemonstering te worden gevolgd. Hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen drie doelen:

- De bepaling van de kwaliteit van het drinkwater in het openbare leidingnetwerk;
- De bepaling van de kwaliteit van het drinkwater aangeleverd aan het particulier netwerk;
- De bepaling van de kwaliteit van het drinkwater aangeleverd aan de afzonderlijke aftappunten voor consumptie.

Aangezien de staalname in het kader van deze procedure als doel heeft om het risico in te schatten bij consumptie van het drinkwater, zal alleen het laatste doel verder worden besproken.

Aan de hand van het opgestelde onderzoeksprogramma en de te analyseren parameters dient erop toegezien te worden dat de aangewende toestellen en eventuele hulpmiddelen bestaan uit materiaal dat inert is t.o.v. de te analyseren componenten. Voor een meer gedetailleerde beschrijving van materialen wordt verwezen naar de CMA procedure CMA/1/A.2_tabel 1.

2.2 STAALNAME DRINKWATER AANGELEVERD DOOR EEN OPENBARE LEVERANCIER

Wanneer de drinkwatervoorziening gebeurt door een openbare leverancier (e.g. AWW, PIDPA, TMVW, ...) draagt deze leverancier de verantwoordelijkheid om water van drinkwaterkwaliteit aan te leveren in zijn netwerk. Onder normale omstandigheden zal het openbare leidingnetwerk aangesloten zijn op een particulier netwerk met verschillende aftappunten.

De staalname dient te geschieden op een wijze die het normale gebruik van het aftappunt zo sterk mogelijk benaderd. Om deze reden mogen de koppelstukken die aanwezig zijn bij normaal gebruik van het aftappunt niet worden verwijderd. Ook mogen de aftappunten niet worden gereinigd, ontsmet of geflusht. Op deze manier wordt een staal genomen van het drinkwater waarbij rekening wordt gehouden met de eventuele invloeden van de netwerkvoorziening in het gebouw.

Bij voorkeur worden aftappunten gebruikt waarbij het risico voor de mens het hoogst is (e.g. een aftappunt in een keuken zal een hoger risico geven dan een aftappunt in een tuin).

De staalnamerecipiënten kunnen rechtstreeks aan het aftappunt worden gevuld (zie ook § 2.5).

2.3 STAALNAME DRINKWATER BIJ EEN PARTICULIERE DRINKWATERWINNING

In het geval van een particuliere drinkwaterwinning kan een staalname worden uitgevoerd zoals beschreven in § 2.2. Het verdient aanbeveling om de pomp die de watervoorziening in stand houdt extra te controleren op eventuele schade of lekken die een staalname kunnen beïnvloeden (e.g. olielek, slechte uitlijning van het pomphuis waardoor metaalschilfers in het drinkwater kunnen komen, ...).

2.4 METEN VAN DE VELDPARAMETERS

De te meten veldparameters bij staalname van drinkwater beperken zich doorgaans tot pH, temperatuur en geleidbaarheid. De metingen van pH en geleidbaarheid gebeuren meestal in een substaal direct na staalname.

M.b.t. de elektrische geleidbaarheid wordt best een apart deelstaal genomen per meting van veldparameters. De meting van de pH kan namelijk een effect hebben op de meting van de elektrische geleidbaarheid.

2.5 VULLEN VAN DE RECIPIËNTEN

Bij het vullen van de recipiënten zijn er enkele algemene aandachtspunten waarmee rekening moet worden gehouden:

- staalnamerecipiënten waarin een staalconservering aanwezig is, mogen niet overlopen, ze mogen ook niet gevuld worden boven andere recipiënten om crosscontaminatie met het conserveringsmiddel te vermijden;
- staalconservering dient altijd ter plekke te gebeuren;
- bij de staalname dient de inslag van luchtbellen vermeden te worden, om deze reden wordt het debiet best laag gehouden om turbulente stromingen te vermijden;
- staalnamerecipiënten moeten volledig gevuld worden tenzij dit uitdrukkelijk anders vermeld is in het kader van de staalconservering;
- het te bemonsteren volume, de wijze waarop de stalen moeten geconserveerd worden en het al dan niet koelen van de stalen zijn functie van de aard van de te analyseren parameters. Richtlijnen in dit verband worden weergegeven in de CMA-procedure CMA/1/B “Conservering en recipiënten”.

2.6 RICHTLIJNEN PFAS-STALNAMES

Wanneer staalnames gebeuren in het kader van PFAS-analyses, moet rekening worden gehouden met volgende richtlijnen:

- In de mate van het mogelijke moet nagegaan worden (bij de leverancier / aan de hand van analyses) of het materiaal gebruikt bij staalnames voor analyse op PFAS, PFAS kan bevatten. Een overzicht van mogelijke PFAS-houdende elementen wordt in de checklist, opgenomen in de OVAM-richtlijn PFAS, weergegeven.
- Elk rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden, dit houdt ook rechtsreeks contact met de handschoenen in. Het is bijgevolg noodzakelijk om een gereinigd hulpmiddel te gebruiken om het staal te nemen.
- Reinigen van materiaal:
 - Enkel met water van drinkwaterkwaliteit;
 - Bij de toepassing van reinigingsmiddel mag enkel gebruik gemaakt worden van PFAS-vrije detergents en moet grondig worden nagespoeld. Het gebruik van Deconex is niet toegestaan;
- Waterstalen voor de analyse van PFAS worden niet gefiltreerd.
- Het gebruik van koelelementen wordt toegestaan onder de volgende voorwaarden:
 - de koelelementen vertonen geen lekken;
 - alleen harde koelelementen worden toegestaan, de flexibele koelelementen niet omdat ze een grotere kans op scheuren hebben.
- Er wordt geen beperking opgelegd in te dragen regen-, veiligheids- en andere kledij indien aan volgende voorwaarden wordt voldaan:
 - Rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden;
 - Afloop van hemelwater via de kledij in het staal moet worden vermeden;
 - Kledij aangewend bij staalname mag niet worden gewassen met wasverzachter.
- Richtlijnen met betrekking tot conservering en recipiënten zijn opgenomen in de procedure CMA/1/B.

Oppervlaktewater

INHOUD

1	INLEIDING	3
2	Monsterneming	4
2.1	<i>Keuze van het monsternametoestel</i>	4
2.1.1	Emmer	4
2.1.2	Maatbeker of fles	4
2.1.3	Cilindrisch monsternametoestel (CMT)	5
2.1.4	Geautomatiseerde staalnames	5
2.2	<i>Keuze van de monsternamelocatie</i>	5
2.2.1	Staalname vanop een brug	5
2.2.2	'In-stream' staalname	5
2.2.3	Staalname vanop de oever	6
2.2.4	Staalname vanop een boot of vlot	6
3	Richtlijnen bij monstername van Oppervlaktewater	6
3.1	<i>Monstername met een emmer</i>	6
3.2	<i>Monstername met een maatbeker of fles</i>	6
3.3	<i>Monstername met cilindrische toestellen</i>	7
3.4	<i>Algemeen</i>	7
3.4.1	Homogeniseren	7
3.4.2	Metten van de veldparameters	8
3.4.3	Vullen van de recipiënten	8

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt de procedure van augustus 2013.

De bemonstering van oppervlaktewater is bedoeld om na te gaan in hoeverre een vastgestelde bodemverontreiniging eventueel aanleiding heeft gegeven tot verontreiniging van het oppervlaktewater.

Mogelijke oorzaken van de verontreiniging van oppervlaktewater zijn o.a.:

- verspreiding van grondwaterverontreiniging naar een oppervlaktewater;
- afspoeling van bodemverontreiniging naar oppervlaktewater;
- het direct lozen van afvalwater naar het oppervlaktewater;
- depositie.

Oppervlaktewater wordt gedefiniëerd als:

- het stilstaand of stromend zoet of brak water dat permanent of op geregelde tijdstippen op natuurlijke of op kunstmatige wijze een deel van het aardoppervlak inneemt en dat deel uitmaakt van het waterhuishoudkundig systeem (e.g. bronnen, beken, vaarten, kanalen, rivieren).
- het stilstaand water dat permanent of op geregelde tijdstippen op natuurlijke wijze een deel van het aardoppervlak inneemt, dat niet in verbinding staat met een waterhuishoudkundig systeem, maar dat gevoed wordt door hemelwater (e.g. plassen, vennen, meren).

Deze procedure is van toepassing voor de bemonstering van oppervlaktewater met als doel de bepaling van volgende parameters: metalen, anorganische verbindingen, organische verbindingen (zowel vluchtige als niet-vluchtige), fysico-chemische eigenschappen en het gehalte aan zwevende stof.

Het doel van de procedure CMA/1/A.11 is om de kwaliteit van een oppervlaktewater te bepalen en de invloed van een eventuele lozing na te gaan .

Om wijzigingen of contaminaties van het genomen monster tijdens de monsterneming te voorkomen dienen speciale voorzorgen te worden genomen die verder in deze procedure worden besproken.

De grootte / omvang van een oppervlaktewater en het mogelijk optreden van turbulentie heeft een belangrijke invloed op de representativiteit van het genomen monster.

Selecteer voor staalname bij voorkeur locaties waar een homogene samenstelling van het water waarschijnlijk wordt geacht. Identificeer:

- 1) plaatsen waar mogelijke instroom van contaminanten plaatsgrijpt (deze dienen vermeden te worden voor staalnames omdat zij niet representatief zijn voor het volledige oppervlaktewater);
- 2) mogelijke mixing zones;
- 3) het eventueel voorkomen van turbulentie.

2 MONSTERNEMING

2.1 KEUZE VAN HET MONSTERNAMETOESTEL

Aan de hand van het opgestelde onderzoeksprogramma, het type te bemonsteren oppervlaktewater en de te analyseren parameters dient het meest aangewezen monsternametoestel te worden geselecteerd. Zorg er hierbij steeds voor dat de aangewende toestellen en eventuele hulpmiddelen bestaan uit materiaal dat inert is t.o.v. de te analyseren componenten. Voor een meer gedetailleerde beschrijving van materialen wordt verwezen naar de CMA procedure CMA/1/A.2_tabel 1.

Bij staalname van oppervlakte water wordt een onderscheid gemaakt tussen enerzijds isokinetische en niet-isokinetische staalname. Bij isokinetische staalname stroomt het te bemonsteren fluïdum in de opening van een staalnamesonde met een snelheid die gelijk is aan die van de waterloop in de onmiddellijke nabijheid van de sonde. Bij niet-isokinetische staalname wordt, als gevolg van het onderdompelen van de staalnameapparatuur in het oppervlaktewater, een artificiële stroming veroorzaakt waardoor het te bemonsteren oppervlaktewater in het te vullen recipiënt stroomt.

Isokinetische staalname is van belang wanneer zwevende stoffen of parameters die zich hechten aan zwevende stoffen bemonsterd worden.

2.1.1 EMMER

Voor het nemen van een schepstaal van stromende of stilstaande oppervlaktewateren vanaf bvb. een kade, een brug, een boot of een ponton kan gebruik worden gemaakt van een emmer. Hierbij dient het opwervelen van bodemmateriaal te worden vermeden. Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van een boot of ponton omdat deze toelaten op plaatsen te komen die niet bereikbaar zijn vanaf een brug of een kade.

Het gebruik van een emmer voor staalname van oppervlakte water is niet geschikt voor:

- ondiepe wateren¹;
- staalname vanaf de oever indien:
 - opwerveling van sediment wordt veroorzaakt;
 - wegens turbulentie in het water geen representatief staal kan genomen worden;
- staalname van water met drijfslagen.

2.1.2 MAATBEKER OF FLES

Een maatbeker of fles met een inhoud van 250 – 1000 ml al dan niet in combinatie met een telescopische stok kan gebruikt worden voor:

- de bemonstering van een oppervlaktewater met een geringe diepte¹;
- bemonstering vanaf de oever.

¹ Bij ondiepe wateren moet men vermijden dat sediment wordt opgerakeld tijdens de staalname van het oppervlaktewater. De minimum diepte voor het gebruik van bepaalde apparatuur is functie van de afmetingen van de emmer, maatbeker, fles,.....

2.1.3 CILINDRISCH MONSTERNAMETOESTEL (CMT)

Een cilindrisch monsternametoestel bestaat uit een centraal cilindrisch recipiënt dat met kleppen onder water kan worden afgesloten. In de handel wordt een onderscheid gemaakt tussen CMTs voor respectievelijk horizontale (e.g. Van Dorn monsternametoestel) en verticale (e.g. Kemmerer staalnametoestel, bailer).

CMTs zijn geschikt voor monsterneming op welbepaalde diepten en bij de aanwezigheid van drijfslagen. Verticale CMTs worden toegepast voor bemonstering van stilstaand oppervlaktewater waarbij op een welbepaalde diepte een deel van de waterkolom moet worden bemonsterd. Deze methode is echter niet geschikt in ondiepe oppervlakte wateren (diepte <80 cm) omwille van het mogelijk opwervelen van sediment.

Horizontale CMTs worden aangewend voor staalname van oppervlakte wateren waar stroming aanwezig is. Deze isokinetische methode is zeer geschikt voor staalname van zwevende stof met een partikelgrootte > 200 µm.

2.1.4 GEAUTOMATISEERDE STAALNAMES

Wanneer gewenst is om een staalname uit te voeren van een oppervlaktewater over langere tijd i.p.v. een momentopname, worden best staalnamekasten gebruikt die een geautomatiseerde staalname over een bepaalde termijn kunnen uitvoeren.

Een automatisch bemonsteringsapparaat kan gedurende een bepaalde periode (bv. 24u) na verloop van een vooraf ingestelde tijd steeds een kleine hoeveelheid staal nemen en verzamelt deze deelmonsters in een monsterverzamelvat.

2.2 KEUZE VAN DE MONSTERNAMELOCATIE

De keuze van de monsternamelocatie hangt niet alleen af van factoren die de kwaliteit en de representativiteit van het te nemen staal bepalen, maar ook van een aantal veiligheidsfactoren. In onderstaande tekst worden de meest courante staalnamelocaties besproken.

2.2.1 STAALNAME VANOP EEN BRUG

Bij staalname vanop een brug dient rekening te worden gehouden met volgende factoren:

- Er is voldoende diepgang om het staalnamerecipiënt onder te dompelen zonder de bodemsedimenten op te woelen;
- Bij staalname aan de stroomopwaarts gelegen kant van de brug mag het staalnamerecipiënt niet uit het zicht verdwijnen (i.e. het recipiënt mag niet door de stroom onder de brug worden gesleurd);
- Tijdens de staalname moet voorkomen worden dat mogelijk verontreinigende stoffen die aan of onder de brug hangen, loskomen en in het staal terechtkomen.

2.2.2 'IN-STREAM' STAALNAME

Bij 'in-stream' staalname worden de staalname-recipiënten rechtstreeks in het oppervlaktewater gevuld. Deze methode verdient de voorkeur, vooral wanneer het risico bestaat dat extra handelingen verlies van contaminanten kan inhouden. Staalnamerecipiënten die een

staalconservering bevatten mogen niet op deze wijze gevuld worden omdat verlies van het conserveringsmiddel niet uit te sluiten is.

Wanneer de stalen rechtstreeks in het te bemonsteren water worden genomen moeten wel de nodige veiligheidsmaatregelen worden genomen voor het betreden van het oppervlaktewater.

2.2.3 STAALNAME VANOP DE OEVER

Bij staalname vanop de oever moet extra aandacht worden besteed om noch het sediment, noch de oever op te wervelen en zo het staal te contamineren. Om dit te voorkomen kan een telescopische stok worden gebruikt waaraan het staalnamerecipient wordt bevestigd.

2.2.4 STAALNAME VANOP EEN BOOT OF VLOT

Bij staalname vanop een boot of vlot moet vermeden worden dat het staal gecontamineerd raakt met verontreinigende stoffen afkomstig van de boot of het vlot (e.g. verf, benzine, ...). De boot of het vlot moet goed onderhouden zijn en geschikt voor de staalname en het type van oppervlaktewater.

3 RICHTLIJNEN BIJ MONSTERNAME VAN OPPERVLAKEWATER

In onderliggend hoofdstuk worden een aantal aandachtspunten besproken waarmee rekening moet worden gehouden bij de staalname van een oppervlaktewater in het algemeen en bij gebruik van de in het vorige hoofdstuk besproken staalnamerecipienten.

3.1 STAALNAME MET EEN EMMER

Verwijder eventuele drijfslagen en andere verontreinigingen van het wateroppervlak door met de emmer een draaiende beweging te maken op het wateroppervlak.

Vul de emmer door deze onder te dompelen in het te bemonsteren deel van het oppervlaktewater. Vermijd bij het ophalen van de emmer dat verontreinigingen die op het wateroppervlak drijven (e.g. drijfslag, takjes, bladeren, stuifmeel...) in de emmer terechtkomen. Indien een oliedrijfslag aanwezig is, kan besloten worden om deze apart te bemonsteren.

Homogeniseer elke emmer vooraleer de staalnameflessen te vullen.

3.2 STAALNAME MET EEN MAATBEKER OF FLES

Verwijder eventuele drijfslagen en andere verontreinigingen van het wateroppervlak door met de onderzijde van de maatbeker of fles enkele malen op het oppervlak van het water rond te draaien.

Breng de maatbeker of fles snel enkele decimeter diep en laat deze in een schuine stand vollopen. Vermijd bij het ophalen van de maatbeker of fles dat verontreinigingen die op het wateroppervlak drijven (e.g. drijfslag, takjes, ...) in de maatbeker of fles terechtkomen.

Neem vervolgens op dezelfde wijze voldoende deelstalen om alle staalnameflessen te kunnen vullen. Verzamel alle deelstalen in de emmer en homogeniseer deze vooraleer de staalnameflessen te vullen.

Bij homogene waters kunnen de staalnameflessen die geen conserveringsmiddel bevatten, rechtstreeks worden gebruikt om de staalname uit te voeren.

3.3 STAALNAME MET CILINDRISCHE TOESTELLEN

Breng het CMT op de gewenste diepte. Afhankelijk van de constructie van het CMT kan deze in geopende of gesloten toestand naar de gewenste diepte worden gebracht. Bij horizontale CMT's is het hierbij van belang de cilinder in de stromingsrichting van het water te houden.

Wanneer de cilinder op de gewenste diepte volledig is doorspoeld en gevuld met het te bemonsteren water, kan deze gesloten worden. Haal de cilinder op om het staal over te brengen in de staalnameflessen.

Voor de analyse van vluchtige bestanddelen, moeten de staalnameflessen rechtstreeks vanuit de cilinder worden gevuld. Vul de staalnamefles in 1 keer en vermijd turbulenties en inslag.

Voor de analyse van niet-vluchtige bestanddelen, kan de inhoud van verschillende cilinders in een emmer worden verzameld; na homogeniseren kunnen dan de verschillende staalnameflessen gevuld worden.

3.4 ALGEMEEN

Bij elke staalname moet zuiver materiaal worden gebruikt. Om deze reden moeten voldoende zuivere staalname-emmers en monsterschepen worden voorzien om alle staalnames uit te voeren.

3.4.1 HOMOGENISEREN

Wanneer verschillende recipiënten moeten worden gevuld vanuit 1 of meerdere monsternametoestellen (e.g. verschillende staalnameflessen worden gevuld vanuit een emmer), moet het staal eerst gehomogeniseerd worden. Gebeurt dit niet dan kunnen de zwevende stoffen onevenredig verdeeld worden over de verschillende staalnameflessen.

Voorzie een emmer die groot genoeg is om alle stalen te kunnen nemen en voorzie een extra hoeveelheid staal om het homogeniseren mogelijk te maken. Het homogeniseren dient direct voor het afvullen van elk recipiënt te gebeuren om opnieuw bezinken van de zwevende stoffen te vermijden. Breng hiervoor de inhoud van de monsternametoestellen over in een zuivere emmer.

Het homogeniseren dient rustig te gebeuren zonder dat er luchtballen in het staal worden geslagen. Om deze reden mag het homogeniseren niet gebeuren door een beker leeg te gieten in de emmer. Best gebeurt het homogeniseren door met de monsterschip rustig een horizontale ronde beweging te maken in de emmer, gevolgd door het rustig op en neer bewegen van de monsterschip. Bij dit laatste dient vermeden te worden dat er luchtinslag ontstaat in het staal.

Wanneer staalnames moeten gebeuren voor vluchtige componenten verdient het aanbeveling om de recipiënten zo snel mogelijk te vullen.

3.4.2 METEN VAN DE VELDPARAMETERS

Tijdens de monsterneming is het noodzakelijk dat er zonder zuurstoftoetreding minimaal de parameters pH, temperatuur, Eh, zuurstof en geleidbaarheid opgemeten worden. In specifieke gevallen kan ook het opmeten van bijkomende parameters (e.g. H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Fe^{++} , S^-) gewenst zijn.

Hiervoor kunnen de elektrodes waarmee de metingen worden uitgevoerd rechtstreeks worden ondergedompeld in het oppervlaktewater. Vermijd hierbij dat de elektrodes gecontamineerd geraken door onzuiverheden op het wateroppervlak door het wateroppervlak met een monsterschip vrij te maken van alle onzuiverheden. Indien de metingen moeten worden uitgevoerd op grotere diepte kunnen de elektrodes verzwaard worden om te vermijden dat ze afdrijven met de stroming.

Indien het niet-mogelijk is om de veldparameters “in-situ” te meten, kunnen ook substalen van het oppervlaktewater genomen worden voor de meting van deze parameters zonder dat een continue stroming aan de elektrode nodig is. Hierbij echter de volgende aandachtspunten:

- het meten van de veldparameters in een deelstaal moet onmiddellijk gebeuren.
- m.b.t. de elektrische geleidbaarheid wordt best een apart deelstaal genomen per meting. De metingen van de pH en de redox kunnen namelijk een effect hebben op de meting van de elektrische geleidbaarheid. Om de invloed van mogelijke wijzigingen in elektrische geleidbaarheid als gevolg van chemische en fysische processen (i.e. precipitatie, adsorptie, ionen-uitwisseling en oxidatie- en reductieprocessen) te beperken moet de meting zo snel mogelijk, na het nemen van een substaal, worden uitgevoerd.
- de meting van het zuurstofgehalte gebeurt best wel met een continue aanvoer van het te meten oppervlakte water. Dit omdat de werking van de elektrode een verbruik van zuurstof ter hoogte van het meetmembraan inhoudt. In stromend oppervlaktewater zorgt de stroming van de waterloop voor voldoende verversing aan het membraan om nauwkeurige metingen toe te laten. Wanneer de stromingssnelheid van het water te hoog wordt zodat tengevolge van de turbulentie luchtbellen in het water komen, kan dit de metingen nadelig beïnvloeden. Kies in deze gevallen een staalnameplaats met minder sterke turbulenties. Wanneer metingen van opgeloste zuurstof worden uitgevoerd in stilstaande waters of in een deelstaal, kan een artificiële stroming worden gecreëerd door de elektrodes op en neer te bewegen. Waak er hierbij over dat de elektrode niet door het wateroppervlak breekt.

3.4.3 VULLEN VAN DE RECIPIËNTEN

Bij het vullen van de recipiënten zijn er enkele algemene aandachtspunten waarmee rekening moet worden gehouden:

- Vul het recipiënt volledig en voorkom hierbij overstromen van het recipiënt en onnodig beluchten van het staal;
- Vul de recipiënten die bedoeld zijn voor de analyses van vluchtige parameters eerst, gevolgd door de niet-geconserveerde recipiënten. Vul de recipiënten die een conserveringsmiddel bevatten als laatst. Zorg er hierbij voor dat deze niet overlopen;
- Recipiënten die een conserveringsmiddel bevatten, mogen niet gevuld worden boven de emmer waaruit de stalen worden genomen. Dit om te vermijden dat er conserveringsmiddel in de emmer wordt gemorst;

- Recipiënten moeten volledig gevuld worden tenzij dit uitdrukkelijk vermeld is in het kader van de staalconservering;
- Vermijd contaminatie met en tussen de verschillende conserveringsmiddelen;
- Het te bemonsteren volume, de wijze waarop de stalen moeten geconserveerd worden en het al dan niet koelen van de stalen zijn functie van de aard van de te analyseren parameters. Richtlijnen in dit verband worden weergegeven in de CMA-procedure CMA/1/B “Conservering en recipiënten”
- Tijdens alle handelingen mag de monsterschip noch de grond, noch de recipiënten aanraken.

3.4.4 PROBLEMATIEK VLUCHTIGE VERONTREINIGINGEN

Bij het onderzoek naar vluchtige verontreinigingen in oppervlaktewaters, moet telkens worden rekening gehouden met het feit dat de standaard voorhanden zijnde staalnametechnieken voor bemonstering van oppervlaktewaters steeds risico voor vervluchtiging inhouden.

Homogenisatie bij staalname voor VOC's is niet toegelaten. Het vullen van de recipiënten dient zo omzichtig en snel mogelijk te gebeuren om vervluchtiging te vermijden.

3.5 RICHTLIJNEN PFAS-STALNAMES

Wanneer staalnames gebeuren in het kader van PFAS-analyses, moet rekening worden gehouden met volgende richtlijnen:

- In de mate van het mogelijke moet nagegaan worden (bij de leverancier / aan de hand van analyses) of het materiaal gebruikt bij staalnames voor analyse op PFAS, PFAS kan bevatten. Een overzicht van mogelijke PFAS-houdende elementen wordt in de checklist, opgenomen in de OVAM-richtlijn PFAS, weergegeven.
- Elk rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden, dit houdt ook rechtsreeks contact met de handschoenen in. Het is bijgevolg noodzakelijk om een gereinigd hulpmiddel te gebruiken om het staal te nemen.
- Reinigen van materiaal:
 - Enkel met water van drinkwaterkwaliteit;
 - Bij de toepassing van reinigingsmiddel mag enkel gebruik gemaakt worden van PFAS-vrije detergents en moet grondig worden nagespoeld. Het gebruik van Deconex is niet toegestaan;
- Het gebruik van de peristaltische pomp voor het nemen van (grond)waterstalen is toegestaan indien de staalname volgens de principes van low flow gebeurt en alle staalnameslangen werden vervangen voor de staalname. Het staal voor PFAS-analyse moet als laatste staal worden genomen voor de filter wordt aangebracht.
- Waterstalen voor de analyse van PFAS worden niet gefiltreerd.
- Het gebruik van koelelementen wordt toegestaan onder de volgende voorwaarden:
 - de koelelementen vertonen geen lekken;
 - alleen harde koelelementen worden toegestaan, de flexibele koelelementen niet omdat ze een grotere kans op scheuren hebben.
- Er wordt geen beperking opgelegd in te dragen regen-, veiligheids- en andere kledij indien aan volgende voorwaarden wordt voldaan:
 - Rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden;
 - Afloop van hemelwater via de kledij in het staal moet worden vermeden;

- Kledij aangewend bij staalname mag niet worden gewassen met wasverzachter.
- Bij passieve staalname van oppervlaktewater mogen alleen passieve samplers worden gebruikt waarvan aangetoond is dat ze geen PFAS boven de LOQ uitlogen in het waterstaal.
- Richtlijnen met betrekking tot conservering en recipiënten zijn opgenomen in de procedure CMA/1/B.

Afvalstoffen – grondstoffen

Inleiding, definities en referenties

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt de methode CMA/1/A.13 van december 2016.

Het is de eerste in een reeks van algemene methoden voor de monsterneming en monstervoorbehandeling ter plaatse van vaste, vloeibare en pasteuze materialen en/of afvalstoffen en/of grondstoffen¹ in het kader van VLAREM of VLAREA.

In deze methode worden de basisbegrippen en referenties m.b.t. tot monsterneming en monstervoorbehandeling ter plaatse opgesteld. De algemene principes, concrete richtlijnen inzake monsternemingstechnieken en de monstervoorbehandeling ter plaatse komen aan bod in volgende CMA-methoden:

- CMA/1/A.14: Afvalstoffen/grondstoffen – Algemene richtlijnen monsterneming
- CMA/1/A.15: Afvalstoffen/grondstoffen – Monsternemingstechniek vaste materialen
- CMA/1/A.16: Afvalstoffen/grondstoffen – Monsternemingstechniek vloeibare materialen
- CMA/1/A.17: Afvalstoffen/grondstoffen - Monsternemingstechniek (vloeibare) pasteuze materialen
- CMA/1/A.18: Afvalstoffen/grondstoffen – Monstervoorbehandeling ter plaatse
- CMA/1/A.19: Monsterneming voor bepaling van asbest in gerecycleerde granulaten
- CMA/1/A.20: Monsterneming voor bepaling van asbest in verhardings-, funderings- en bodemlagen
- CMA/1/A.21: Monsternaming van eindproducten bij de verwerking van dierlijke bijproducten
- ~~CMA/1/A.22: Monsterneming van specie in situ~~

2 DEFINITIES

- Analysemonster of testmonster: het monster, voorbereid uit het laboratoriummonster, waaruit portie(s) voor analyse worden genomen
- Analyseportie of testportie: een hoeveelheid materiaal, van de juiste grootte, genomen uit het analysemonster, voor de meting van de concentratie van een component of een andere eigenschap
- ~~Baggerspecie: bodemmateriaal afkomstig van het verdiepen en/of verbreden en/of onderhouden van bevaarbare waterlopen behorende tot het openbare hydrografische net en/of aanleg van nieuwe waterinfrastructuur, met inbegrip van kanalen, havens en dokken;~~
- Bemonsteringsplaats: plaats in de partij waar een greep of een monster genomen wordt.
- Bovenmonster: monster of greep genomen op ongeveer 1/5^{de} deel (20%) van de plaatselijke diepte van de partij (bijv. tank of bekken)
- Bulkdichtheid: dichtheid van los gestort materiaal, inclusief de tussenliggende ruimte (meestal uitgedrukt in kg/m³ of g/cm³)
- Deelmonsternaming: het proces om één of meerdere deelmonsters te selecteren uit een monster, uit een populatie.
- Deelmonster: gedeelte van een monster dat representatief is voor het gehele monster. Deze term wordt zowel gebruikt in de zin van “monster van een monster”, als synoniem voor “portie”. In praktijk is doorgaans de mening uit de context af te leiden.

¹ VLAREMA art. 1.2.1 §2 35° definieert grondstoffen als bijproducten of materialen die het einde van de afvalfase hebben bereikt, overeenkomstig artikel 36, 37 of 39 van het Materialendecreet

- D_{95} (maximale korrelgrootte): korrelgrootte die overeenkomt met de (hypothetische) zeefmaat waarop na zieving maximaal 5 % (m/m) van het materiaal achterblijft
- Effectieve (veld)monster grootte: effectieve greepgrootte vermenigvuldigd met het aantal grepen (deze mag nooit kleiner zijn dan de minimale (veld)monster grootte)
- ~~Fundamentele fout: variatie in een eigenschap van een materiaal die wordt veroorzaakt door verschillen tussen de individuele deeltjes in het materiaal~~
- Gebonden materiaal: een uitgehard materiaal al dan niet na menging met een bindmiddel zoals cement of kalk
- Gemengde partij: een hoeveelheid materiaal die bestaat uit verschillende partijen die duidelijk te onderscheiden zijn op basis van fysische kenmerken
- Greep of steekmonster: individuele materiaalportie verzameld door één handeling met een (bemonsterings)apparaat
- Heterogeniteit: mate waarin een eigenschap of component niet uniform verdeeld is over een hoeveelheid materiaal
- Homogeniseren ("gehomogeniseerd" $\neq$ homogeen!): samenstellen van componenten, delen of lagen in een meer homogene toestand
- Homogeniteit: mate waarin een eigenschap of component uniform verdeeld is over een hoeveelheid materiaal. Een materiaal kan homogeen zijn met betrekking tot één eigenschap of component, maar heterogeen zijn met betrekking tot een andere eigenschap of component.
- ~~Korrelvormig materiaal: (vast) materiaal dat niet voldoet aan de definitie van vormgegeven materiaal~~
- Korrelgrootteverdeling: spreiding in de grootte van deeltjes
- Korreldichtheid (of materiaaldichtheid): soortelijke massa; specifieke dichtheid van het materiaal zelf zonder de tussenliggende ruimte (poriën)
- Laboratoriummonster: het monster dat bezorgd wordt aan of ontvangen wordt door het laboratorium
- Materiaalstroom: partij die tijdens de monsterneming in beweging is via een transportsysteem
- Mengen: zie 'homogeniseren'
- Mengmonster: de hoeveelheid materiaal die ontstaat doordat meerdere grepen worden samengevoegd, en waarbij de identiteit van de oorspronkelijke grepen door menging is verloren gegaan
- Middenmonster: monster of greep genomen op ongeveer de helft (50%) van de plaatselijke diepte van de partij (bijv. tank of bekken)
- Minimale greepgrootte: omvang of grootte van de greep die ten minste uit een partij moet worden genomen uit het oogpunt van behoud van representativiteit
- Minimale (veld)monster grootte: monster grootte waarvan moet gestart worden bij de monstervoorbehandeling vanuit het oogpunt van behoud van representativiteit
- Monster: de hoeveelheid materiaal die geselecteerd wordt uit een grotere hoeveelheid materiaal
- Monsternemer: persoon die de monsterneming uitvoert op de te bemonsteren locatie
- Monsternemingsformulier: formulier waarop tijdens de monsterneming gegevens moeten worden opgenomen over de wijze waarop de monsterneming daadwerkelijk uitgevoerd wordt
- Monsternemingstechniek: correcte toepassing van geschikte bemonsteringsapparatuur om monsters te nemen zoals beschreven in CMA-procedures
- Monstervoorbehandeling: geheel van handelingen waarmee vanuit de oorspronkelijke partij monsters, deel- of analysemonsters worden verkregen
- Ondermonster: monster of greep genomen op ongeveer $4/5^{\text{de}}$ deel (80%) van de plaatselijke diepte van de partij (bijv. tank of bekken)
- Ongebonden materiaal: een korrelig materiaal dat niet gaat uitharden en niet gemengd is met een bindmiddel zoals cement of kalk
- Oppervlaktemonster: zie 'bovenmonster'

- Oordeelkundige monsterneming: monsterneming via technieken die vooraf overeengekomen zijn door de betrokken partijen, zonder hierbij een probabilistische benadering te volgen. Deze monsterneming is in het beste geval gedeeltelijk probabilistisch, en volgt in het slechtste geval een niet-probabilistische benadering.
- Partij: een hoeveelheid materiaal die onder uniforme condities werd geproduceerd of die nauwkeurig kan afgebakend worden (van sommige hopen zijn de productiecondities niet bekend)
- Probabilistische monsterneming: monsterneming die gebaseerd is op statistische principes. Bij deze monsterneming geldt dat elk deeltje in de partij een gelijke kans groter dan 0 heeft om in een monster terecht te komen. Een probabilistische monsterneming resulteert in randvoorwaarden voor de bemonsteringsapparatuur, de bemonsteringstechniek (wat, wanneer, hoe) en voor de greep- en (veld)monstergrootte.
- Puntmonster: monster van bepaalde grootte dat genomen wordt op een specifieke plaats in het materiaal of op een welbepaalde plaats of tijdstip in een materiaalstroom, en representatief is voor de onmiddellijke of lokale omgeving in de partij.
- Representatief monster: monster waarin de betrokken eigenschappen van de partij voldoende weergegeven zijn
- ~~Ruimingsspecie: bodemmateriaal afkomstig van het verdiepen en/of verbreden en/of onderhouden van de bodem van oppervlaktewateren zoals gedefinieerd in het decreet van 18 juli 2003 betreffende het integraal waterbeleid en dat niet onder de definitie baggerspecie valt~~
- Verdelen: het scheiden van een continue materiaalstroom in (doorgaans) gelijke delen door middel van een mechanisch toestel bestaande uit verdelers.
- Slibs, slurrie: een mengsel van water en niet (of nauwelijks) daarin opgeloste vaste stoffen, zonder dat een vloeistof en een vaste fase te onderscheiden zijn
- Statische partij: een partij die niet tijdens de monsterneming in beweging is, of wordt getransporteerd door een transportband of ander transportsysteem (voorraadhoop)
- Stortstroom: naar beneden vallende materiaalstroom op een (over)stortpunt in een transportsysteem
- Subpartij: gedeelte van een partij dat voor de bemonstering als eenheid wordt beschouwd
- Veldmonster: hoeveelheid (massa of volume) materiaal genomen bij de monsterneming, zonder enige vorm van monstervoorbehandeling. Het veldmonster kan uit meerdere grepen bestaan, maar heeft (nog) geen menging of homogenisatie ondergaan
- Verdelen: proces waarbij het monster (veldmonster) in representatieve deel- of analysemonsters (laboratoriummonster(s)) wordt verdeeld
- Verkleinen: proces waarbij de korrelgrootte van het monster wordt verkleind
- Vormgegeven materiaal: een (vast) materiaal dat minstens 2 dimensies groter dan 40 mm bezit²

² cfr CMA/2/II/A.9.2 – vormgegeven materiaal is inhoudelijk ruimer dan een gebonden materiaal, geen eis voor minimale druksterkte en oppervlakte gerelateerde afgifte

3 REFERENTIES

De monsterneming van afvalstoffen is voornamelijk gebaseerd op:

- NBN EN 14899 (2006), Karakterisering van afval – Monsterneming van afval – Raamwerk voor het opstellen en de toepassing van een monsternemingsplan
- CEN/TR 15310-1(2006): Characterization of waste — Sampling of waste materials — Part 1: Guidance on selection and application of criteria for sampling under various conditions;
- CEN/TR 15310-2 (2006): Characterization of waste — Sampling of waste materials — Part 2: Guidance on sampling techniques;
- CEN/TR 15310-3(2006): Characterization of waste — Sampling of waste materials — Part 3: Guidance on procedures for sub-sampling in the field;
- CEN/TR 15310-4(2006): Characterization of waste — Sampling of waste materials — Part 4: Guidance on procedures for sample packaging, storage, preservation, transport and delivery;
- CEN/TR 15310-5(2005): Characterization of waste — Sampling of waste materials — Part 5: Guidance on the process of defining the sampling plan.
- EN 932-1(1996), Tests for general properties of aggregates – Part 1: Methods for sampling

Daarnaast werd ook andere (literatuur)bronnen gebruikt. Het betreft:

- NVN 5860(1999), Afvalstoffen – Bemonstering van afval
- ~~NTA 8202 (2003), Vaste secundaire brandstoffen – Monsterneming en monstervoorbehandeling~~
- Ontwerp NPR 5741 (2015), Praktijkrichtlijn Bodem – Richtlijn voor de keuze en toepassing van boorsystemen en monsternemingstoestellen voor grond, sediment en grondwater bij bodemverontreinigingsonderzoek
- EN ISO 18135:2017 Solid Biofuels - Sampling (ISO 18135:2017)
- ISO 18400-101:2017 Soil quality -- Sampling -- Part 101: Framework for the preparation and application of a sampling plan
- ISO 18400-103:2017 Soil quality -- Sampling -- Part 103: Safety
- ISO 18400-104:2018 Soil quality -- Sampling -- Part 104: Strategies
- ~~CEN/TS 14778-1 (2005), Solid biofuels – Sampling – Part 1: Methods for sampling~~
- ~~CEN/TS 14778-2 (2005), Solid biofuels – Sampling – Part 2: Methods for sampling particulate material transported in lorries~~
- ~~ISO 10381-1 (2002), Soil quality – Sampling – Part 1: Guidance on the design of sampling programmes~~
- ~~ISO 10381-3 (2001), Soil quality – Sampling – Part 3: Guidance on safety~~
- ~~ISO 10381-8 (2006), Soil quality – Sampling – Part 8: Guidance on sampling of stockpiles~~
- Eijkelkamp website
- Cursus waterbodembemonstering, E7, Eijkelkamp Training & Consultancy, 2007
- Cursus milieubemonstering, Ev, Eijkelkamp Training & Consultancy, 2007
- Gy Pierre M.(1998). Sampling for analytical purposes, Chichester: Wiley
- Pitard, Francis F. (1993). Piere Gy's Sampling Theory and Sampling Practice: Heterogeneity, Sampling Correctness an Statistical Process Controll, Second Edition, Boca Raton: CRC Press
- CMA/1/B, Conservering en recipiënten, Compendium voor Monsterneming en analyse
- CMA/1/C, Veiligheidsmaatregelen bij monsterneming, Compendium voor Monsterneming en analyse
- CMA/5/A, Monstervoorbehandeling, Compendium voor Monsterneming en Analyse, OVAM
- ~~Handboek voor de karakterisatie van de bodems van Vlaamse waterlopen volgens Triade, Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap, Departement LIN, november 2000~~

- Compendium voor Analyse van Water (WAC), Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap, Departement Leefmilieu, Natuur en Energie
- Besluit van de Vlaamse Regering houdende algemene en sectorale bepalingen inzake milieuhygiëne (VLAREM titel I en II)
- ~~Besluit van de Vlaamse Regering tot vaststelling van het Vlaams reglement betreffende het duurzaam beheer van materiaalkringlopen en afvalstoffen Vlaams Reglement inzake Afvalvoorkoming en -beheer (VLAREMA)~~

Afvalstoffen – grondstoffen

Algemene richtlijnen monsterneming

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	4
2	Principe	5
3	Veiligheidsaspecten	6
4	Partij – partijafbakening	6
4.1	<i>Algemeen</i>	6
4.1.1	Vaste materialen	7
4.1.2	Vloeibare materialen	8
4.1.3	Pasteuze materialen	8
5	Bepalen van greep- en monstergrootte en aantal grepen per monster	8
5.1	<i>Algemeen</i>	8
5.2	<i>Vloeibare materialen</i>	8
5.3	<i>Poedervormige materialen, slib</i>	9
5.4	<i>Vaste materialen</i>	9
5.4.1	Schatten van de maximale korrelgrootte D_{95}	9
5.4.2	Schatten van minimale greepgrootte	9
5.4.3	Bepalen aantal grepen per monster	11
5.4.4	Minimale monstergrootte (veldmonster)	11
5.4.5	Bepalen/berekenen effectieve grootte van grepen en veldmonster	13
5.4.6	Uitzonderingen voor greep- en veldmonstergrootte	14
6	Monsternemingsapparatuur –en gereedschap	14
7	Monsternemingsscenario's	15
7.1	<i>Algemeen</i>	15
7.2	<i>Vaste materialen</i>	18
7.2.1	Monsterneming van statische partijen	19
7.2.2	Monsterneming van materiaalstromen	21
7.3	<i>Vloeibare en pasteuze materialen (inclusief slibs)</i>	22
7.4	<i>Dierlijke bijproducten</i>	24
7.5	<i>Wegwerpluiers</i>	25
8	Monstervoorbehandeling ter plaatse	27
9	Verpakking en conservering laboratoriummonsters	29
9.1	<i>Verpakking</i>	29
9.1.1	<i>Algemeen</i>	29
9.1.2	Specifieke instructies voor analyseparameter	29
9.2	<i>Etikettering</i>	29
9.3	<i>Conservering</i>	30

10	Transport en monsteroverdracht	31
11	Registratie en Rapportering	31
11.1	Monsternemingsformulier	31
11.2	Monsternemingsverslag	31
12	Reiniging monsternemingsapparatuur	32
BIJLAGE A Indeling afvalstoffen en Specifieke instructies per matrixtype (informatief)		33
A.1	Vaste materialen	33
A.1.1	Shredderafval	33
A.1.2	Houtafval	34
A.1.3	Assen en slakken	35
A.1.4	Bouw- en sloopafval	35
A.1.5	Compost	37
BIJLAGE B voorbeeld Monsternemingsformulier (informatief)		39

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode vervangt de methode CMA/1/A.14 van november 2021.

Deze procedure beschrijft de algemene richtlijnen en instructies voor het bemonsteren van afvalstoffen en grondstoffen¹ in kader van VLAREM en VLAREA.

De feitelijke monsternemingstechnieken en instructies voor monstervoorbehandeling ter plaatse worden uitvoering beschreven in:

- CMA/1/A.15: Monsterneming – Afvalstoffen/ grondstoffen – Monsternemingstechniek vaste materialen
- CMA/1/A.16: Monsterneming – Afvalstoffen/ grondstoffen – Monsternemingstechniek vloeibare materialen
- CMA/1/A.17: Monsterneming – Afvalstoffen/ grondstoffen – Monsternemingstechniek (vloeibare) pasteuze materialen
- CMA/1/A.18: Monsterneming – Afvalstoffen/ grondstoffen – Monstervoorbehandeling ter plaatse
- CMA/1/A.19: Monsterneming – Monsterneming – Afvalstoffen/ grondstoffen – Monsterneming voor bepaling van asbest in gerecycleerde granulaten
- CMA/1/A.20: Monsterneming – Monsterneming – Afvalstoffen/ grondstoffen – Monsterneming voor bepaling van asbest in verhardings- en funderingslagen
- CMA/1/A.21: Monsterneming – Monsterneming – Afvalstoffen/ grondstoffen – Monsterneming van eindproducten bij de verwerking van dierlijke bijproducten

De monsterneming en monstervoorbehandeling ter plaatse volgens deze procedure beoogt het nemen van een hanteerbare hoeveelheid van het te bemonsteren materiaal² waarvan de gemiddelde samenstelling en eigenschappen zo goed mogelijk overeenkomen met de gemiddelde samenstelling en eigenschappen van de bemonsterde partij (of deel van een partij).

In de meeste bemonsteringsituaties zullen daarom mengmonsters genomen worden, welke bestaan uit verschillende grepen. De verschillende grepen worden voor de analyse samengesteld tot een mengmonster (verder aangeduid als 'veldmonster'). In deze zin is er dus sprake van een representatieve monsterneming.

De keerzijde van deze werkwijze is dat deze manier van monsterneming geen invulling geeft aan de gewenste representativiteit van het monster. Ze biedt evenmin informatie omtrent de variabiliteit van de eigenschappen in de partij.

De procedure behandelt zowel vloeibare, pasteuze als vaste materialen. De beschreven bemonsteringstechnieken zijn generiek en toepasbaar op een heel gamma aan afvalmatrices en parameters. **Specifieke instructies voor bepaalde matrices worden opgenomen in Bijlage A.**

Voor de **monsterneming en monstervoorbehandeling ter plaatse voor bepaling van het gehalte aan asbest** in gerecycleerde granulaten en in verhardings-, funderingslagen gelden specifieke richtlijnen. Raadpleeg hiervoor **CMA/1/A.19 en A.20.**

¹ VLAREMA art. 1.2.1 §2 35° definieert grondstoffen als bijproducten of materialen die het einde van de afvalfase hebben bereikt, overeenkomstig artikel 36, 37 of 39 van het Materialendecreet

² Hoewel het onderwerp van deze bemonsteringsmethode steeds een afvalstof of grondstof in vloeibare, pasteuze als vaste toestand is, wordt hierna steeds gesproken over "materiaal".

2 PRINCIPE

- De monsterneming van afvalstoffen wordt steeds uitgevoerd door opgeleide personen die kunnen beschikken over de nodige monsternemingsapparatuur. De beschreven methoden moeten gekend zijn en worden beheerst, inclusief het gebruik van geschikte apparatuur (voor zover beschreven is).
- De uitvoering van de monsterneming gebeurt volgens de beslissingsschema's in §7 en monsternemingstechnieken beschreven in CMA/1/A.15 (vaste materialen), CMA/1/A.16 (vloeibare materialen) en CMA/1/A.17 (vloeibare/pasteuze materialen). De monsternemer moet, aan de hand van de beslissingsschema's oordelen welk scenario het meest van toepassing is, en welke monsternemingsapparatuur ervoor te gebruiken. Indien het in een bepaald geval niet mogelijk is om de methoden (geheel) te volgen, bepaalt de monsternemer op welke manier van de voorgeschreven methode wordt afgeweken. De keuze en motivatie moeten steeds vermeld worden op het monsternemingsverslag.
- Voor vaste materialen is de monsterneming steeds gebaseerd op het nemen van een mengmonster, bestaande uit verschillende grepen.
- Bij de monsterneming van vloeistoffen kan, afhankelijk van het monsternemingsscenario, één greep voldoende zijn als (laboratorium)monster. Er worden steeds grepen genomen van 0.35 tot 1 liter. Het laboratoriummonster moet minimaal 1 liter bedragen.
- Voor een representatieve monsterneming moet rekening gehouden worden de kwantitatieve bepalingen wat betreft greepgrootte en grootte van het veldmonster (zie CMA/1/A.14§5), aantal grepen (CMA/1/A.15 t.e.m. CMA/1/A.17) en grootte van het laboratoriummonster (CMA/1/A.18 §3).
- Slibs worden zo mogelijk op dezelfde wijze bemonsterd als vloeistoffen. Indien dit niet mogelijk is, worden ze bemonsterd als vaste materialen.
- Pasteuze materialen worden, zo mogelijk, op dezelfde manier bemonsterd als vaste stoffen. Indien het veldmonster te groot is of indien er meerdere laboratoriummonsters bereid moeten worden, is verdere monstervoorbehandeling ter plaatse noodzakelijk. Deze monstervoorbehandeling is enkel gericht op het homogeniseren en verminderen of verdelen van de monsterhoeveelheid; verkleinen van de korrelgrootte van het materiaal dient in een laboratorium uitgevoerd te worden. De toegelaten monstervoorbehandelingstechnieken ter plaatse zijn beschreven in CMA/1/A.18.
- Alle handelingen en/of beslissingen m.b.t. partijafbakening, monsterneming en monstervoorbehandeling ter plaatse worden ter plaatse genoteerd op het monsternemingsformulier en moeten naspeurbaar zijn.
- Bij het analyseverslag wordt een **bemonsteringsverslag** gevoegd, met vermelding van datum van monsterneming, beschrijving en dimensies partij, en partijafbakening indien van toepassing), uitgevoerde monsternemingstechniek, eventuele afwijkingen, aantal en hoeveelheid laboratoriummonster(s). Bij voorkeur worden schetsen en foto's toegevoegd als bijlage.

3 VEILIGHEIDSASPECTEN

Ieder moet er zich van bewust zijn dat het bemonsteren van (gevaarlijke) afvalstoffen aanzienlijke gevaren en gezondheidsrisico's met zich kan meebrengen. Hiermee worden zowel persoonlijke blootstelling door contact (huid, ogen), inademen (rook, maar ook stof, vezels, uitlaatgassen), inslikken (via voeding, roken), brand- en/of explosiegevaar van gevaarlijke en/of giftige en/of agressieve stoffen, straling (radioactief) bedoeld, evenals fysische gevaren (vallen, verdrinken, verwondingen door verkeerde manipulaties apparatuur, heffen van lasten,...)

Algemeen kan gesteld worden om nooit in onbekende situaties te bemonsteren. Hiermee worden situaties bedoeld waarbij de risico's niet kunnen worden beoordeeld of wanneer de risico's niet beheersbaar zijn door gebrek aan kennis of opleiding van de monsternemer, of door ontbreken van geschikte veiligheidsapparatuur.

Probeer in elke situatie de meest veilige monsternemingstechniek te selecteren. Voorzie bij gevaar aan persoonlijke blootstelling en, indien van toepassing, gasmonitoren of detectoren en draag de nodige persoonlijke beschermingsmiddelen (PBM's).

Handschoenen, (veiligheids)schoenen en veiligheidsbril worden ten alle tijden aangeraden in bemonsteringssituaties. Op vele bedrijfsterreinen zijn een helm en reflecterende kledij verplicht. Stof- (en gas-)maskers, oordopjes, veiligheidsharnas/bevestigingskoord zouden eveneens ter plaatse ter beschikking moeten zijn bij mogelijke blootstelling aan resp. stof, lawaai of valgevaar (putten <1.5 m). Verder ook nog: een zaklamp, brandblusser en EHBO-kit.

4 PARTIJ – PARTIJAFBAKENING

4.1 ALGEMEEN

Het vaststellen en afbakenen van de te bemonsteren partij ligt aan de grondslag van de monsterneming. Om te beginnen wordt de **monsternemings situatie en te bemonsteren partij éénduidig beschreven** door beschrijving van de locatie (eventueel vermelding van opmerkingen m.b.t. veiligheid en/of toegankelijkheid), situatieplannen, schetsen, minstens één foto (eventueel met een herkenbaar voorwerp om de locatie en/of dimensies weer te geven), 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,...

Als eerste vuistregel geldt dat **elke afgebakende partij afzonderlijk bemonsterd wordt**.

Dit wil zeggen dat één monster per afgebakende partij genomen en geanalyseerd wordt.

Een tweede vuistregel houdt in **dat een partij representatief bemonsterd moet worden**.

Voor vaste materialen en (steekvaste) pasteuze materialen zal dit monster meestal samengesteld worden uit verschillende grepen. Voor vloeistoffen kan een monster uit één greep bestaan (zie 5).

Om een uitspraak te kunnen doen over de gemiddelde samenstelling en/of eigenschappen via een mengmonster, houdt deze vuistregel dus tevens in dat partijen niet oneindig groot kunnen zijn.

De maximale partijgrootte wordt daarom vastgelegd op **1000 m³**. Zoniet zouden mogelijke verontreinigingen in de partij 'wegverdund' kunnen worden in het mengmonster.

Partijen met (steek)vaste materialen groter dan 1000 m³ worden in twee of meerdere deelpartijen (<1000 m³) opgesplitst. Deze regel geldt niet voor partijen met vloeibare en pasteuze (niet-steekvaste of vormvaste) materialen die groter zijn dan 1000m³.

De monsternemer is tevens vrij om partijen kleiner dan 1000 m³ op te splitsen in deelpartijen.

Zo'n deelpartij wordt vervolgens representatief bemonsterd. De monsternemer (of opdrachtgever) beslist in dit geval zelf hoeveel deelpartijen (max. 1000 m³) en welke deelpartijen bemonsterd worden. Het maken van situatieschetsen en/of foto's is in dit geval noodzakelijk en moet overgenomen worden op het bemonsteringsverslag. Het moet namelijk duidelijk zijn welk deel bemonsterd werd en welk deel niet. Uitspraken over de rest van de partij kunnen alleen gedaan worden, indien het aannemelijk is dat de samenstelling van de rest van de partij niet afwijkt van het (representatief) bemonsterde deel.

Opmerking 1:

Volgende gegevens kunnen bijdragen tot de beslissing of de samenstelling van het bemonsterde deel overeenkomt met de rest van de partij:

- Analyseresultaten van puntmonsters, genomen uit de rest van de partij
- Geen visueel waarneembare verschillen in de samenstelling van het afval
- Administratieve gegevens waaruit dezelfde herkomst blijkt
- Kennis van de afvalstroom, indien deze algemeen gezien weinig spreiding in de samenstelling vertoont

De afbakening van een te bemonsteren partij gebeurt op basis van volgende criteria:

- wijze van opslag (verpakking)
- wijze van ontstaan (herkomst)

Om het onderscheid te maken tussen verschillende partijen worden de criteria steeds in deze volgorde toegepast (eerst opslag, dan herkomst).

In de praktijk betekent dit dat elke opslageenheid (vat, tank, berg, compartiment) in principe als een aparte partij wordt beschouwd. Het vormt immers vanuit het oogpunt van opslag een aparte eenheid.

4.1.1 VASTE MATERIALEN

Een partij kan op verschillende manieren beschreven worden: als statische partij (voorraadhoop, tank, pallet zakken, etc.) of als (bewegende) materiaalstroom (transportband, overstortpunt, rij af- of aangevoerde vrachtwagens, etc.).

Voor statische partijen betekent de toepassing van de criteria voor partijafbakening dat elke container, vrachtwagen, silo, laadeenheid, bigbag 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.

In een (productie)proces, tijdens of bij verplaatsing via transportbanden kunnen materialen tevens beschreven worden als een continue of semi-continue materiaalstroom. De partijdefinitie wordt in dat geval afgestemd worden op het (productie)proces (bijvoorbeeld aan de hand van 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 monsterneming 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 monsterneming is meestal korter (bijvoorbeeld 1 tot 2 uren).

Een stroom vrachtwagens, treinwagons met eenzelfde kan ook aanzien worden als materiaalstroom.

Voor vaste materialen betekent een verschil in uiterlijk, kleur of fysisch voorkomen, in regel een verschil in herkomst. Indien op deze basis binnen dezelfde vracht meerdere afvalstromen kunnen worden onderscheiden, is er sprake van een gemengde partij bestaande uit meerdere partijen. Deze worden in principe afzonderlijk bemonsterd (zolang ze nog afzonderlijk te bemonsteren zijn). De monsternemer of opdrachtgever beslissen welke delen bemonsterd worden en welke niet. Een goede beschrijving van de gemengde partij en afzonderlijke (deel)partijen met volumeschatting is in dit geval noodzakelijk en moet worden overgenomen op het monsternemingsverslag.

Indien de verschillende partijen niet meer afzonderlijk te bemonsteren zijn (bijv. shredderresidu), wordt de gemengde partij als één partij bemonsterd, mét als voorwaarde dat de afvalstromen voldoende gehomogeniseerd zijn.

4.1.2 VLOEIBARE MATERIALEN

In tegenstelling tot bij gemengde partijen van vaste materialen, kan een vloeistof uit verschillende fasen bestaan, maar afkomstig zijn van éénzelfde proces (bv. waswater). Voor dergelijke (meerfasige) vloeistoffen wordt de opslageenheid per definitie als één partij gezien.

Een vaste, gedurende jaren aangekoekte laag op de bodem van vaten of opslagtanks ('vaste hiel') wordt in regel als een aparte partij beschouwd.

De maximale partijgrootte (1000 m³) is niet van toepassing voor vloeistoffen (het opdelen van vloeistof is in praktijk ook niet mogelijk). Verschillende gescheiden compartimenten binnen éénzelfde opslageenheid moeten wel afzonderlijk bemonsterd worden (bijv. tankwagons met tussenschotten).

4.1.3 PASTEUZE MATERIALEN

Pasteuze materialen worden zoveel mogelijk als vaste (indien steekvast) of vloeibare afvalstof aanschouwd, en bijgevolg ook zo afgebakend.

5 BEPALEN VAN GREEP- EN MONSTERGROOTTE EN AANTAL GREPEN PER MONSTER

5.1 ALGEMEEN

Het uitgangspunt van een representatieve monsterneming is dat elk deeltje in de partij een gelijke kans (groter dan 0) heeft om tot het uiteindelijke veld- of laboratoriummonster te behoren. Dit heeft natuurlijk een weerslag op de grootte van de genomen grepen en het uiteindelijke mengmonster, met name voor vaste materialen.

5.2 VLOEIBARE MATERIALEN

Voor vloeibare materialen is de minimale greepgrootte minder relevant. Meestal wordt er slechts één greep genomen. Greep en monster zijn in dat geval gelijk aan elkaar. De greep- of

monstergrootte is dan gerelateerd aan het gebruikte monsternemingsmateriaal. Bij voorkeur worden grepen genomen met inhoud van 350 à 1000 ml. Het veldmonster moet minimaal 1 liter bedragen; in functie daarvan moeten eventueel meerdere grepen genomen worden om tot een monster van 1 liter te komen.

5.3 POEDERVORMIGE MATERIALEN, SLIB

Poedervormige materialen zijn in feite vaste materialen met zeer kleine korrelgrootte (<1 mm). Slib bevat daarenboven nog een hoeveelheid vloeistof. Op voorwaarde dat de bemonsteringsapparatuur zo gedimensioneerd is dat alle deeltjes in het materiaal bemonsterd kunnen worden, zal een genomen greep steeds een zeer groot aantal individuele (poeder- of slib)deeltjes bevatten zodat er geen speciale eisen zijn in verband met de minimale greepgrootte. Het (veld)monster zal wel samengesteld worden uit meerdere grepen. De monstergrootte zal bijgevolg dus vooral afhankelijk zijn van het aantal grepen en inhoud van de gebruikte monsternemingsapparatuur.

5.4 VASTE MATERIALEN

Voor vaste materialen kan de minimale grootte van grepen en van het veldmonster vooraf berekend worden volgens 5.4.2 en 5.4.3. Op basis van deze richtlijnen kan de effectieve greep- en (veld)monstergrootte worden bepaald (5.4.5)³.

De hoeveelheden van greep- en monstergrootte worden steeds uitgedrukt in volume-eenheden. Door de verscheidenheid aan afvalsoorten en materialen, en bijgevolg verschillen in soortelijke dichtheid, zijn volume-eenheden veel eenduidiger om een hoeveelheid aan te geven. Bovendien is het schatten van volume op het terrein eenvoudiger uitvoerbaar dan het bepalen van massa's (weeginstrument nodig).

5.4.1 SCHATTEN VAN DE MAXIMALE KORRELGROOTTE D_{95}

De maximale korrelgrootte D_{95} is de korrelgrootte die overeenkomt met de (hypothetische) zeefmaat waarop na zeping maximaal 5 % (m/m) van het materiaal achterblijft. Anders gezegd is D_{95} de korrelgrootte waarbij 95% (op gewichtsbasis) van de deeltjes in de partij kleiner bevonden worden. Deze parameter wordt bepaald door schatting, en is dus geen bepaling of analyse op zich. Bij navraag naar het productieproces of productomschrijving bij de fabrikant kan deze schatting vaak zo al ingevuld worden (bijv. bij een zeefafscheiding kan de zeefmaat als schatting voor D_{95} gebruikt worden).

5.4.2 SCHATTEN VAN MINIMALE GREEPGROOTTE

Een greep is de hoeveelheid materiaal die in één handeling in een monsternemingsapparaat kan verzameld worden, bijvoorbeeld een gevulde gutsboor of volle schep. Voor vloeibare materialen is het de inhoud van bijvoorbeeld één monsterbuis (vloeistoflagenmonsternemer, multisampler, Beeker sampler) of monsterfles.

Het uitgangspunt bij het nemen van een greep is steeds dat **elk deeltje in de partij dezelfde kans moet hebben om bemonsterd te worden**. Dit kan natuurlijk enkel indien de opening van de bemonsteringsapparatuur groter is dan de grootste korrel of materiaaldeel(tje) in de partij.

³ Voor bepaalde (vaste) materialen is een benadering van de greep- en veldmonstergrootte op basis van een korrelgrootte niet mogelijk. Voorbeelden hiervan zijn vormgegeven materialen (zie CMA/1/A.15 §3.5), wegwerpluiers (zie §7.5 en CMA/4/B)

Voorbeeld: het is onmogelijk om met een gutsboor (dia 30 mm) een partij te bemonsteren die partikels bevat tot 50 mm. De grootste korrels zouden systematisch niet tot de greep behoren, waardoor de greep niet representatief is voor de partij.

Indien we een boor met diameter 50 mm zouden gebruiken, is de kans reëel dat de grootste deeltjes vast komen te zitten in de gutsboor, waardoor ze andere materiaaldelen zullen blokkeren. Ook in dit geval zal de greep niet representatief zijn voor de partij.

De algemene afspraak is daarom dat de **dimensies van de gebruikte monsternemingsapparatuur 3 keer groter moet zijn dan de grootste korrel, partikel of materiaaldeel (D_{95})**.

Voor fijne korrels (<3 mm) moet de opening minimaal 10 mm bedragen.

De relatie tussen korrelgrootte en minimale greepgrootte in vaste materialen wordt in Formule 1 weergegeven.

$$V_{\text{min. greepgrootte}} = (3 \times D_{95})^3 \quad \text{formule 1}$$

Waarbij:

$V_{\text{min. greepgrootte}}$ = minimale massa van de greep, in liter

D_{95} = maximale korrelgrootte van het materiaal, in mm

Deze relatie is enkel afhankelijk van dimensionele factoren. Voor een korrelgrootte D_{95} t.e.m. 40 mm worden volume-eenheden gehanteerd (3^e macht). Voor een korrelgrootte D_{95} groter dan 40 mm wordt, omwille van de praktische uitvoerbaarheid (onhandelbaar grote hoeveelheden) afgeweken van deze basisregel, en worden slechts 2 dimensies in rekening gebracht (2^e macht).

Een pragmatische benadering van de greepgrootte i.f.v. korrelgrootte-intervallen wordt gegeven in Tabel 1.

Tabel 1: minimale greepgrootte (liter) in functie van de korrelgrootte (mm)

Korrelgrootte D_{95} (mm)	Minimale greepgrootte (l)
0 - 10	0,10
11 - 20	0,20
21 - 30	0,75
31 - 40	1,5
41 - 60	2,5
61 - 80	5,0
81 - 100	7,5
> 101	20,0

Bij de vermelde greepgrootte wordt evenwel benadrukt dat het steeds om minimale hoeveelheden gaat; grotere hoeveelheden zijn steeds toegelaten, op voorwaarde dat alle grepen met dezelfde hoeveelheid worden genomen

Een bijkomend gevolg van deze afspraak is dat de minimale greepgrootte in praktijk meestal afhankelijk is van de dimensies van de gebruikte apparatuur. De inhoud van de bemonsteringsapparatuur zal de effectieve greepgrootte bepalen, maar moet steeds voldoen aan de minimale eisen in Tabel 1.

Omwille van praktische redenen wordt voor fijne materialen met korrelgrootte < 10 mm steeds een minimale greepgrootte van 100 ml genomen, op voorwaarde dat aan de dimensievoorwaarden van de gebruikte apparatuur wordt voldaan.

De minimale greepgrootte bedraagt echter steeds 100 ml.

Voor gebonden materialen kan de greepgrootte afwijken van Tabel 1. Raadpleeg hiervoor de instructies in CMA/1/A.15 §3.4.5.

5.4.3 BEPALEN AANTAL GREPEN PER MONSTER

Het aantal te nemen grepen is afhankelijk van de gekozen monsternemingstechniek in een welbepaalde monsternemingsituatie. Een minimaal aantal grepen is steeds vermeld bij de geselecteerde monsternemingstechniek (zie CMA/1/A.15 t.e.m. CMA/1/A.17).

De verschillen in aantal grepen tussen de verschillende monsternemingstechnieken zijn in sommige gevallen een compromis tussen representativiteit en haalbaarheid/uitvoerbaarheid van de bemonsteringstechniek in praktijk. In sommige gevallen wordt zelfs een rangorde gedefinieerd die de mate van representativiteit in functie van de bemonsteringstechniek aangeeft. Voor bepaalde monsternemingsscenario's bij vaste materialen (CMA/1/A.15) wordt het aantal te nemen grepen evenredig bepaald met de grootte van de partij. Voor vloeibare en pasteuze materialen, bemonsterd volgens CMA/1/A.16 en CMA/1/A.17 heeft de partijgrootte of –definitie vaak geen invloed op het aantal te nemen grepen.

Het opgegeven aantal grepen geldt steeds als minimum aantal en moet steeds gerespecteerd worden. Het vermeerderen van het aantal grepen komt de representativiteit van het monster ten goede, en is logischerwijze wel toegelaten.

Het **verhogen van het aantal grepen is zelfs aangewezen indien het materiaal als zeer heterogeen** kan verondersteld worden. Een hoge mate van heterogeniteit kan bijvoorbeeld aangetoond worden op basis van historische analysegegevens, en moet in dat geval door de opdrachtgever of projectleider van de monsterneming als instructie meegegeven worden aan de monsterner. De monsterner kan echter zelf ter plaatse eveneens beslissen om de grepen te verhogen, bijvoorbeeld op basis van aard van het materiaal (shredderresidu), productieproces, korrel- of stukgrootte (grote materiaalonderdelen) en/of ervaring.

Voor vloeistoffen (CMA/1/A.16) volstaat doorgaans één greep. Dit heeft te maken met de hogere mate van homogeniteit die in een vloeistof (materiaaldeeltjes op microschaal) kan bekomen worden ten opzichte van vaste materialen (materiaaldeeltjes op macroschaal).

In sommige gevallen zal het aantal **grepen verhoogd moeten worden om aan de minimale eisen van voor het veld- en/of laboratoriummonster(s)** te voldoen. De eisen inzake veld- en laboratoriummonsters zijn opgenomen in §5.4.4 (veldmonster) en CMA/1/A.18 §3 (laboratoriummonster)

In alle gevallen geldt dat het effectieve aantal genomen grepen steeds genoteerd worden op het monsternemingsformulier. Indien minder dan het opgegeven aantal grepen volgens CMA/1/A.15 t.e.m. CMA/1/A.17 genomen wordt, dient dit als afwijking geregistreerd te worden.

5.4.4 MINIMALE MONSTERGROOTTE (VELDMONSTER)

Naast de dimensionele eisen m.b.t. de greepgrootte is het eveneens belangrijk dat het genomen monster (we spreken hier over ‘veldmonster’) groot genoeg is om het effect van variabiliteit binnen de partij te verkleinen (verwaarloosbaar). Het veldmonster moet namelijk voldoende individuele deeltjes bevatten om op representatieve wijze het gemiddelde van een bepaalde analyseparameter te kunnen vaststellen. Deze fundamentele variabiliteit binnen een partij wordt ook wel aangeduid als de fundamentele fout in monsterneming.

Het effect van de fundamentele fout kan verminderd worden door een voldoende groot monster te nemen. Deze minimale monstergrootte³ wordt in de eerste plaats bepaald door de korrelgrootte D_{95} van een materiaal. Vervolgens zijn ook soortelijk massa ρ_{korrel} , een vormfactor f , een spreidingsfactor g , een (“verontreinigings”)factor p en de verwachte variatiecoëfficiënt VC bepalende in het bepalen van de minimale monstergrootte (in massa-eenheden).

Opmerking 2:

Een schatting (in massa-eenheden) van de minimale monstergrootte wordt gegeven volgens onderstaande formule:

$$M_{\text{monster}} = f \times \frac{1}{6} \pi (D_{95})^3 \times \rho_{\text{korrel}} \times g \times \frac{(1-p)}{CV^2 \times p} \quad \text{formule 2}$$

Waarbij:

M_{monster} = minimale massa van de greep, in g

f = vormfactor f (1 voor sferische/korrelvormige deeltjes, voor andere materialen te benaderen via $f = V_{95}/D_{95}^3$ waarbij V_{95} het volume van een deeltje voorstelt waarbij 95% in de partij kleiner bevonden worden)

D_{95} = maximale korrelgrootte van het materiaal (95% deeltjes zijn kleiner dan D_{95}), in cm

ρ = soortelijke massa (materiaaldichtheid), in g/cm^3

g = correctiefactor voor korrelgrootteverdeling

$g=1$: deeltjes even groot

$g=0.75$: smalle korrelgrootteverdeling

$g=0.50$

$g=0.25$: brede korrelgrootteverdeling

p = fractie deeltjes met een bepaalde eigenschap ($\neq$ concentratie!); voor afvalstoffen wordt doorgaans 0.1⁴ gebruikt.

CV = variatiecoëfficiënt (meestal wordt 0.1 genomen)

Meer informatie hierover is terug te vinden in CEN/TR 15310-1:2006 annex D.1.3.

Formule 2 geeft een benadering van de minimale (veld)monstergrootte in massa-eenheden. In deze (en gerelateerde) bemonsteringsmethoden worden alle kwantitatieve bepalingen echter uitgedrukt in volume-eenheden. Een specifieke berekening per monster- of matrixtype (shredder, bouw- en sloopafval, houtafval, ed.), gecombineerd met een omrekening naar volume-eenheden via de bulkdichtheid van de partij, is, gezien de veelheid aan materialen en verscheidenheid in aard/voorkomen (‘fluff’achtig, hout, steenachtig, plat rond, langwerpig, licht, zwaar) zeer omslachtig en onpraktisch voor gebruik ter plaatse.

Vandaar dat in Tabel 2 een veralgemeende berekening in volume-eenheden opgelijst werd. De randvoorwaarden zijn informatief vermeld.

⁴ Voor grond wordt voor p ook vaak 0.02 gebruikt.

Tabel 2: minimale (veld)monster grootte in functie van korrelgrootte

Korrelgrootte D_{95} (mm)	Minimale grootte veldmonster (l)
0 - 10	1,0
11 - 20	15
21 - 30	50
31 - 40	80
41 - 60	100
61 - 80	250
81 - 100	400
> 101	500

Opmerking 3: randvoorwaarden waarop Tabel 2 gebaseerd is⁵

$\rho_{\text{korrel}} = 1 \text{ g/cm}^3$

$g = 0.5$

$p = 0.1$

$CV = 0.1$

$f = 0.75$

$\rho_{\text{bulk}} = 600 \text{ kg/m}^3$

Opmerking 4:

Een andere manier om de monstergrootte te berekenen is op basis van (historische) statistische gegevens (gemiddelde, standaarddeviatie) per parameter en per monstertype. Aangezien deze informatie vooraf niet altijd gekend is, wordt de monstergrootte in deze procedure/richtlijn veralgemeend voor een brede waaier aan mogelijke contaminanten in alle mogelijke afvalmatrices. In een aantal bemonsteringssituaties zal dit leiden tot een verkeerde inschatting van de monstergrootte. Indien statistische data beschikbaar is, wordt dan ook aangeraden hiervan gebruik te maken voor een meer realistische inschatting van de monstergrootte. Voor meer info, raadpleeg CEN/TR 15310-1:2006

Indien het veldmonster uit Tabel 2 uit meerdere grepen bestaat, en deze grepen gemengd of gehomogeniseerd worden (via technieken besproken in CMA/1/A.18) spreekt men van een verzamel- of mengmonster.

5.4.5 BEPALEN/BEREKENEN EFFECTIEVE GROOTTE VAN GREPEN EN VELDMONSTER

De effectieve greepgrootte is afhankelijk van de **gebruikte apparatuur**. De **minimale greepgrootte (in liter)**, zoals vermeld in Tabel 1, moet steeds gerespecteerd worden. De opgegeven hoeveelheden gelden steeds als minimale waarde; het nemen van grotere hoeveelheden is steeds toegelaten.

De effectieve grootte van het veldmonster wordt bekomen door het **samenstellen van het vooropgestelde aantal grepen** met een effectieve greepgrootte die voldoet aan Tabel 1.

Indien het veldmonster onvoldoende materiaal oplevert om te voldoen aan de eisen van Tabel 2, wordt het aantal grepen verhoogd.

De effectieve veldmonstergrootte wordt tevens bepaald door de minimale hoeveelheid die nodig is voor analyses (laboratoriummonster(s)). Desgevallend wordt het aantal grepen verhoogd, of de greepgrootte opgedreven.

⁵ CEN/TR 15310-1:2006 annex D.1.3

Bij afspraak worden aan het laboratorium geen monsters geleverd boven 20 liter. Veldmonsters die groter zijn dan 20 liter worden gereduceerd tot maximum 10 of 20 (compost) liter. Meer instructies over de grootte van het laboratoriummonster en technieken om de monsterhoeveelheid te reduceren worden gegeven in CMA/1/A.18 ter plaatse.

5.4.6. UITZONDERINGEN VOOR GREEP- EN VELDMONSTERGROOTTE

Voor microbiologische analyses van eindproducten bij de verwerking van dierlijke bijproducten (CMA/1/A.21) en bij de bepaling van asbest in gerecycleerde granulaten (CMA/1/A.19) of in funderings-, verhardingslagen en bodemlagen (CMA/1/A.20) worden specifieke instructies opgelegd; hiervoor wordt verwezen naar de respectieve CMA-methoden.

6 MONSTERNEMINGSAPPARATUUR –EN GEREEDSCHAP

Bemonsteringsgereedschap bestaat in vele vormen en afmetingen. De keuze van het monsternemingsgereedschap wordt mede bepaald door de fysische structuur en consistentie van het materiaal, de toegankelijkheid van de monsternemingspunten en de gewenste korrelgrootte.

Algemeen geldt dat het monsternemingsgereedschap van een dusdanige samenstelling moet zijn, dat de samenstelling van het te bemonsteren materiaal niet beïnvloed wordt.

De monsternemer dient er zich bij elk gebruik van te vergewissen of het gereedschap na vorig gebruik gereinigd werd.

In de beschrijving van monsternemingstechnieken in CMA/1/A.15, A.16, A.17, A.19, A.20, A.21 en A.22 wordt de nodige apparatuur voor de basisuitrusting en facultatieve of alternatieve hulpmiddelen opgelijst. Deze basisuitrusting moet ter beschikking zijn van elke bevoegde monsternemer, en kan aangewend worden in functie van de geplande monsternames. Het is de verantwoordelijkheid van de monsternemer om uitgerust te zijn met de nodige bemonsteringsapparatuur specifiek voor de monsterneming die uitgevoerd moet worden.

De voorgestelde apparatuur fungeert als voorbeeld voor de beschreven technieken. Het gebruik van vergelijkbare of andere geschikte (en niet vermelde) apparatuur is tevens toegelaten, op voorwaarde dat met de apparatuur een representatieve, gelijkwaardige greep of monster kan worden genomen, en de structuur van de materiaaldeeltes niet aangetast worden.

Voor vaste materialen is de grootte van de monsternemingsapparatuur afhankelijk van de grootste korrelgrootte in de partij (D_{95}) en de hoeveelheid monster die nodig is. In principe moet de grootte van de monsternemingsapparatuur minstens even groot zijn dan de (berekende) effectieve greepgrootte. Als vuistregel moet zeker gelden dat **de opening van apparatuur (schep, boor) minstens 3 keer groter is dan de grootste korrel in de partij**. Voor fijne korrels (<3 mm) moet de opening minimaal 10 mm bedragen.

Bij zeer grote partijen (>20 m³ of hoogte > 2 m) moet **groot rollend materieel** worden ingezet voor de monsterneming, bijvoorbeeld **wiellader, bulldozers of graafmachines met laadschoppen, dieplepels etc.** Groot rollend materieel maakt het mogelijk grotere partijen te bemonsteren, zonder deze te moeten opsplitsen in kleinere, manueel te bemonsteren partijen. De toename van de greepgrootte vergroot tevens de representativiteit van het monster.

Voor vloeistoffen en slibs is de minimaal greepgrootte minder kritisch. Bij afspraak worden grepen genomen met inhoud van 350 à 1000 ml. Als algemene regel geldt hierbij dat steeds de volledige inhoud van het monsternemingsapparaat wordt overgebracht in een monsterrecipiënt.

Het nemen van meerdere grepen is toegelaten (bijvoorbeeld indien één handeling niet genoeg materiaal oplevert). De verschillende grepen worden zoveel mogelijk op dezelfde manier genomen, en worden ook steeds volledig overgebracht in de monsterrecipiënt voor het mengmonster (bij overlopen moet de monsterneming opnieuw uitgevoerd worden).

Voor bacteriologische analyses moet de gebruikte apparatuur steriel zijn (zie CMA/1/A.21).

7 MONSTERNEMINGSSCENARIO'S

7.1 ALGEMEEN

De methode van monsterneming wordt steeds bepaald door de omstandigheden waarin de monsterneming moet worden uitgevoerd (monsternemingsscenario). Deze omstandigheden hebben betrekking tot het soort materiaal (vast, vloeibaar, pasteus, fijnkorrelig, grofkorrelig etc.), de omvang (grootte), de doelstelling van de monsterneming, toegankelijkheid van de te bemonsteren partij en geldende veiligheidsvoorschriften.

In deze paragraaf wordt aan de hand van een beslissingsschema richtlijnen gegeven met betrekking tot de toe te passen monsternemingstechniek.

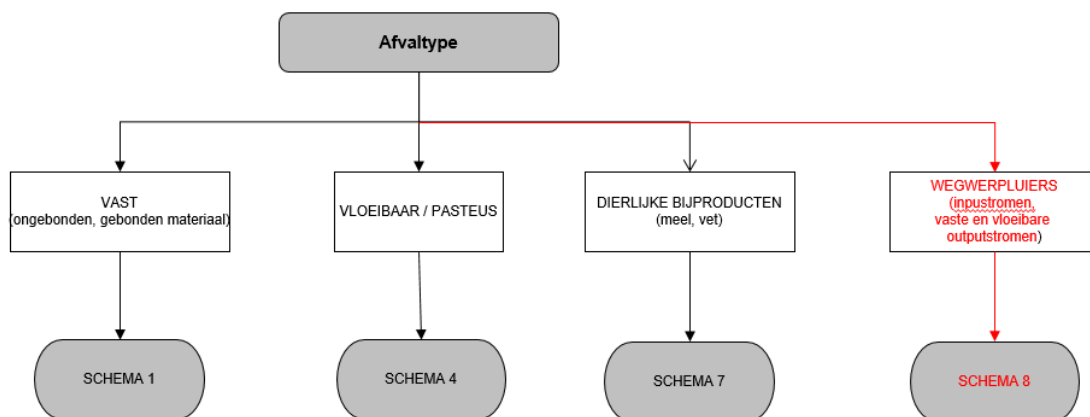
Deze monsternemingstechnieken stellen steeds de minimale inspanning voor die moet geleverd worden in een welbepaalde monsternemingssituatie. De verschillende technieken hebben niet alle dezelfde mate van representativiteit t.o.v. de te bemonsteren partij. **Het uitgangspunt is echter steeds een probabilistische benadering, nl. dat elk deeltje een gelijke kans heeft om tot het monster te behoren.** De omstandigheden van de monsterneming laten soms echter, binnen een aanvaardbare tijdsperiode, niet toe om een statistisch gebaseerde monsterneming uit te voeren. Het beslissingsschema werd daarom zo opgesteld dat de monsterneming in een bepaalde vaak voorkomende situaties minimaal "gedeeltelijk probabilistisch" wordt uitgevoerd. Naar uitvoering toe werden soms toegevingen gedaan, en wordt de monsterneming meer pragmatisch benaderd.

Het streven van een zo hoog mogelijke representativiteit van de monsterneming staat echter steeds centraal in de beschreven scenario's en situaties.

Bij de keuze van de monsternemingstechniek dienen de beslissingsschema's gevolgd te worden. Van de monsterner wordt verwacht om naar de geest van zo hoog mogelijke representativiteit te werken. Met name voor vaste materialen in statische situaties is een rangorde inzake representativiteit weergegeven (zie Schema 1). **Afwijkingen van dit schema moeten steeds gerapporteerd worden** op het monsternemingsformulier (indien mogelijk gedocumenteerd worden met schetsen, foto's etc) en worden overgenomen op het monsternemingsverslag.

Indien uit de visuele controle en/of de monsterneming zelf blijkt dat de bemonsterde partij verdachte materialen bevat, kan ook beslist worden om het verdachte materiaal afzonderlijk te bemonsteren. In dat geval spreekt men van een 'puntmonster', en niet van representatieve monsterneming. De beslissingsschema's zijn in dat geval niet van toepassing. Het monsternemingsverslag moet in dat geval wel de vermelding 'puntmonster' bevatten.

Mogelijke invloeden van het productieproces op de monsterneming mogen niet uit het oog verloren worden. Zo kan de inhoud van een silo met houtstof bij een zagerij afhankelijk zijn van de soort en de behandeling van het hout dat op dat moment verwerkt wordt.



Algemeen beslissingsschema voor monsterneming van vaste, vloeibare, pasteuze materialen, dierlijk bijproducten en wegwerpluiers

Indien er monsternames uitgevoerd worden m.b.t. de analyse van specifieke analyseparameter(s)(groepen), moet er vaak al van bij de aanvang van de monsterneming rekening gehouden worden met bepaalde afspraken en/of voorzorgsmaatregelen:

- **VOC** (vluchtige organische koolwaterstoffen): zie §7.2 en CMA/1/A.15 §3.4;
- **PFAS** (per- en polyfluorverbindingen):
 - in de mate van het mogelijke moet nagegaan worden (bij de leverancier / aan de hand van analyses) of het materiaal gebruikt bij monsternames voor analyse op PFAS, PFAS kan bevatten. Een overzicht van mogelijke PFAS-houdende elementen wordt in de checklist, opgenomen in de OVAM-document 'richtlijn PFAS-onderzoek' ([Vaktechnische informatie en FAQ grondverzet \(vlaanderen.be\)](https://vlaanderen.be/vaktechnische-informatie-en-faq-grondverzet)), weergegeven;
 - elk rechtstreeks contact met het monster moet worden vermeden, dit houdt ook rechtstreeks contact van het monster met de handschoenen in. Het is bijgevolg noodzakelijk om een gereinigd hulpmiddel te gebruiken om het staal te nemen;
 - reinigen van materiaal:
 - enkel met water van drinkwaterkwaliteit;
 - bij de toepassing van reinigingsmiddel mag enkel gebruik gemaakt worden van PFAS-vrije detergents en moet grondig worden nagespoeld. Het gebruik van Deconex is niet toegestaan;
 - het gebruik van koelelementen wordt toegestaan onder de volgende voorwaarden:
 - de koelelementen vertonen geen lekken;
 - alleen harde koelelementen worden toegestaan, de flexibele koelelementen niet omdat ze een grotere kans op scheuren hebben;
 - er wordt geen beperking opgelegd in te dragen regen-, veiligheids- en andere kledij indien aan volgende voorwaarden wordt voldaan:
 - rechtstreeks contact met het staal moet worden vermeden;
 - afloop van hemelwater via de kledij in het staal moet worden vermeden;
 - kledij aangewend bij staalname mag niet worden gewassen met wasverzachter;
 - bij het homogeniseren/kwarteren is het gebruik van HDPE of kunststof folie alleen toegestaan wanneer deze niet worden beschadigd bij de monstervoorbehandeling of bij het vullen van de recipiënten. Indien dit niet kan worden gegarandeerd, moet gebruik gemaakt worden van zuivere, onbehandelde jute (zakken);

- richtlijnen met betrekking tot conservering en recipiënten zijn opgenomen in de procedure CMA/1/B.
- ~~— gelet op de lage toetsingswaarden moet er extra aandacht besteed worden om aanrijking, cross-contaminatie en/of verliezen (sorptie) te vermijden:~~
 - ~~vermijd het **direct contact** van materialen (bijv. kledij, handschoenen,...), apparatuur en producten (bijv. huidcremes of lotions,...) waarvan gekend is dat ze mogelijk PFAS⁶ kunnen afgeven (bijv. via directe instroming in of op het monster in een regenbui, teflon/PTFE-bevattend monsternamemateriaal of inlage in doppen van recipiënten) of kunnen adsorberen (bijv. LDPE) — met het monster.~~
 - ~~spoel herbruikbaar monstername en monstervoorbehandelingsmateriaal en apparatuur dat direct contact heeft met het monster, onmiddellijk voor de monstername met water⁷ om mogelijke overdracht van een vorige monstername of contaminatie met (mogelijk PFAS-houdende) stofdeeltjes, te vermijden.~~
 - ~~trek vlak voor de monstername, en opnieuw vlak voor de monstervoorbehandeling ter plaatse (58) indien van toepassing, nieuwe wegwerphandschoenen aan en spoel deze met water⁷, zodat alle vorige handcontacten geen contaminatiebron kunnen vormen voor het monster waarop PFAS geanalyseerd wordt. Het noteren van veldregistraties en observaties en het markeren van monsterlabels mag niet uitgevoerd worden met de handschoenen waarmee nadien de monstername en monstervoorbehandeling ter plaatse wordt uitgevoerd.~~

~~Beperk zo veel mogelijk het rechtstreeks contact van de handschoenen met het monster, zowel tijdens de monstername als tijdens de monstervoorbehandeling.~~
 - ~~stof of deposities vanuit een gekende of ongekende PFAS-houdende omgeving kunnen ook een bron van contaminatie of aanrijking vormen.~~
 - ~~bemonster de oppervlaktelaag van een partij die blootgesteld is aan de omgeving niet, zowel voor vaste (voorgraven bij het nemen van een greep) als voor vloeibare materialen (onder het oppervlak bemonsteren, niet aan het oppervlak).~~

~~Bij vloeibare (waterige) materialen moet bovendien een mogelijke schuimlaag aan het oppervlak vermeden worden in het monster (schuimlagen vormen een natuurlijk 'reservoir' voor PFAS-componenten en kunnen daardoor aangerijkt zijn ten opzichte van de dieper liggende vloeistoflagen). Verwijder plaatselijk de oppervlakkig schuimlaag voor de monstername (bijv. wegdrijven m.b.v. schepstok) en bemonster eventueel de oppervlaktelaag afzonderlijk.~~
 - ~~houd het monsterrecipiënt voor en tijdens de monstername vrij van (stof)deeltjes (gesloten);~~

⁶ PFAS zijn wijdverspreid gebruikt in onder andere:

- ~~— het waterdicht maken van kledij, schoenen, ...;~~
- ~~— watervaste pennen, stiften, ...;~~
- ~~— het waterbestendig maken van papier en karton (bv waterproof papier);~~
- ~~— het vetbestendig maken van papier en karton (bv fastfood verpakkingen);~~
- ~~— het vlekbestendig maken van o.a. kledij, meubelen, ...;~~
- ~~— het waterbestendig maken van make-up, zonnecrème, handcrème, muggenspray, ...;~~
- ~~— toepassingen met teflon (bv Gore-Tex schoenen, Gore-Tex kledij, teflon slangen, teflon inlage van monsterrecipiënten ...);~~
- ~~— productie van plastics (LDPE, siliconen, ...);~~
- ~~— coatings (bv aluminiumfolie);~~
- ~~— blusschuimen;~~
- ~~— chemische ijsverpakkingen (bv Blue ice®), ...;~~

⁷ ~~water van drinkwaterkwaliteit~~

- ~~▪ het homogeniseren en kwarteren mag niet rechtstreeks op de (bijv. betonnen) ondergrond van de bemonsteringsite uitgevoerd worden.~~
- ~~▪ beperk de blootstellingstijd van het monster met de omgeving tijdens de monsterneming (het verzamelen van de grepen) en tijdens de monstervoorbehandeling ter plaatse (homogeniseren, kwarteren);~~
- ~~▪ beperk de tijd dat de recipiënt geopend wordt om het monster erin over te brengen.~~
- Andere niet-expliciet genoemde parameter(groepen): voor parameters buiten het Vlarel-erkenningspakket van het te bemonsteren matrixtype dienen de conserverings- en analysevoorschriften in CMA geraadpleegd en/of besproken te worden met het analyselaboratorium.

7.2 VASTE MATERIALEN

Onder vaste materialen vallen oa. volgend monstertypes uit de erkenningspakketten afval volgens de OVAM: bouw- en sloopafval, assen en slakken, shredderafval en houtafval. De monsternemingstechnieken zijn vaak ook toepasbaar op steekvaste pasteuze materialen, bijvoorbeeld (ontwaterde) zuiveringsslib, filterkoeken van diverse slibfracties.

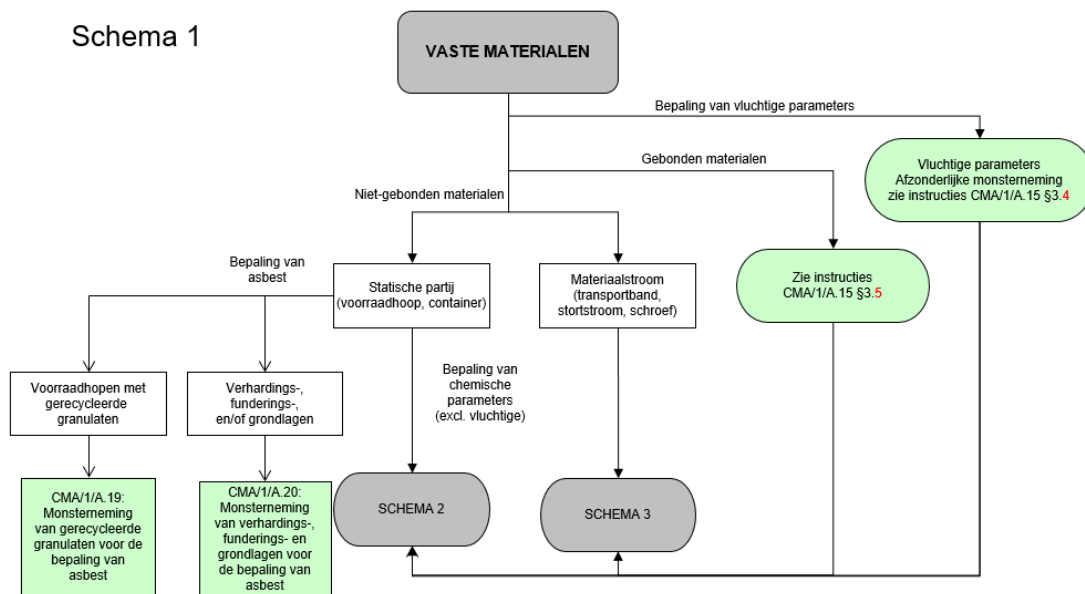
Voor de bepaling van asbest worden specifieke monsternametechnieken voor voorraadhoppen met gerecycleerde granulaten opgelegd in CMA/1/A.19. Voor de bepaling van asbest in verhardings-, funderingslagen en bodemlagen met of verontreinigd met gerecycleerde granulaten wordt de uitvoering van een terreinonderzoek, zowel administratief als via monsterneming, beschreven in CMA/1/A.20.

Voor de bepaling van vluchtige parameters (VOC) kan een uitgebreide monsterneming tot aanzienlijke verliezen leiden, bijvoorbeeld door langdurig contact aan de lucht bij het nemen van meervoudige grepen, door manipulaties bij het homogeniseren van grepen en verdelen tot laboratoriummonster(s), vervluchtiging en diffusie door ongeschikte verpakking, etc..

Daarom wordt voor deze parameters aanbevolen om een **afzonderlijke monsterneming**, vaak bestaande uit één greep of monsterneming om luchtcontact te minimaliseren, uit te voeren. Dit wil zeggen dat, ook voor vaste en pasteuze materialen, alvast afgeweken wordt van het principe van een (meng)monster bestaande uit meerdere grepen.

Meer specifieke instructies met betrekking tot het nemen van monsters ter bepaling van vluchtige parameters zijn opgenomen in CMA/1/A.15 §3.4.

Schema 1



Schema 1: beslissingsschema voor vaste materialen

Voor gebonden materialen zijn eveneens afzonderlijke instructies opgenomen in CMA/1/A.15 §3.4.5. Onder de noemer ‘gebonden’ vallen zowel materialen waarbij de vormgevende stap deel uitmaakt van een bepaald productieproces (bijv. gebonden beton- of metselwerkproducten) als materialen die een bijproduct zijn van een bepaald productieproces (bijv. grote (stuk)slakken bij een metallurgische proces). In beide gevallen gaat het echter om materialen met dimensie(s) groter dan 40 mm, en dit in het merendeel van de onderlinge korrels of materiaalonderdelen.

In de mate van het mogelijke worden dezelfde bemonsteringstechnieken als voor andere vaste (fijnkorrelige) materialen gevolgd, met dit verschil dat de greepgrootte en/of monsterhoeveelheid en/of de manier om tot die grepen te komen kan afwijken (bijv. dwarsdoorsnede, boring, vijsel). Verder wordt er voor gebonden materialen die deel uitmaken van productieproces, de mogelijkheid geboden om de monsterneming uit te voeren op het (verse) mengsel van de grondstoffen in plaats van het gebonden product zelf (bijv. ‘natte’ betonmengsel i.p.v. uitgeharde beton).

Algemeen wordt er voor vaste materialen een onderscheid gemaakt tussen bemonsteringsscenario's voor statische partijen (Schema 2) en partijen in beweging (materiaalstromen, Schema 3). De keuze tussen beide scenario's wordt ingegeven door de omstandigheden (toegankelijkheid, veiligheid, etc.) en de doelstelling van de monsterneming (handhaving/inspectie, productiecontrole).

7.2.1 MONSTERNEMING VAN STATISCHE PARTIJEN

Met een statische partij of (voorraad)hoop wordt een hoeveelheid materiaal bedoeld die op een bepaalde locatie aanwezig is, al dan niet in gebruik.

Schema 2 maakt een onderscheid in omstandigheden van de monsterneming naargelang het de monsterneming van een voorraadhoop betreft (meestal horizontaal te bemonsteren vanuit de begane grond) of het om monsterneming gaat die verticaal bemonsterd moet worden (bijv. afval opgeslagen in een open container of vrachtwagen (VA3)). Voor deze laatste wordt de voorkeur gegeven aan geloste (container)vrachten. Na het lossen zijn vrachten veel beter visueel te inspecteren en beter toegankelijk voor een manuele monsterneming.

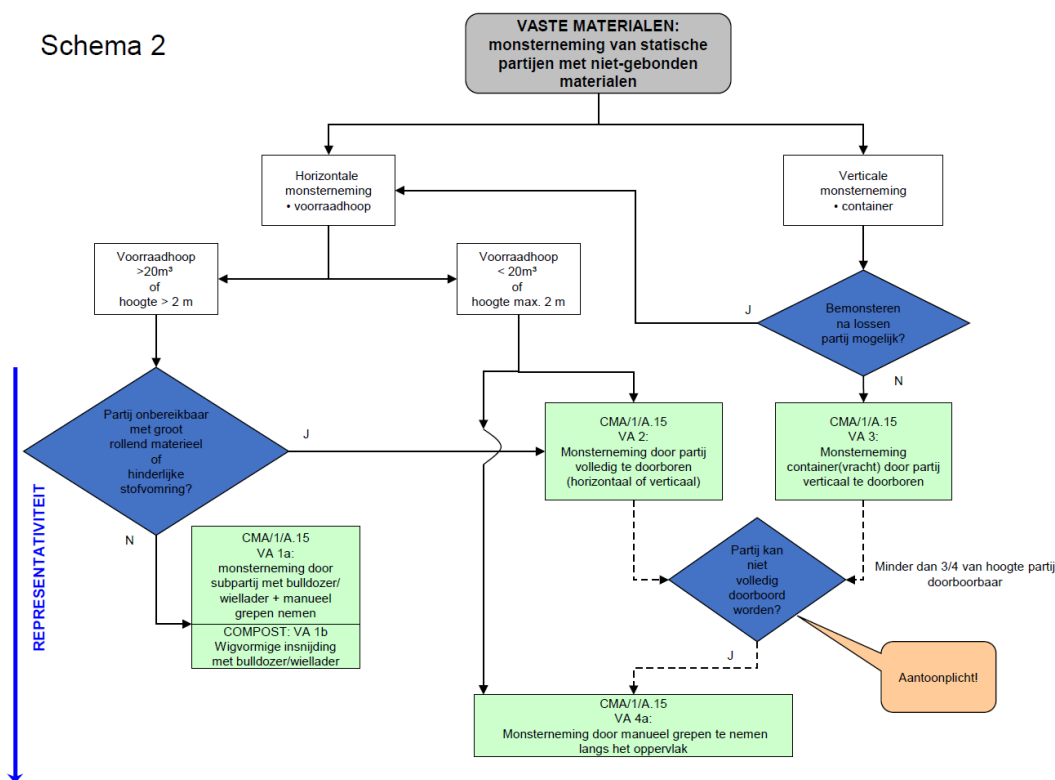
De aanbevolen monsternemingstechniek voor grote voorraadhopen ($>20 \text{ m}^3$ of hoogte $> 2 \text{ m}$) is via het nemen van subpartijen (min. 4) met groot rollend materieel (bulldozer, wiellader, graafmachine met laadschop (VA1a). Voor compost werd een alternatieve methode gedefinieerd door het maken van wigvormige insnijdingen met bulldozer/wiellader met laadschop (VA1b). Het aantal subpartijen of insnijdingen (compost) is afhankelijk van de grootte van de partij.

De referentiemethode voor kleinere voorraadhopen ($<20 \text{ m}^3$ of hoogte $< 2 \text{ m}$) is via 2 volledige doorboringen van de partij, naar keuze horizontaal, verticaal, of een combinatie van beide (VA2).

Indien het materiaal of voorraadhoop niet toegankelijk is met groot rollend materieel of niet (volledig) penetreerbaar is en alle voorgaande bemonsteringstechnieken VA1, VA2, VA2b en VA3 niet toepasbaar zijn, is de manuele methode door het nemen van grepen langs het oppervlak (VA4) de enige uitweg. Bij het toepassen van deze methode geldt echter een aantoonplicht voor de ongeschiktheid van voorgaande methodes. Dit wil zeggen dat de oorzaak of moeilijkheden geregistreerd en gedocumenteerd moeten worden.

De manuele methode (VA4) heeft een meer beperkte mate van representativiteit ten opzichte van de methode met bulldozer (VA1, gemiddelde representativiteit) en de methodes via volledig doorboren van een partij op horizontale (VA2) of verticale (VA3) wijze (hoge representativiteit).

Schema 2



Schema 2: monsterneming van statische partijen met vaste materialen

7.2.2 MONSTERNEMING VAN MATERIAALSTROMEN

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

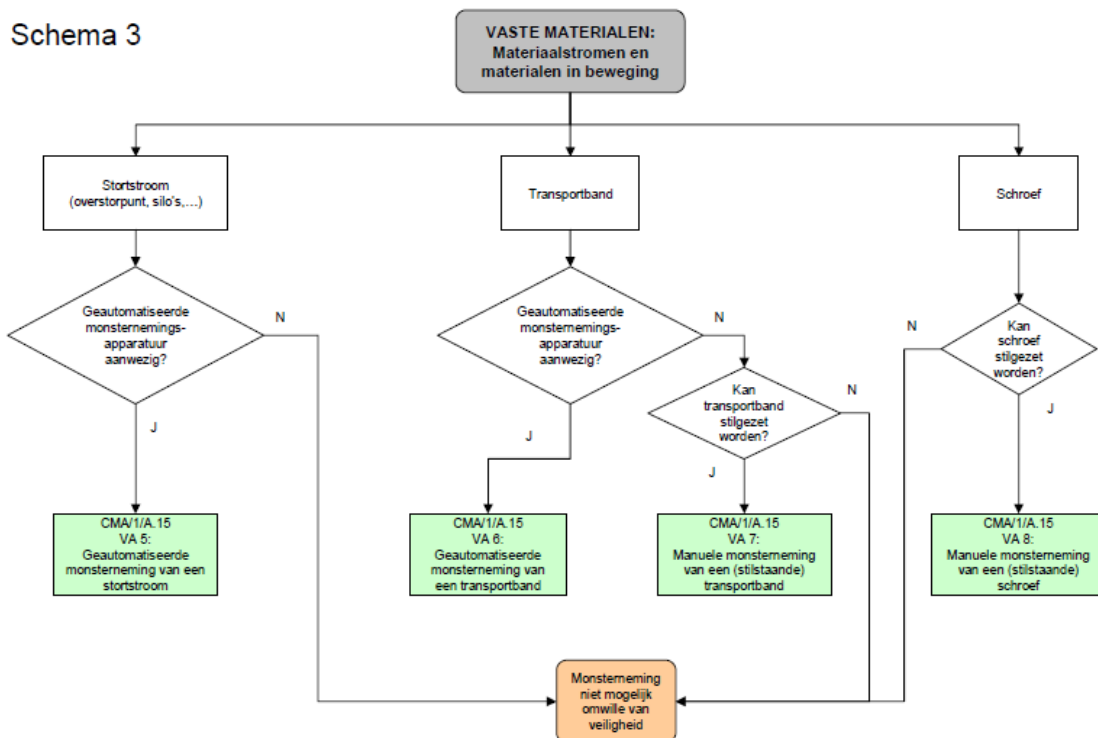
- materiaalstromen op een transportband
- stortstroom
- materiaalstroom via schroef

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

De beschreven monsternemingstechnieken hebben betrekking op:

- geautomatiseerde monsterneming van een stortstroom (VA5)
- geautomatiseerde monsterneming van een transportband (VA6)
- manuele monsterneming van een (stilstaande) transportband (VA7)
- manuele monsterneming van een (stilstaande) schroef (VA 8)

Materiaalstromen worden bij voorkeur bemonsterd via geautomatiseerde on-line monsternemingapparatuur (VA5, VA6), maar kan ook handmatig gebeuren indien geen on-line monsternemingsapparatuur geïnstalleerd is. Met name bij handmatige monsterneming van materiaalstromen, geniet de monsterneming van een transportband de voorkeur boven monsterneming van een stortstroom/overstortpunt (omwille van veiligheidsredenen).



Schema 3: monsterneming van materiaalstromen en vaste materialen in beweging

7.3 VLOEIBARE EN PASTEUZE MATERIELEN (INCLUSIEF SLIBS)

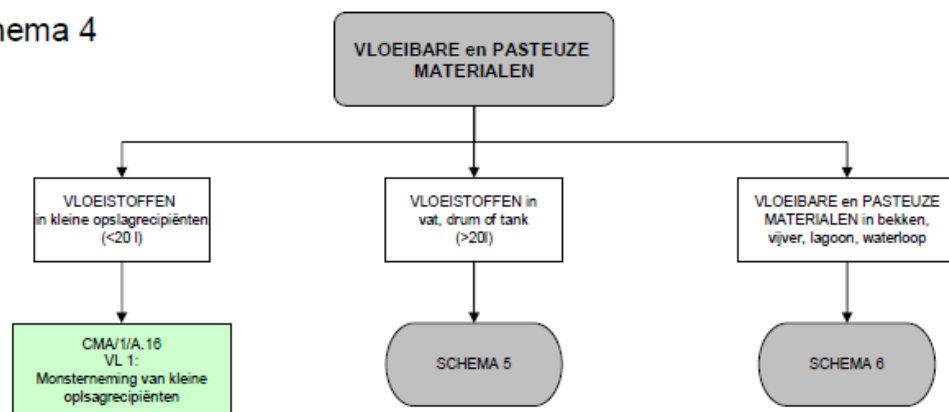
De monsterneming van vloeibare en semi-vloeibare materialen vormt een speciale uitdaging in het verzamelen van een representatief monster. Onder de noemer vloeistoffen vallen een brede waaier van afvalstoffen, die dikwijls in de meest uiteenlopende manieren worden opgeslagen. Meestal gaat het niet om een zuivere chemische stof, maar om suspensies of vloeistofmengsels met variërende dichtheid, viscositeit en samenstelling.

Onder de noemer (vloeibare) pasteuze materialen worden bijvoorbeeld zuiveringssliben van (riool) waterzuiveringsinstallaties en/of diverse industriële processen verstaan.

De voorgeschreven bemonsteringstechnieken omvatten instructies voor:

- vloeistoffen in kleine opslagrecipiënten (VL1)
- vloeistoffen in vaten, drums of tanks (Schema 5)
- (vloeibaar) pasteuze (slibachtige) materialen in bekken/vijver/lagoon of waterloop (Schema 6)

Schema 4



Schema 4: monsterneming van vloeibare en pasteuze materialen

De methode voor vloeistoffen voorziet ook in een visuele inspectie van de te bemonsteren vloeistof. Deze is gericht op het identificeren van verschillende fasen in de partij (vast-vloeibaar, vloeibaar-vloeibaar) en in de identificatie van het medium (waterig, niet-waterig).

Er worden bemonsteringsscenario's beschreven voor een monsterneming van vloeistoffen:

in kleine opslageenheden met inhoud tot 20 liter (bijvoorbeeld flessen, jerrycans) (VL1)

in vaten, drums, kleine tanks met een hoogte tot 2 m

- algemene procedure voor homogene, heterogene en gelaagde vloeistoffen (VL2)
- alternatieve procedure voor gelaagde vloeistoffen (VL3)

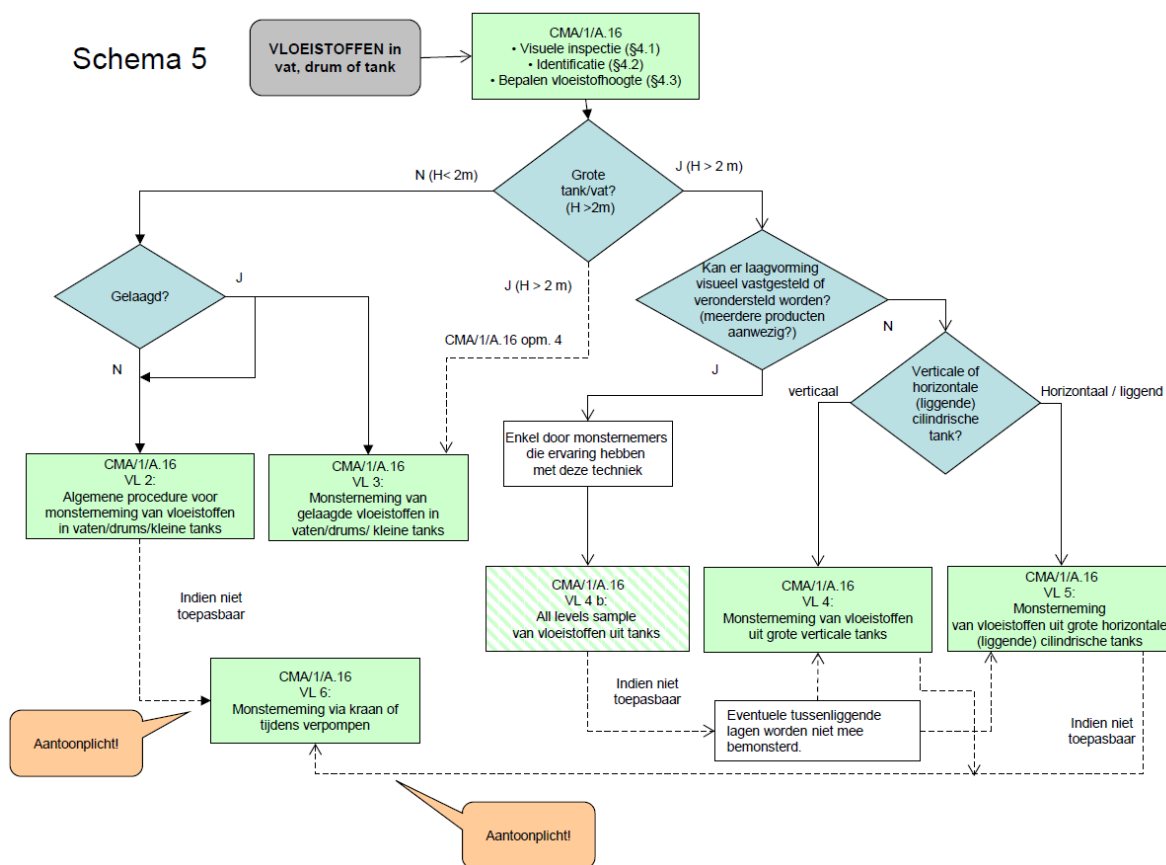
in cilindrische tanks met een hoogte van meer dan 2 m.

- verticale (staande) tanks (VL4)
- horizontale (liggende) cilindrische tanks (VL5)

via kraan of tijdens verpompen (VL6)

Voor deze laatste techniek (VL6) geldt een aantoonplicht voor de ongeschiktheid van voorgaande methodes. Dit wil zeggen dat de oorzaak of moeilijkheden geregistreerd en gedocumenteerd moeten worden.

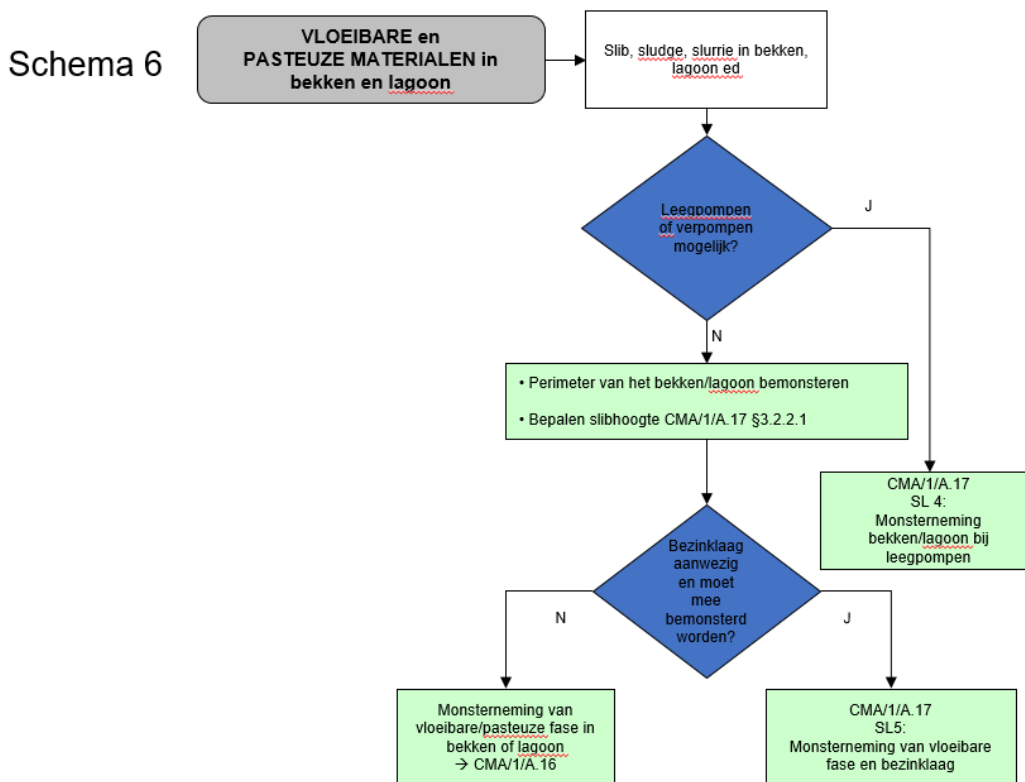
De monsterneming van pijpleidingen, grote opslageenheden, zoals landtanks en (zee)schepen (met een inhoud van meer dan 20 m³) of andere dan cilindrische tanks (ovaal, etc.) worden niet expliciet opgenomen in deze procedure.



Schema 5: monsterneming van vloeistoffen uit een vat, drum of tank

Voor vloeibare en/of pasteuze materialen, zoals slibs, worden technieken beschreven voor monsterneming van bekkens, lagoons, vijvers, etc. Hierbij wordt rekening gehouden met de verscheidenheid aan situaties en onderwerp van de monsterneming:

- monsterneming van vloeibare fase en bezinklaag in bekkens of lagoon
- monsterneming van vloeibare fase in bekkens of lagoon

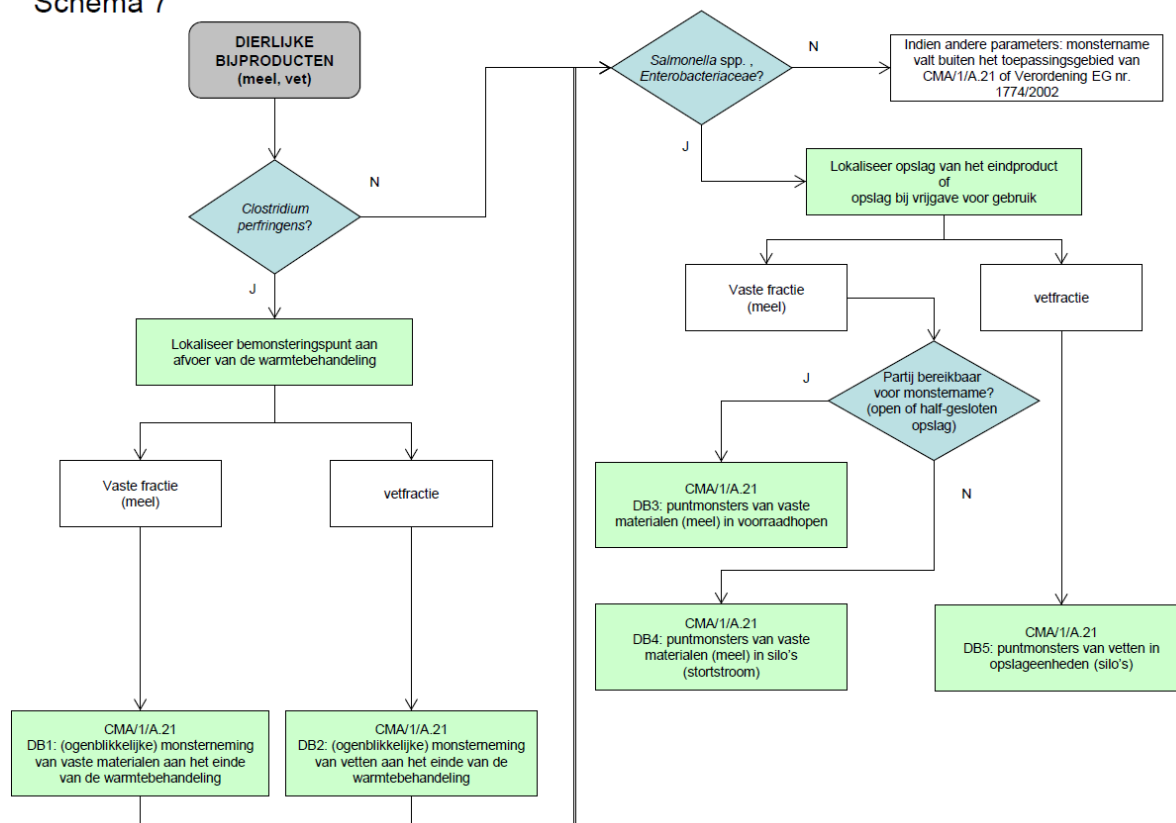


Schema 6: monsterneming van vloeibare en pasteuze materialen in bekken of lagons

7.4 DIERLIJKE BIJPRODUCTEN

In tegenstelling tot de monsternemingstechnieken voor andere milieuparameters, wordt bij de monsterneming van dierlijke bijproducten voor microbiologische parameters, afgeweken van het principe dat er één mengmonster (cfr. veldmonster) wordt samengesteld uit verschillende puntmonsters. Voor dierlijke bijproducten worden er namelijk één of meerdere enkelvoudige puntmonsters afzonderlijk van elkaar genomen (géén mengmonster(s)). Het aantal puntmonsters dat moet genomen worden, alsook de situering van de monsternaming in de verwerkingsmethode, worden per parameter vastgelegd conform de implementatie Verordening voor dierlijke bijproducten (zie instructies in CMA/1/A.21).

Schema 7



Schema 7: monsterneming van vaste en vloeibare dierlijke bijproducten

7.5 WEGWERPLUIERS

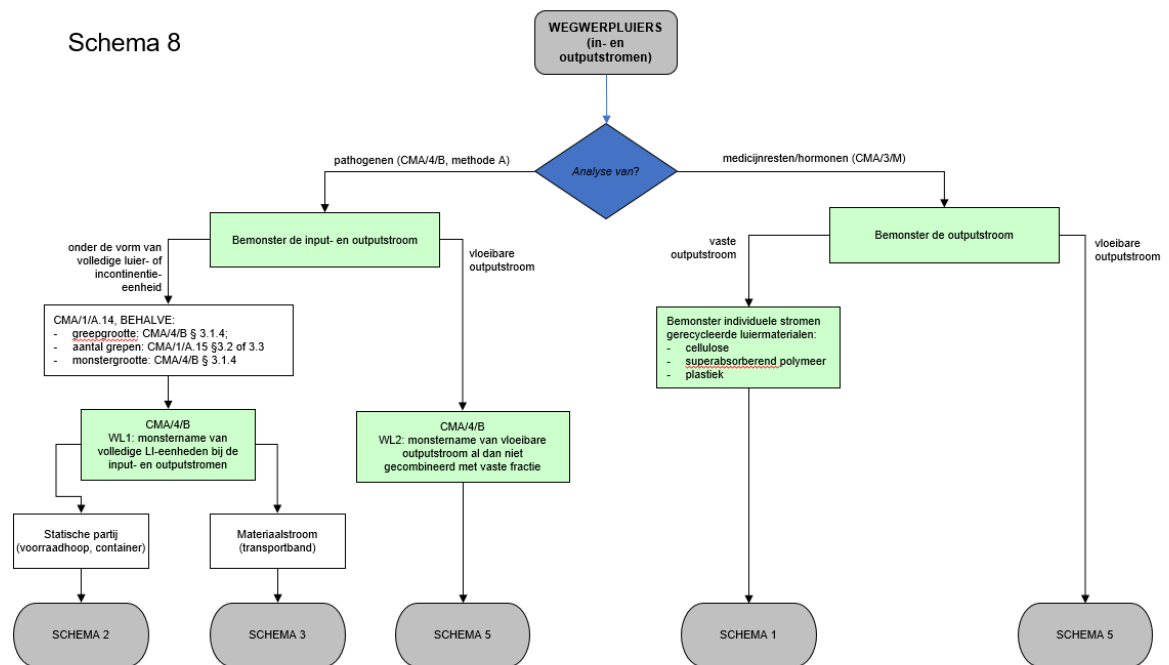
Voor de monsterneming van wegwerpluiers (nl. luier voor baby of incontinentiemateriaal voor volwassene voor éénmalig gebruik) dienen afhankelijk van de te volgen analysemethode, uitsluitend de vaste/vloeibare outputstromen van de recyclage-unit bemonsterd te worden, of dienen eveneens de vaste inputstromen van de recyclage-unit bemonsterd te worden.

Bij monsterneming van de vaste input- of outputstromen uit een partij wordt voor een greep één luier of incontinentiemateriaal ('L'-eenheid) beschouwd.

Voor de monsterneming van vaste outputstromen bestemd voor kwantitatieve bepaling van geselecteerde medicijnresten en hormonen, en voor de berekening van het aantal grepen wordt verwezen naar CMA/1/A.15 Afvalstoffen – grondstoffen Monsternemingstechnieken vaste materialen (monsterneming van statische partijen of partijen in beweging).

Voor de monsterneming van vloeibare outputstromen bestemd voor kwantitatieve bepaling van geselecteerde medicijnresten en hormonen wordt verwezen naar CMA/1/A.16 Afvalstoffen – grondstoffen Monsternemingstechnieken vloeistoffen.

Voor de monsterneming met als doel het aantonen van de afwezigheid van pathogenen in de teruggewonnen grondstoffen van de recyclage van wegwerpluiers wordt verwezen naar CMA/4/B Bacteriologische analyses op teruggewonnen grondstoffen na de recyclage van wegwerpluiers.



Schema 8: monsterneming bij de recyclage van wegwerpluiers en incontinentiemateriaal

8 MONSTERVEROORBEHANDELING TER PLAATSE

Om de representativiteit van het genomen monster ten opzichte van de bemonsterde partij te garanderen, is de genomen hoeveelheid materiaal (grepen) en het hieruit samengestelde veldmonster soms vele malen groter is dan de benodigde hoeveelheid voor analyse (laboratoriummonster). Een degelijk uitgevoerde monsterveroorbehandling ter plaatse is noodzakelijk om deze representativiteit, ook na het maken van het laboratoriummonster, te garanderen.

De instructies omtrent de toegelaten monsterveroorbehandling ter plaatse is beschreven in CMA/1/A.18. Een samenvatting volgt hierna:

De verschillende mogelijkheden voor de monsterveroorbehandling ter plaatse zijn uitsluitend gericht op:

- het samenstellen van een veldmonster (indien van toepassing) en
- verkleinen (reduceren) van de monsterhoeveelheid van veldmonster naar laboratoriummonster en
- eventuele deelmonsternamen (contra-analyse, reservemonsters ed.) van het genomen veldmonster

teneinde overdracht van de monsters, opslag, conservering en het transport naar het analyselaboratorium te vergemakkelijken.

Wijzigingen van de materiaalintegriteit (bijv. verkleinen van deeltjesgrootte)⁸ en/of deelmonsternamen met betrekking tot het nemen van analyseporties bij vaste materialen veroorzaken verliezen van fijne deeltjes en mogen daarom *enkel in het analyselaboratorium* worden uitgevoerd.

Voor richtlijnen i.v.m. monsterveroorbehandling in het laboratorium wordt verwezen naar CMA/5/A. Indien de monsternemer oordeelt dat wijzigingen van materiaalintegriteit en de uitvoering ervan ter plaatse, noodzakelijk is, moeten de uitgevoerde handelingen en gebruikte apparatuur beschreven worden in het monsternemingsformulier en overgenomen worden in het -verslag.

Bij afspraak worden laboratoriummonsters van vaste of pasteuze monsters beperkt tot 10 of 20 (compost) liter. Grotere veldmonsters worden daarom steeds gereduceerd in hoeveelheid tot maximum 10 of 20 liter. Voor (fijn- of matig) korrelige materialen (< 40 mm) worden kleinere hoeveelheden voor het laboratoriummonster gedefinieerd. Raadpleeg hiervoor CMA/1/A.14 §5.4.4 en CMA/1/A.18 §3.

Voor vloeibare monsters is de normale hoeveelheid 1 liter, tenzij andere afspraken met het laboratorium gemaakt worden (bijv. voor waterige monsters, zie CMA/1/A.18 §3.2.2).

De concrete handelingen en aandachtspunten bij de monsterveroorbehandling ter plaatse zijn als volgt:

- Voor de monsterveroorbehandling ter plaatse bij de monsterneming voor de analyse van asbest (CMA/1/A.19, CMA/1/A.20) en voor microbiologische parameters (CMA/1/A.21, CMA/4/B) wordt verwezen naar de respectievelijke CMA's.

⁸ De monsterneming van vormgegeven materialen vormen hierop een uitzondering. Het nemen van grepen houdt bij deze materialen vaak in dat een dwarsdoorsnede, boring of vijlsel moet genomen worden.

- Vaste materialen in beperkte hoeveelheden (< 100 l) kunnen ter plaatse manueel omgescheept worden tot een representatief veldmonster wordt bekomen. Courante technieken voor het reduceren van de monstergrootte op het terrein en verdelen m.b.t. eventuele contra-expertisemonsters zijn (statisch) spleetverdelen en kwarteren. Voor grote hoeveelheden wordt de “lange hoop”-methode toegepast. Via deze technieken wordt de monsterhoeveelheid telkens gehalveerd.
- Algemeen worden pasteuze, kneedbare materialen (bijv. zuiveringsslib, kleiachtige materialen) aanzien als vaste materialen. Om te homogeniseren worden ze manueel bewerkt en gekneet totdat een homogene brij wordt bekomen.
Een uitzondering hierop vormen natte slibachtige materialen (bijv. niet-ontwaterde zuiveringsslibs). Deze kunnen onvoldoende met manuele technieken gehomogeniseerd worden en zijn mechanische mixers (type verf- of cementmenger) aangewezen waarvoor stroom of aandrijving moet voorzien worden. Aangezien deze voorzieningen niet vereist zijn in de basisuitrusting voor monstervoorbehandeling ter plaatse, wordt bij voorkeur door het laboratorium uitgevoerd. Indien de monsternemer op het terrein kan beschikken over dergelijke apparatuur en aandrijving, mag de homogenisatie ter plaatse uitgevoerd worden, mits voldoende aandacht voor de zorgvuldige uitvoering.
- Voor vloeibare monsters wordt een onderscheid gemaakt tussen niet-waterige (olie e.d.) en waterige media. Voor niet-waterige media wordt de homogenisatie en/of deelmonsterneming zo veel mogelijk beperkt omdat de beschikbare middelen ter plaatse hiervoor vaak te beperkt zijn of onvoldoende (manuele technieken) om tot een goede monstervoorbehandeling te komen. Niet waterige media worden dus in principe niet ter plaatse gehomogeniseerd of verdeeld; meerdere exemplaren van monster worden, indien nodig, bereid via afzonderlijke monsterneming (greep trekking).
Waterige monsters kunnen eenvoudig gemengd of gehomogeniseerd worden door opschudden, roeren of rollen. Onmiddellijk na homogenisering kunnen de nodige deelmonsters uitgegoten worden in één of meerdere (voorgeconserveerde) monsterreceptiënten. Richtlijnen in verband met de wijze van conservering en volume in functie van de analyseparameter worden gegeven in het Compendium voor Analyse van Water (WAC)

De verschillende stadia van de monstervoorbehandeling ter plaatse moeten steeds zo uitgevoerd worden dat de representativiteit van het bekomen monster (laboratoriummonster) gegarandeerd blijft. Hiervoor moet de monsternemer uitgerust zijn met de nodige apparatuur en hulpmiddelen of kunnen beschikken over een mobiel laboratorium.

Om de staat en integriteit van het (de) genomen monster(s) te garanderen moet de monstervoorbehandeling ter plaatse afgeschermd kunnen worden van regen en wind om verliezen (vervluchtiging van vocht en/of vluchtige componenten, fijne deeltjes) en/of kruisbesmetting te vermijden.

Indien de middelen, de omstandigheden of de mate van heterogeniteit van het materiaal de goede uitvoering van de monstervoorbehandeling ter plaatse niet toelaten, moet(en) het monster, deelmonster of grepen als dusdanig bezorgd worden aan het analyselaboratorium, vergezeld met instructies voor het samenstellen van het uiteindelijke laboratoriummonster.

9 VERPAKKING EN CONSERVERING LABORATORIUMMONSTERS

9.1 VERPAKKING

9.1.1 ALGEMEEN

Het monster wordt verpakt in schone, goed afsluitbare monsterflessen, -potten of –emmers, bij voorkeur met brede hals of opening om het vullen te vergemakkelijken. In CMA/1/B (Tabel 2 en 3) worden richtlijnen gegeven i.v.m. de conservering en verpakking.

In verband met veiligheid wordt aangeraden om de (glazen) monsterrecipiënten (flessen, potten, emmers) na afsluiting in een kunststof zak te verpakken (bijv. om morsen te voorkomen, bij glasbreuk).

Voor grote hoeveelheden vast materiaal kunnen ook stevige kunststof zakken in plaats van flessen, potten, emmers, ed. gebruikt worden. De lucht wordt zoveel mogelijk uit de zak gelaten en de zak moet stevig gesloten worden.

Voor veel parameters zijn (donkere) glazen recipiënten met brede hals en inhoud van 1 liter aangewezen. Voor (grof-)korrelige materialen (>10mm) zijn grotere goed afsluitbare PE/PP recipiënten (emmers met deksel) meer geschikt. Deze zijn beschikbaar in verschillende volume en afmetingen.

Sommige materialen kunnen gasontwikkeling veroorzaken, bijv. zuiveringsslib; voor dergelijke materialen mag de verpakking slechts voor $\frac{3}{4}$ gevuld worden.

Maak de buitenkant van de monsterrecipiënten proper zodat deksels goed gesloten kunnen worden. Besmeurde monsterrecipiënten kunnen tevens het voertuig en hulpmiddelen tijdens transport contamineren, en vormen hierdoor een veiligheidsrisico voor de transporteur, monsterontvanger van het laboratorium of andere tussenpersonen.

In juridische aangelegenheden kan verzegeling noodzakelijk zijn.

9.1.2 SPECIFIEKE INSTRUCTIES VOOR ANALYSEPARAMETER

- Indien vluchtige organische verbindingen geanalyseerd moeten worden, moet de monsterrecipiënt (bij voorkeur glas, inox) volledig gevuld worden, en zo mogelijk, luchtdicht (met PTFE liner in deksel) worden afgesloten;
- Steriele monsterrecipiënten of zakken voor bacteriologische parameters;
- veilig verpakken asbest (luchtdicht, scheurbestendig) met waarschuwingsticker (zie CMA/1/A.19, CMA/1/A.20);

9.2 ETIKETTERING

Het monster wordt voorzien van een etiket met specifieke identificatiegegevens:

- aard van de genomen afvalstof

- datum van de monsternaming
- identificatie monsternemingsinstantie
- uniek monsternummer (volgnummer)

De gebruikte etiketten en inkt moeten waterbestendig zijn (bijv. bij condensvocht bij koeling). De etiketten moeten stevig aangebracht worden op de monsterrecipiënten zodat onderlinge verwisseling of verlies niet mogelijk is. Voorgeprinte labels en/of barcodes vergemakkelijken de etikettering.

9.3 CONSERVERING

Het toevoegen van conserveermiddelen ter plaatse aan vaste, vloeibare of pasteuze monsters is doorgaans niet noodzakelijk, tenzij voor waterige vloeistoffen.

Voor waterige vloeistoffen mag ter plaatse geconserveerd worden. In dat geval wordt verwezen naar de richtlijnen voor conservering in het WAC. Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van voorgeconserveerde monsterrecipiënten in functie van de analyseparameter.

Voor de analyse van vluchtige parameters op vaste, vloeibare en pasteuze materialen geven de handelingen m.b.t. homogeniseren en verdelen aanleiding tot verliezen. Voor deze parameters wordt bij voorkeur een afzonderlijke monsterneming voorzien (zie CMA/1/A.15).

10 TRANSPORT EN MONSTEROVERDRACHT

Monsters worden onmiddellijk (indien mogelijk), en gekoeld naar het analyselaboratorium getransporteerd, tenzij er in CMA/1/B geen koele opslag vereist is. Vermijd in elke geval blootstelling aan licht en hitte tijdens het transport en/of eventuele tussenopslag. Monsters voor analyse van vluchtige verbindingen moeten altijd koel getransporteerd worden.

Bewaring onder transportomstandigheden is maximaal 24h toegelaten, of maximaal 12h indien parameters met een houdbaarheid van minder dan 1 dag, geanalyseerd moeten worden.

Indien dit niet mogelijk is, moeten de monsters koel bewaard worden onder laboratoriumomstandigheden.

Voor glazen monsterrecipiënten moeten tijdens het transport geschikte maatregelen voorzien worden voor om glasbreuk te vermijden.

Een belangrijke schakel in het ketenbeheer van de analyse op afvalstoffen is de overdracht van monsters van monsternemer naar laboratorium. Alle actoren die betrokken waren bij monsterneming, transport, tussenopslag en analyse moeten naspeurbaar zijn, en worden bij voorkeur vermeld op het monsternemingsformulier.

Instructies m.b.t. monstervoorbehandeling moeten ook duidelijk overgedragen worden aan het analyselaboratorium (bij voorkeur via monsternemingsformulier, maar kan ook op afzonderlijk overdracht- of analyseaanvraagformulier).

11 REGISTRATIE EN RAPPORTERING

11.1 MONSTERNEMINGSFORMULIER

De partijdimensies en alle uitgevoerde handelingen bij monsterneming en monstervoorbehandeling ter plaatse moeten nadien **naspeurbaar** zijn. Deze worden ter plaatse ingevuld op het monsternemingsformulier.

Een eenduidige locatie-aanduiding (bijv. GPS-coördinaten), situatieplannen, schetsen en minstens 1 foto van de partij en/of het bemonsterde materiaal worden gebruikt om de monstername te documenteren, en moeten beschikbaar zijn als ruwe data van de monstername. De aanduiding van het standpunt van de foto op schets/plan is optioneel. Indien het gaat om gemengde partijen of partijen die opgedeeld werden in deelpartijen (> 1000m³ of slecht toegankelijk), moet de partijafbakening duidelijk op schets of foto gedocumenteerd worden.

11.2 MONSTERNEMINGSVERSLAG

Van de monsterneming moet een verslag worden opgesteld welke bij het analyseverslag gevoegd wordt. Het monsternemingsformulier en eventuele bemerkingen en/of afwijkingen vormen de basis van dit verslag.

In praktijk kan het monsternameverslag ook deel uit maken van een totaalrapportering of integraal onderzoeksverslag waarin zowel monstername, analyses, analyseresultaten en discussie behandeld wordt.

Indien monsterneming en analyse niet door eenzelfde instantie of laboratorium uitgevoerd worden, moet een bemonsteringsverslag of de nodige gegevens van de monsterneming voor vermelding in de totaalrapportering aan de volgende schakel in het ketenbeheer van de analyse bezorgd worden.

Het verslag moet ten minste volgende gegevens bevatten:

- Verwijzing naar deze CMA-methode (CMA/1/A.14).
- Datum en uur van monsterneming
- Monsternemer of instantie die monsterneming uitvoerde (enkel indien verschillend van het analyselaboratorium)
- Eenduidige identificatie van de partij via GPS-coördinaten of schets/situatieplan als bijlage, en dimensies van de bemonsterde partij, inclusief partijafbakening of gemengde partij indien van toepassing (foto's zijn niet verplicht in het monsternamingsverslag)
- Gebruikte monsternemingstechniek
- Eventuele afwijkingen van de gevolgde methoden in de beslissingsschema's van §7, tezamen met motivatie van de reden van afwijken. Ook andere relevante bemerkingen kunnen toegevoegd worden aan, zo zal in sommige gevallen een schatting van het volume per laag belangrijk zijn, bijvoorbeeld bij gelaagde vloeistoffen.
- Aantal (indien van toepassing) en hoeveelheid laboratoriummonster(s) (in liter)

12 REINIGING MONSTERNEMINGSAPPARATUUR

Voor aanvang van de monsterneming moet de monsternemer zich ervan vergewissen of het materieel, dat nodig is voor de bemonstering, grondig gereinigd is na het vorige gebruik.

Tussen 2 opeenvolgende monsternemingen (van verschillende partijen) is een reiniging tussendoor vereist (eventueel ter plaatse). Deze reiniging houdt in:

- apparatuur ontstoffen met een borstel; kleverige materiaalrestanten verwijderen met een doek of absorberend papier, bevochtigd met water; sterk vervuild materieel schoonmaken met detergent. Naspoelen met water is in dit geval noodzakelijk; mogelijke organische verontreinigingen spoelen met aceton of afvegen met een in aceton bevochtigde doek of absorberend papier; droogmaken of droogvegen;

Tussen het nemen van opeenvolgende grepen uit dezelfde partij (met dezelfde soort verontreiniging) is een grondige reiniging overbodig.

BIJLAGE A**INDELING AFVALSTOFFEN EN SPECIFIEKE INSTRUCTIES PER MATRIXTYPE
(INFORMATIEF)****A.1 Vaste materialen****A.1.1 Shredderafval****Algemeen**

Shredderafval⁹ of shredderresidu is de restfractie die geproduceerd wordt door een shredderinstallatie die onder meer autowrakken, maar ook oude huishoudtoestellen en fabrieksschroot, verwerkt met de recuperatie van de metalen als doel. Voor deze afvalstromen gebruikt men ook de term welvaartschroot.

Algemeen genomen bestaat de output van de shredder uit 3 fracties :

- ferro-fractie (ijzerschroot)
- non ferro-mix
- licht shredderresidu (fluff)

Bij autoshredderresidu is het aandeel van de ferro-fractie is 65 – 70%. De non ferro-mix (5-10%) wordt verder gescheiden in een non-ferro fractie en zwaar shredderresidu (5%). 20% van de autowrakken wordt teruggevonden in het lichte shredderresidu (fluff). Algemeen bestaat shredderresidu bestaat meestal uit een mengsel van kunststoffen (polyethyleen (PE), polypropyleen (PP), polystyreen (PS), polyvinylchloride (PVC), acrylonitril-butadien-styreen (ABS), enz...), polyurethaanschuim (PUR), textiel, rubber, zand, stenen, glas, hout, ... De verhoudingen zijn wisselend en afhankelijk van de input in de shredderinstallatie.

Aandachtspunten bij de monsterneming en/of –voorbehandeling ter plaatse

Algemeen kan gesteld worden dat shredderresidu en/of -afval zeer divers en heterogeen materiaal is met variabele kwaliteit. Om dit enigszins op te vangen wordt het nemen van grotere grepen en veldmonsters ten stelligste aanbevolen. Voor alle soorten shredder, zowel slibfracties, stof als fijne en grovere residufracties, in alle bemonsteringssituatie geldt dat er minimaal 20 grepen genomen moeten worden om materiaalheterogeniteit te beperken.

Het veldmonster van slib- en stoffracties van shreddermateriaal ondergaat bij voorkeur geen monstervoorbehandeling ter plaatse. Het veldmonster wordt als laboratoriummonster verpakt en aan het labo bezorgd. Deze maatregel is ingegeven door de moeilijke homogenisatie van dergelijke slibfracties en uit veiligheidsoverwegingen door stofvorming bij het homogeniseren en verdelen van fijne en stoffige materialen. Indien meerdere exemplaren van een monster bereid moeten worden, is homogenisatie en verdelen onvermijdelijke en moeten minimaal stofmasker en veiligheidsbril gedragen worden tijdens deze handelingen.

Bij het bemonsteren van grovere residufracties kan een mestvork of riek een handig hulpmiddel zijn.

Het betreden en of beklimmen van voorraadhoppen ten stelligste afgeraden omwille veiligheidsrisico's: het shredder materiaal is zeer licht en vaak los gepakt zodat de monsternemer gemakkelijk kan doorzakken. Bovendien kan het materiaal scherpe en puntje deeltjes bevatten die de monsternemer kunnen verwonden.

⁹ Bron: <http://www.emis.vito.be/AFSS/fiches/afvalinfobladen/shredderafval.pdf>

A.1.2 Houtafval

Algemeen

De term 'houtafval' wordt als volgt beschreven in titel II van Vlarem:

- houtafval, met uitzondering van houtmateriaal dat als gevolg van een behandeling met houtbeschermingsmiddelen of van het aanbrengen van een beschermingslaag, gehalogeneerde organische verbindingen dan wel zware metalen kan bevatten, met inbegrip van met name dergelijk houtafval dat afkomstig is van constructie- en sloopafval;
- 'verontreinigd behandeld houtafval' : houtafval dat als gevolg van een behandeling met houtbeschermingsmiddelen of van het aanbrengen van een beschermingslaag, gehalogeneerde organische verbindingen dan wel zware metalen kan bevatten, met inbegrip van met name dergelijk houtafval dat afkomstig is van constructie- en sloopafval;

In de rubrieken voor de milieuvergunning worden tevens de termen onbehandeld houtafval en niet-verontreinigd behandeld. Hiermee wordt het volgende bedoeld:

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;

Dit houtafval kan voorkomen onder verschillende vormen, nl. houtstof, zaagsel, schaafsel, houtsnippers, en –spaanders, verhakseld hout, houtbrokken, stukhout, planken, platen, etc.

Het houtafval (onbehandeld houtafval en niet-verontreinigd behandeld houtafval) komt in aanmerking voor materiaalrecyclage (in Vlaanderen voornamelijk gericht op de spaanderplatenindustrie). In principe worden hier uitsluitend eindproducten (houtspaanders tot ca. 10 cm, eventueel houtstof) bemonsterd en geanalyseerd in functie van de samenstellingscriteria.

Aandachtspunten bij de monsterneming en/of –voorbehandeling ter plaatse

Houtafval voor verbranding bij houtverwerkende industrie zelf of extern aangevoerd hout voor bijvoorbeeld energieopwekking kan zeer divers zijn qua aard: schaafsel, zaagsel, houtstof, -spaanders, -brokken of een mix van dit alles.

Het veldmonster van (droog) houtstof ondergaat bij voorkeur geen monstervoorbehandeling ter plaatse. Het veldmonster wordt als laboratoriummonster verpakt en aan het labo bezorgd. Deze maatregel is ingegeven uit veiligheidsoverwegingen door stofvorming bij het homogeniseren en verdelen van fijne en stoffige materialen (kunnen veel zware metalen e.d. bevatten). Indien meerdere exemplaren van een monster bereid moeten worden, is homogenisatie en verdelen onvermijdelijke en moeten minimaal stofmasker en veiligheidsbril gedragen worden tijdens deze handelingen.

Het betreden van een voorraadhoop voor een boring of om manueel grepen te nemen wordt ten stelligste afgeraden: de monsternemer kan zicht verwonden aan scherpe kanten van het houtafval. Bovendien is de pakking niet altijd stabiel.

A.1.3 Assen en slakken

- Voor zeer heterogene assen (bijv. medisch verbrandingsassen) moet een verhoogde monsternemingsinspanning uitgevoerd worden (verhoging veld- en laboratoriummonster, greepgrootte, aantal grepen).
- Bij de monsterneming van assen en slakken is het (lokaal) wegscheppen van het oppervlakkige materiaal voor de eigenlijke monsterneming zeer belangrijk. Het oppervlakkige materiaal kan namelijk door lucht- en weersinvloeden sterk afwijken van het materiaal in de partij. Met name verse assen/slakken zijn vaak nog zeer reactief (rijping afhankelijk van soort)
- instructie hoe omgaan met slakken met grote stukgrootte (brokken).

A.1.4 Bouw- en sloopafval

Algemeen

Bouw- en sloopafval (of BSA) is een verzamelnaam voor alle afvalstoffen die afkomstig zijn van het bouwen, renoveren en slopen van gebouwen en constructies of van de aanleg en opbraak van wegen en verhardingen. Uitgegraven grond die bij deze werken vrijkomt, wordt niet beschouwd als bouw- en sloopafval.

Bouw- en sloopafval bestaat in hoofdzaak uit 2 grote fracties:

de steenachtige fractie

- inerte fractie
Deze fractie kan bestaan uit betonpuin, metselwerkpuin, een mengsel van beiden (mengpuin), keramiek en natuursteen.
- asfaltpuin
Dit betreft ca. 15 % van het bouw- en sloopafval. Asfaltpuin is geen inerte afvalstof daar dit puin koolwaterstoffen bevat;

de niet-steenachtige fractie (ca. 5 %)

Dit afval bestaat uit houtafval, kunststoffen, oude metalen, papier en karton; bitumineuze materialen zoals dakbedekkingen e.d.

Het bouw- en sloopafval dat naast de steenachtige fractie nog andere reststoffen bevat wordt vaak containerafval of ook nog gemengd bouw- en sloopafval genoemd. Deze afvalstroom dient te worden uitgesorteerd.

Gerecycleerde granulaten mogen enkel als bouwstof gebruikt worden mits aan volgende voorwaarden is voldaan:

- ze onderworpen zijn aan het eenheidsreglement (certifieringsorganismen COPRO, CERTIPRO).
- de granulaten niet vervuild zijn. Hiertoe worden ze jaarlijks minstens éénmaal bemonsterd en geanalyseerd door een VLAREL erkend labo en getoetst aan de eisen van bijlage 2.3.2.A en B van VLAREMA.
- de maximale gehalten aan fysische verontreinigingen zijn voor vlottende verontreinigingen 5,0 cm³/kg droge stof, voor niet-vlottende verontreinigingen 1,0 % (massa/massa) en voor glas 2,0 % (massa/massa).
- het berekend gehalte aan asbest maximaal 100 mg/kg ds bedraagt

Aandachtspunten bij de monsterneming en/of –voorbehandeling ter plaatse

De aanbevolen methode voor monsterneming van gerecycleerde granulaten met betrekking tot analyse van milieuparameters is de methode VA1a van CMA/1/A.15, namelijk de monsterneming d.m.v. subpartijen met wiellader/bulldozer in combinatie met manueel grepen nemen. Deze

monsternemingstechniek is gebaseerd op de EN 932-1¹⁰ en wordt tevens door de sectoriële keuringsorganisaties (COPRO, QUAREA) toegepast binnen de handhaving van het eenheidsreglement bij de controle van bouwtechnische en milieuhygiënische kwaliteit van gerecycleerde granulaten.

Het verschil tussen NBN EN 932-1 en CMA/1/A.13 t.e.m A.18 zit in de voorgeschreven monsterhoeveelheid (veldmonster). In NBN EN 932-1 is deze afgeleid voor algemene bouwtechnische en macro-eigenschappen; in CMA/1/A.14 is de (veld)monsterhoeveelheid afgestemd op detectie van (micro-)verontreinigingen. Voor korrelgroottes tot 20 mm betekent dit dat de voorgeschreven monsterhoeveelheden van NBN EN 932-1 hoger liggen (noodzakelijk voor uitvoering van sommige bouwtechnische analyses oa. zeefanalyse en identificatieproef). Voor granulaten met korrelverdeling >20 mm legt CMA/1/A.14 groter monsterhoeveelheden (basisprincipe dat ieder materiaaldeeltje een gelijke kans heeft om tot de greep te behoren). Een vergelijking van de benodigde monsterhoeveelheid bij beide methoden is opgelijst in onderstaande tabel.

Korrelgrootte D ₉₅ mm	Minimale monsterhoeveelheid (veldmonster) liter	
	CMA/1/A.14 (\$5.4.4)	EN 932-1
0 – 10	1,0	19
11 - 20	15	27
21 - 30	50	33
31 - 40	80	38
41 - 60	100	42
61 - 80	250	54
81 - 100	400	60
> 101	500	>60

asbestverdachte materialen

Het gehalte aan asbestverdachte materialen wordt bepaald volgens CMA/2/II/A.17. Het laboratoriummonster voor deze analyse moet minimaal 20 kg bedragen, of een volume-equivalent van minimaal 10 liter. Desgevallend kan dit laboratoriummonster eveneens gebruikt worden voor de bepaling van andere milieuparameters (met uitzondering van het gehalte asbestvezels CMA/1/A.19)

asbest

Voor de monsterneming ter bepaling van het gehalte asbestvezels in gerecycleerde granulaten (CMA/1/A.19) dient een afzonderlijke monsterneming uitgevoerd te worden door een deskundig laboratorium voor deze analyse. Omdat bij deze monsterneming het granulaat afgezeefd wordt in een fractie >20 mm en <20 mm kan deze niet gecombineerd worden met de monsterneming voor milieuhygiënische (of bouwtechnische) doeleinden.

Voor de monsterneming binnen deze analysemethode wordt tevens verwezen naar de algemene richtlijnen monsterneming in deze CMA, en meer specifiek naar monsternemingstechnieken voor vaste materialen (CMA/I/A.15).

¹⁰ EN 932-1(1996), Tests for general properties of aggregates – Part 1: Methods for sampling

A.1.5 Compost¹¹

Algemeen

Compost is een eindproduct van de verwerking van selectief ingezamelde organisch-biologische afvalstoffen (OBA), zoals groencompost en gft-compost.

‘Compostering’ is een gecontroleerd proces waarbij in aanwezigheid van zuurstof door natuurlijke opwarming als gevolg van microbiële afbraakprocessen, vers organisch-biologisch materiaal onder gecontroleerde omstandigheden wordt omgezet in een gehygiëniseerd, gestabiliseerd en gehomogeniseerd product dat als bodemverbeterend middel kan worden gebruikt.

‘Compost’ wordt vervolgens gedefinieerd als het stabiele, gehygiëniseerde en humusrijke eindproduct van de compostering van selectief ingezameld organisch-biologisch afval. De meest gekende producten zijn groen- en gft-compost. Hiernaast zijn er nog de eindproducten: gft-compost van vergisting met nacompostering en OBA-compost.

Naast compost als eindproduct van de compostering, zijn er nog andere eindproducten afkomstig van de processen vergisting en biothermisch drogen.

Deze werden door VLACO VZW, in overleg met de FOD (afstemming naamgeving op keuringsattest en ontheffing) als volgt benoemd:

Naamgeving andere producten dan compost
digestaat
dunne fractie digestaat
dikke fractie digestaat
effluent na (biologische) zuivering van dunne fractie digestaat
concentraat na filtratie dunne fractie digestaat
thermisch gedroogd digestaat
biothermisch gedroogde OBA-mest
biothermisch gedroogd organisch bodemverbeterend middel

‘Mest’ is juridisch beschouwd in Vlaanderen geen afvalstof, dus monsternemingsmethode compost is niet bedoeld voor gecomposteerde mest. Een mengsel van mest en afvalstoffen is een afvalstof; bij vergisting wordt vervolgens de term digestaat gebruikt. In uitzonderlijke gevallen worden tevens een mengsel van organisch-biologisch afval (meestal groencompost) met mest biologisch behandeld (‘biothermisch drogen’).

Aandachtspunten bij de monsterneming en/of –voorbehandeling ter plaatse

De term digestaat herbergt een heel gamma aan eindproducten met een zeer verscheiden droge stofgehalte (natte versus droge vergisting), van vloeibaar tot vast (gedroogd), fysisch gescheiden in een dikke en een dunne fractie, ...

De kwaliteit is eveneens zeer variabel in functie van de input en het verloop van het vergistingsproces.

Voor digestaten geldt de algemene regel dat de bemonstering steeds zo dicht mogelijk bij het eindproduct moet uitgevoerd worden. Een goede beschrijving van de monsternamelocatie (bijv. plaats kraan) in het proces en nuttige procesgegevens (bijv. aanwezigheid mengsysteem in vergistingstank) is belangrijk en wordt steeds genoteerd op het monsternemingsformulier (bij voorkeur met schets en foto).

¹¹ Bron: VLACO

De maximale grootte van een te bemonsteren partij is 1000 m³. Vergistingstanks >1000 m³ worden toch als 1 partij beschouwd en wordt er slechts 1 monster genomen. Bij eventuele normoverschrijding dient de monsternamefrequentie verhoogd te worden.

Voor de bemonstering van vaste OBA¹² is tevens de 'compost'-methode VA1b van toepassing.

Vaste bezinksellagen in een vergistingstank worden niet mee bemonsterd indien ze als eindproduct verhandeld worden. Indien nodig, wordt de bezinksel laag afzonderlijk bemonsterd.

Vluchtige organische parameters zijn niet relevant voor compost¹³ en thermisch gedroogde digestaten; er hoeft geen afzonderlijke VOC-monstername uitgevoerd te worden.

Bij vloeibare stromen van bodemverbeterende middelen met een drogestofgehalte < 2% (zoals effluënten, spuiroom, spuiwater van biologische zuivering, waswater, kuiswater, ...) wordt het veldmonster bij de monstername als watermonster verdeeld en geconserveerd cfr. WAC - Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC/1/A/010).

¹² onder de vaste OBA kunnen de volgende eindproducten beschouwd worden: (bio)thermisch gedroogd digestaat, (bio)thermisch gedroogde OBA-mest, (bio)thermisch gedroogd organisch bodemverbeterend middel

¹³ met 'compost' worden volgend eindproducten bedoeld: groencompost, gft-compost, gft-compost van vergisting met nacompostering en OBA-compost

BIJLAGE B**VOORBEELD MONSTERNEMINGSFORMULIER (INFORMATIEF)**

	voorbeeld monsternemingsformulier	Pagina: 1 van 3
--	--	-----------------

Monstercode:	
Datum-tijdstip monsterneming:	
Monsternemer:	
ALGEMENE INFORMATIE	
Opdrachtgever (bedrijf):	Monsterneming (bedrijf):
Producent:	Adres monsterneming:
MATERIAAL	
Type materiaal:	Schatting vochtgehalte:
Beschrijving: (korrelgrootte, kleur, geur, samenstelling/homogeniteit/korrelgrootte – uniform of verschillend):	
MONSTERNEMING	
Wijze waarop het materiaal voor monsterneming beschikbaar is (voorraadhoop, transportband, ...):	
Afbakening van het te bemonsteren lot, partij, batch (grondoppervlak, hoogte, volume, schets, voeg evt. foto toe):	
Afmetingen lengte (m) breedte (m) Hoogte (m) Omvang (m³) Omvang (ton) Gemengde partij?, volumeschatting deelpartijen:	
Plaats en staalname punt van de monsterneming; duid evt. aan op situatieschets en/of foto (zie bijlage):	

	voorbeeld monsternemingsformulier	Pagina: 2 van 3
--	--	-----------------

Problemen die de monsterneming hebben beïnvloed (toegang, weersomstandigheden,...):
Aanwezige personen:
Toegepaste monsternemingstechniek:
Gebruikte apparatuur (gutsboor, schep, wiellader,...):
Aantal genomen grepen:
Greepgrootte:
Monstergrootte (veldmonster):
Aantal monsters:
Waarnemingen tijdens de monsterneming (bv. gasvorming, reacties, warmteontwikkeling..): <ul style="list-style-type: none"> - zichtbare verontreinigingen partij: - zichtbare verontreiniging omgeving: - reukwaarneming partij: - reukwaarneming omgeving:
Details i.v.m. eventuele metingen ter plaatse (bijv. pH, reactiviteit, snelle controletesten):
Veiligheidsmaatregelen:
MONSTERVEROORBEHANDELING TER PLAATSE
Beschrijf methode (spleetverdeler, kwarteren,...) + aantal reductiestappen:
Monstergrootte (laboratoriummonster):
Opmerkingen bij monsterveroorbehandling (evt. instructies voor labo):
OMSTANDIGHEDEN VERPAKKING, OPSLAG EN TRANSPORT
Verpakking:
Aantal:
Transport:
Opslag:

	voorbeeld monsternemingsformulier	Pagina: 3 van 3
--	--	-----------------

OPMERKINGEN BIJ DE MONSTERNEMING**BIJLAGE: SITUATIESCHETS , FOTO('S), GPS-COÖRDINATEN**

Afvalstoffen – grondstoffen

Monsternemingstechnieken vaste materialen

INHOUD

1	Inleiding	4
2	Apparatuur en materiaal	4
3	Technieken	5
3.1	<i>Voorzorgsmaatregelen m.b.t aanwezigheid van asbesthoudende of asbestverdachte materialen</i>	5
3.2	<i>Monsterneming van statische partijen</i>	5
3.2.1	VA 1a: Monsterneming voorraadhoppen door subpartijen met bulldozer/wiellader	5
3.2.2	VA 1b: Monsterneming COMPOST door wigvormige insnijding met bulldozer/wiellader	7
3.2.3	VA 2: Monsterneming voorraadhoop via doorboren	8
3.2.4	VA2b: alternatieve boortechniek voor voorraadhoop	9
3.2.5	VA 3: Monsterneming (van containervrachten) door partij verticaal te doorboren	10
3.2.6	VA 4: Monsterneming door manueel grepen te nemen langs het oppervlak	11
3.3	<i>Monsterneming van materiaalstromen en partijen in beweging</i>	12
3.3.1	VA 5: geautomatiseerde monsterneming van een stortstroom	12
3.3.2	VA 6: Geautomatiseerde monsterneming van een transportband	13
3.3.3	VA 7: Manuele monsterneming van een (stilstaande) transportband	14
3.3.4	VA 8: Manuele monsterneming van een (stilstaande) schroef	15
3.4	<i>Vaste materialen: monsterneming met betrekking tot vluchtige parameters</i>	15
3.5	<i>Vaste materialen: vormgegeven materialen of materialen met stuk- of korrelgrootte (D95) > 100 mm</i>	17
	BIJLAGE A voorbeelden van apparatuur- en gereedschap voor monsterneming van vaste afvalstoffen	19
A.1	<i>Wiellader/shovel met laadschop, graafmachine, etc.</i>	19
A.2	<i>Schep</i>	19
A.3	<i>Riek/mestvork</i>	20
A.4	<i>Grondboren, gutsboor</i>	20
A.5	<i>Steekboor, steeklans, bemonsteringsbuis</i>	21
A.6	<i>Klepgutsboor, veenboor</i>	22
A.7	<i>Monsternemingsprobe, siloboor</i>	23
A.8	<i>Geautomatiseerde monsterneming van een transportband</i>	24
A.9	<i>Manuele monsterneming van een (stilstaande) transportband</i>	24
A.10	<i>Zaag, boor, etc.</i>	24
A.11	<i>Steekbus ter bepaling van vluchtige parameters in materialen met korrelgrootte tot ca. 20 mm.</i>	24
A.12	<i>(klein) Steekapparaat ter bepaling van vluchtige parameters in materialen met korrelgrootte tot 10 mm</i>	26

BIJLAGE B Gebruiksmogelijkheden monsternemingsapparatuur	27
<i>B.1 Statische partijen (voorraadhoop)</i>	<i>27</i>
<i>B.2 Materiaalstromen</i>	<i>28</i>

1 INLEIDING

Deze methode vervangt bestaande de procedure CMA/1/A.15 van oktober 2021.

De procedure behandelt de monsternemingstechnieken die gehanteerd kunnen worden voor vaste afvalstoffen en grondstoffen¹. Onder deze noemer vallen oa. volgende monstertypes uit de analysepakketten voor erkenning als laboratorium voor afval: bouw- en slooppafval, assen en slakken, shredderafval, compost en houtafval.

Ook voor steekvaste pasteuze monstertypes kunnen vaak dezelfde monsternemingstechnieken toegepast worden, bijvoorbeeld voor (ontwaterde) zuiveringsslib, filterkoeken van diverse slibfracties.

De keuze van bemonsteringstechniek dient te gebeuren op basis van de richtlijnen en beslissingsschema's vermeld in CMA/1/A.14. Deze laatste vermeldt ook verdere instructies met betrekking tot partijafbakening, greep- en monstergrootte, **richtlijnen m.b.t. specifieke analyseparameters**, verpakking, transport en registratie. De instructies voor eventuele monstervoorbehandeling ter plaatse zijn beschreven in CMA/1/A.18.

2 APPARATUUR EN MATERIAAL

Een selectie veel gebruikte monsternemingsapparatuur en gereedschap wordt hieronder opgelijst. Meer details en werking wordt besproken in Bijlage A. De gebruiksmogelijkheden in functie van de gegeven monsternemingsscenario's worden opgelijst in Bijlage B.

- 2.1. Toestel waarmee ruimtelijk coördinaten kunnen gelogd worden met een nauwkeurigheid beter dan 5 m (bijv. GPS-logger of fototoestel met ingebouwde GPS-functie) (facultatief)
- 2.2. Schep*, met opening minimaal 3 keer groter dan de maximale korrel in de partij (D95)
- 2.3. Gutsboor* met boorlichaam van minimaal 60 cm lengte
- 2.4. Grondboor* of grondboorset: Edelmanboor, riversideboor, ... (andere types mogelijk)
- 2.5. Steekboor, steeklans, bemonsteringsbuis (facultatief)
- 2.6. Klepgutsboor, veenboor (facultatief)
- 2.7. Riek/mestvork/harkje (facultatief)
- 2.8. Monsternemingsbeker / -kegel / -probe (facultatief)
- 2.9. Wiellader, bulldozer, graafmachine met laadschop*
- 2.10. Zaag, boor, bijv. houtboor* en/of -zaag* (verschillende types/mogelijkheden naargelang aard materiaal)
- 2.11. Schaar/mes*
- 2.12. Benodigdheden voor geautomatiseerde monsterneming van een transportband (indien van toepassing)
- 2.13. Benodigdheden voor manuele monsterneming van een (stilstaande) transportband (indien van toepassing)
- 2.14. Benodigdheden voor het nemen van een puntmonster m.b.t. de analyse van vluchtige parameters (bijv. rvs steekmonsterset met monsterbussen dia 35 mm en sluitstukken met rvs inlage, kleine boorset met rvs boorringen 28 mm en afsluitkappen)*

¹ VLAREMA art. 1.2.1 §2 35° definieert grondstoffen als bijproducten of materialen die het einde van de afvalfase hebben bereikt, overeenkomstig artikel 36, 37 of 39 van het Materialendecreet

2.15. Waarschuingsstickers “asbestverdacht” en “asbesthoudend”

Andere gelijkwaardige apparatuur kan eveneens gebruikt worden.

* basisuitrusting²

3 TECHNIEKEN

3.1 VOORZORGSMaatregelen m.b.t. aanwezigheid van asbesthoudende of asbestverdachte materialen

Indien de monsternemer tijdens de monsterneming een ontegensprekelijk vermoeden van aanwezigheid asbesthoudende en/of asbestverdachte materialen³ in het veldmonster of in de betreffende partij vaststelt (bijv. door een visuele vaststellingen bij deze monsterneming en/of bij gerichte onderzoeken naar de aanwezigheid van asbest conform CMA/1/A.19 en/of CMA/1/A.21, etc.), moet(en) ook de monster(s) voor analyse van chemische parameters gelabeld worden met een waarschuingssticker voor asbest⁴. Op deze manier kan het analyselaboratorium een veilige alternatieve monstervoorbehandelingsprocedure bij de chemische analyses uitvoeren.

Indien er bovendien niet-hechtgebonden asbesthoudende en/of asbestverdachte materialen (bijv. restanten asbesthoudend isolatiemateriaal, asbestkoord, losse (fijne) vezels) werden vastgesteld, moet de noodzaak tot onderzoek van de chemische analyses eerst teruggedoppeld en besproken worden met de opdrachtgever én het betreffende analyselaboratorium, zodat extra voorzorgsmaatregelen bij de analyse van het monster kunnen getroffen worden.

3.2 MONSTERNEMING VAN STATISCHE PARTIJE

3.2.1 VA 1A: MONSTERNEMING VOORRAADHOPEN DOOR SUBPARTIJE MET BULLDOZER/WIELLADER

Het gebruik van een wiellader, graafmachine of bulldozer met laadschop maakt het mogelijk om uit grote bulkpartijen **kleinere subpartijen** af te scheiden..

Deze subpartijen zijn, zeker met manuele bemonsteringstechnieken, veel gemakkelijker toegankelijk en te bemonsteren dan de grote partij.

Als voorwaarde wordt gesteld, dat steeds zowel **materiaal aan het oppervlak als in de kern van de partij** wordt genomen met de wiellader.

Het aantal subpartijen dat moet worden genomen uit één partij (max. 1000 m³) is afhankelijk van het volume van de partij. In onderstaande tabel worden de (minimaal) aantal subpartijen in functie van de partijgrootte opgesteld.

² Deze basisuitrusting moet ter beschikking zijn van elke bevoegde monsternemer, en kan aangewend worden in functie van de geplande monsternames.

³ In Bijlage A van CMA/1/A.19 wordt een leidraad gegeven met opsomming van uiterlijke kenmerken van asbestverdachte bouwmaterialen. In praktijk wordt deze inspectie op het niveau van vezelhoudende materialen uitgevoerd. Een opleiding asbestherkenning wordt minimaal geëist bij uitvoering van monsternemingen voor pakket MA.3, MA.7.1 en MA7.2.

⁴ Materialen met een verhoogde of reëel risico op verontreiniging met asbestverdachte en/of –houdende materialen, zoals gerecycleerde granulaten van beton en/of metselwerk en/of mengpuin worden automatisch gelabeld met een waarschuingssticker voor asbest

Partijgrootte	Min. aantal subpartijen
< 500 m ³	4
500 – 750 m ³	6
750 – 1000 m ³	8

Het staat de monsternemer steeds vrij om het aantal te verhogen.

De werkwijze met bulldozer geniet steeds de voorkeur omdat het een compromis biedt tussen representativiteit en uitvoerbaarheid (arbeidsintensiteit).

Om stofvorming te vermijden is deze methode niet toepasbaar indien droog en fijn korrelvormig (<4 mm) of poedervormig (<1 mm) wordt bemonsterd. In dat geval wordt overgegaan tot een monsterneming waarbij de partij volledig doorboord wordt (zie VA 2 §3.2.3)

Indien het te bemonsteren materiaal compost betreft, wordt verwezen naar de **afgeleide techniek VA 1b** (§3.2.2).

Werkwijze:

1. Vraag assistentie van een wiellader met bestuurder en geef de bestuurder duidelijke instructies i.v.m. de uit te voeren handelingen.
2. Neem met een wiellader met laadschop op **4 (voor partijen < 500 m³), 6 (voor partijen van 500-750 m³) of 8 (voor partijen van 750-1000 m³) verschillende plaatsen** één of meerdere laadschoppen uit de afgebakende partij. Het materiaal van één plaats vormt één subpartij. De grootte van een subpartij is afhankelijk van de grootte van de gebruikte laadschop, maar moet minstens 1 m³ bedragen. Indien een kleinere graafmachine (met laadschop <1 m³) wordt gebruikt, worden per subpartij meerdere laadschoppen genomen (zodat de subpartijen elk minimaal 1 m³ bedragen).
Zorg ervoor dat de plaatsen waar een subpartij wordt genomen ruimtelijk gespreid zijn over (het bereikbare deel van) de partij, en dat er evenveel laadschoppen uit de bulk (kern van de partij), als aan het oppervlak van de hoop ontnomen worden. Duid mogelijke onbereikbare plaatsen voor deze monsternaming aan op een schets of foto.

Opmerking 1:

Het staat de monsternemer steeds vrij om het aantal plaatsen of het aantal laadschoppen per plaats te verhogen. Het verminderen van het aantal moet steeds gemotiveerd worden op het monsternemingsformulier.

Opmerking 2:

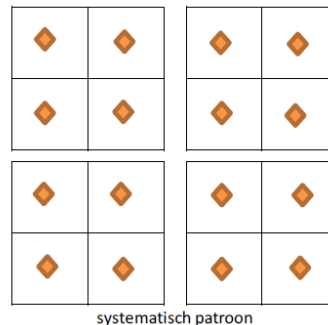
Indien de verhouding van het volume van de partij versus de inhoud van de laadschop minder dan 10/1 bedraagt (d.w.z. dat de partij volledig te verplaatsen is met maximaal 10 laadschoppen), mag overgegaan worden naar de monsterneming door manueel grepen te nemen langs het oppervlak (zie 3.2.6). Dit wordt als afwijking genoteerd en als volgt gemotiveerd "verhouding partij/laadschop < 10".

3. Laat het materiaal van één subpartij op een 'schone' ondergrond storten, zodanig dat het bemonsterde materiaal niet vermengd of verontreinigd kan worden met/door de ondergrond.
4. Laat vervolgens de subpartij met de laadschop uitspreiden in een dunne laag van maximaal 40 cm.
5. Neem volgens de manuele methode (3.2.6) **4 grepen uit de subpartij**. Bereken de theoretische hoeveelheid veldmonster aan de hand van het aantal subpartijen, het aantal grepen per subpartij (min. 4) en de inhoud van de gekozen apparatuur (schep). Vergelijk deze berekende hoeveelheid met de minimale eisen voor het veldmonster. Verhoog het aantal grepen per subpartij, of kies een een grotere schep indien niet aan de minimale eisen voor het veldmonster wordt voldaan.
6. De grepen worden gelijkmatig ruimtelijk verspreid over het bovenoppervlak van de subpartij (volgens een systematisch bemonsteringspatroon, zie Figuur 1) en worden, zoveel mogelijk, doorheen de (halve) dikte van de subpartij genomen (minimaal 20 cm). De grepen worden,

afhankelijk van het te bemonsteren materiaal (korrelgrootte), genomen met apparatuur die voldoet aan de eisen CMA/1/A.14.

Opmerking 3:

Het wegscheppen van de buitenste laag (0-50 cm) volgens punt 5 van §3.2.6 is in dit geval niet nodig, aangezien de subpartij reeds met de wiellader gehomogeniseerd werd.



Figuur 1: systematisch bemonsteringspatroon voor 4 subpartijen

7. Herhaal punt 3 t.e.m. 7 voor de andere subpartijen uit de voorraadhoop (min. 4). Afhankelijk van het aantal subpartijen, worden volgens deze techniek minimaal 16 of meer grepen genomen uit de hele partij.
8. De grepen worden verzameld en samengevoegd tot het veldmonster.
9. Voer, indien van toepassing, een afzonderlijke monsternamen m.b.t. vluchtige parameters uit volgens §3.4.

3.2.2 VA 1B: MONSTERNEMING COMPOST DOOR WIGVORMIGE INSNIJDING MET BULLDOZER/WIELLADER

Voor de monsterneming van compost wordt eveneens bij voorkeur gebruik gemaakt van een wiellader, bulldozer. Hier worden niet de subpartij bemonsterd, maar de steile wand in de oorspronkelijke partij na het wegnemen van een (of meerdere) laadschop(pen). Het aantal insnijdingen in een partij wordt bepaald aan de hand van het (geschatte) volume van de partij (zie tabel onder punt 3.2.1).

Opmerking 4: Indien de wanden van de wig instabiel zijn en/of veiligheidsrisico's inhouden om aan de wanden te bemonsteren, wordt overgegaan naar de methode via subpartijen met wiellader (VA1a, zie 3.2.1). Eerst wordt de buitenste laag met de wiellader tot voorbij de schimmellaag verwijderd op de plaatsen waar een laadschop uit de partij wordt genomen. Daarna wordt een laadschop met materiaal uit een wig/insnijding op een veilige plaats, weg van de voorraadhoop, op een schone ondergrond, gelegd. Dit wordt verder als subpartij bemonsterd (zie 3.2.1). De afwijkende monsternametechniek wordt gemotiveerd ("stabiliteit wanden van wig/insnijding niet gegarandeerd").

Werkwijze

1. Maak met de wiellader met laadschop op 4 (**voor partijen < 500 m³**), 6 (**voor partijen van 500-750 m³**) of 8 (**voor partijen van 750-1000 m³**) verschillende plaatsen een wigvormige insnijding in de partij. De plaatsen waar deze insnijdingen gemaakt worden, moeten gelijkmatig over de partij verdeeld worden.
Duid mogelijke onbereikbare plaatsen voor deze monsternamen aan op een schets of foto.
2. Neem volgens de manuele methode (§3.2.6) minimaal 4 grepen uit een zijkant van de insnijding. Zorg hierbij dat de (buitenste) schimmellaag van partij (50 cm) vermeden wordt. Eventueel wordt een kleine handvork of riek gebruikt om het materiaal los te maken uit de (gecompacteerde) zijwanden van de insnijding.
De grepen worden zo veel mogelijk gelijkmatig ruimtelijk verspreid over de vrije (bereikbare zijkant) van de wigvormige insnijding.

3. Herhaal punt 2 voor de andere wigvormige insnijdingen uit de voorraadhoop (min. 4). Afhankelijk van het aantal subpartijen, worden minimaal 16 of meer grepen genomen.
4. De grepen worden verzameld en samengevoegd tot het veldmonster. Vergelijk deze hoeveelheid met de minimale eisen voor het veldmonster. Hou er rekening dat een veldmonster compost minimaal 20 liter (min. 12 kg) moet bevatten. Eventueel dient het aantal grepen verhoogd te worden indien niet aan de minimale eisen wordt voldaan; in dat geval moeten uit elke insnijding evenveel grepen genomen worden.

3.2.3 VA 2: MONSTERNEMING VOORRAADHOOP VIA DOORBOREN

Werkwijze

1. Met bemonsteringsapparatuur van het type (grond)boor, gutsboor, steekbuis, steeklans worden **2 boringen** doorheen de voorraadhoop genomen. Deze boringen mogen, naar keuze, horizontaal, verticaal of een combinatie horizontaal/verticaal uitgevoerd worden. Horizontale boringen dienen door het **middelpunt van de voorraadhoop** te gaan. Bij voorkeur worden ze loodrecht op elkaar genomen. De hoogte waarop de boringen genomen wordt bevindt tussen ca. 30% en 70% van de partijhoogte. Er wordt steeds gezorgd dat de onderste 30 cm van de voorraadhoop niet bemonsterd wordt (invloed van segregatie te groot). Verticale boringen worden **loodrecht op het grondoppervlak** neerwaarts genomen. Minstens één van de 2 boringen moet door het hoogste punt van de partij gaan. De combinatie van een horizontale en verticale boring is toegelaten. In dat geval moeten de bovenstaande randvoorwaarden gerespecteerd worden, en moeten de boringen elkaar kruisen in (ongeveer) het middelpunt van de partij.

Opmerking 6:

Verticale boringen impliceren het betreden/beklimmen van een partij, iets dat omwille van veiligheidsredenen niet altijd mogelijk is, zoals bij niet-stabiele voorraadhoppen met ronde stenen die makkelijk naar beneden rollen, zachte vaste (bijv. shredderfluff) of pasteuze (bijv. zuiveringslib, ...) materialen waar men kan inzakken, scherpe materialen of materiaaldelen waaraan iemand zich kan verwonden (bijv. houtafval, bepaalde shredderresidues, bepaalde bodemassen), etc.

Voorbeelden van verticaal doorboorbare materialen zijn oa. stabiele hoppen van zand- of grondachtige afvalstoffen (gereinigd veegvuil, bepaalde zeefzanden van bouw- en sloopafval, ...)

2. De boor of buis wordt volgens de gekozen richting in het materiaal geduwd of gedraaid. Als het apparaat volledig gevuld is, wordt het uit de partij gehaald en leeggemaakt ('greep'). Deze handeling wordt herhaald (indien nodig door aanbrengen van verlengstukken) totdat de partij volledig doorboord is (horizontale boring) of het grondoppervlak bereikt is (verticale boring). Indien niet de volledige diepte of diameter kan doorboord worden, wordt minstens doorboord over een lengte gelijk aan de som van lengte, breedte en hoogte van de partij, maar gespreid over meerdere, ruimtelijke gespreide, ondiepere boringen van min. 100 cm. Deze boringen mogen ook schuin geplaatst worden i.p.v. loodrecht verticaal en/of horizontaal. Indien het middelpunt van de partij of 50% van de diepte niet kon bereikt worden, moet dit als afwijking genoteerd worden.
3. Voor de 2^e boring wordt punt 2 herhaald.
4. De grepen van de 2 boringen worden samengevoegd tot het veldmonster. Vergelijk deze hoeveelheid met de minimale eisen voor het veldmonster. Voer (een) extra boring(en) uit (herhaal punt 2) indien niet aan de minimale eisen wordt voldaan.
5. Voer, indien van toepassing, een afzonderlijke monsternamen m.b.t. vluchtige parameters uit volgens §3.4.

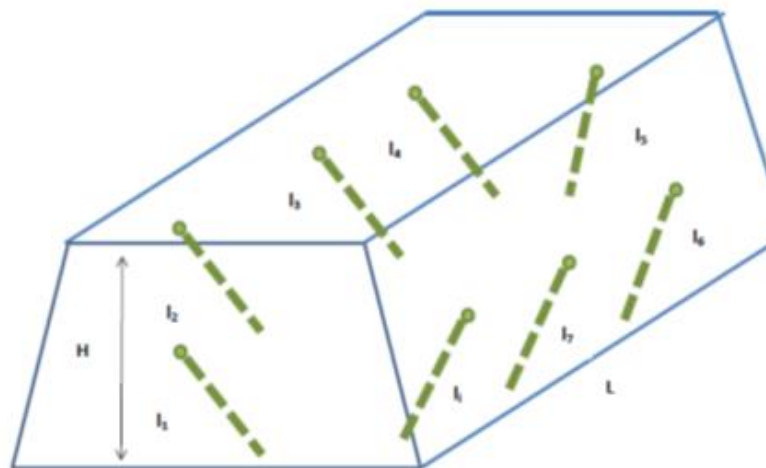
3.2.4 VA2B: ALTERNATIEVE BOORTECHNIEK VOOR VOORRAADHOOP

Deze techniek wordt bij voorkeur toegepast op voorraadhoppen met een groot grondoppervlak en beperkte stapelhoogte. De techniek biedt dan het voordeel t.o.v. van (enkel) verticale boringen cfr. 3.2.3, dat de ruimtelijke spreiding over de lengte van de voorraadhoop meegenomen wordt.

Deze techniek kan ook een oplossing bieden voor voorraadhoppen die niet veilig betreedbaar zijn om verticale boringen te plaatsen.

Alternatieve werkwijze

1. Kies een boor die geschikt is voor het (schuin) neerwaarts of schuin doorboren van de te bemonsteren afvalstoffen, bijv. grondboor (verschillende varianten: Edelmanboor in verschillende groottes, guts-, riverside-, grindboor,...). Gebruik, desgevallend, (een) verlengstuk(ken).
2. Bereken de totale lengte van de boringen: 1.5 x de langste zijde (lengte, breedte of hoogte) van de partij.
Deze boorlengte wordt verdeeld over meerdere monsternamenpunten (boorgaten) die ruimtelijk gespreid worden langs het oppervlak van de partij, waarbij telkens een ondiepere boring wordt uitgevoerd.
Als minimale lengte van een boring wordt 1 meter aangehouden, maar indien mogelijk, wordt vanop menshoogte (ca. 1.5 m of hoger, tot 2.5 m, indien de voet van de partij veilig betreden kan worden) tot aan de bodem geboord. Bereken het aantal monsternamenpunten (= totale boorlengte / lengte boring); voer eventueel een proefboring uit om de mogelijkheden uit te testen.
3. Duw of draai de boor in de partij afvalstoffen. Als het apparaat volledig gevuld is, wordt het uit de partij gehaald en leeggemaakt ('elementair monster').
Herhaal, indien nodig, deze handeling in hetzelfde boorgat (monsternamenpunt) totdat een boortraject van minimaal 1 meter bereikt werd (maar bij voorkeur tot op de bodem). Breng verlengstukken aan zodat de volledige diepte of diameter van de partij bereikt kan worden. Deze boringen mogen ook schuin geplaatst worden i.p.v. loodrecht verticaal en/of horizontaal.
4. Herhaal punt 3 op de andere monsternamenpunten. Zorg voor een gelijkmatige, ruimtelijke spreiding van de monsternamenpunten langs de omtrek van de partij (zie ook Figuur 2).



Figuur 2: voorbeeld van verdeling van ondiepe boringen langs de omtrek van de partij:

$$l_1 + l_2 + l_3 + l_4 + l_5 + l_6 + l_7 + l_1 \geq 1.5 \times \text{langste zijde (L of B of H)}$$

5. Voeg de elementaire monsters van het boortraject van de (ondiepe) boringen samen tot het veldmonster.
6. De grepen van de 2 boringen worden samengevoegd tot het veldmonster. Vergelijk deze hoeveelheid met de minimale eisen voor het veldmonster. Voer extra boringen uit (herhaal punt 3) indien niet aan de minimale eisen wordt voldaan.
7. Voer, indien van toepassing, een afzonderlijke monsternamen m.b.t. vluchtige parameters uit volgens §3.4.

Indien het middelpunt of 50% van de diameter van de partij (bij horizontale boring), of indien de bodem (bij verticale of schuin neerwaartse boringen) niet kan bereikt worden, moet dit als afwijking genoteerd worden.

3.2.5 VA 3: MONSTERNEMING (VAN CONTAINERVERACHTEN) DOOR PARTIJ VERTICAAL TE DOORBOREN

Werkwijze

1. Op 2 plaatsen verspreid over het bovenoppervlak van 35 m² worden verticale boringen tot op de bodem van de container uitgevoerd. De boring wordt uitgevoerd met bemonsteringsapparatuur die geschikt is voor een neerwaartse boring en aangepast aan het te bemonsteren materiaal (korrelgrootte, aard). Voorbeelden zijn: type grondboor, veenboor (zachte pasteuze materialen), klepgutsboor (poeder- en fijnkorrelige vaste materialen), siloboor, etc.

Opmerking 7:

Containers, vrachtwagen ed. zijn vaak enkel toegankelijk langs de bovenzijde. Bij voorkeur worden deze partijen bemonsterd na het lossen, zodat de te bemonsteren partij uitgespreid is (op een inerte ondergrond) en toegankelijk is. Vooral bij twijfel over de homogeniteit van de partij (container, vrachtwagen, ed.) is dit sterk aan te raden. Na het lossen wordt de partij dan verder bemonsterd als voorraadhoop.

Opmerking 8:

Omwillen van veiligheidsredenen is het niet aangewezen om op de lading zelf te lopen of staan. De monsterneming gebeurt vanop een monsternemingsplatform of trapladder langs de rand van de container.

2. De boor of buis wordt verticaal in het materiaal geduwd of gedraaid. Als het apparaat volledig gevuld is, wordt het uit de partij getrokken en leeggemaakt.
3. Deze handeling wordt herhaald (indien nodig door aanbrengen van verlengstukken) tot de bodem van de partij bereikt werd. Indien minder dan $\frac{3}{4}$ van de totale hoogte kan geboord worden, worden meerdere ondiepere boringen (min. 100 cm) geplaatst met een totale lengte die minimaal de diepte van 2 volledige boringen bedraagt.

Opmerking 9:

Indien minder dan $\frac{1}{2}$ van de totale hoogte kan geboord worden, wordt overgeschakeld op de methode van grepen te nemen aan het oppervlak (§3.2.6). Het aantal grepen wordt in dat geval bepaald door de partijgrootte volgens de voorschriften van de manuele methode, en bedraagt minimaal 10. Deze keuze moet steeds gemotiveerd en gedocumenteerd worden op het monsternemingsformulier en monsternemingsverslag.

4. Punt 2 t.e.m. 3 wordt herhaald op een andere bemonsteringsplaats, gelijkmatig verspreid over het (bereikbare) oppervlak van de container.
5. De grepen van de 2 boringen (per 10m²) samengevoegd tot een veldmonster. Vergelijk deze hoeveelheid met de minimale eisen voor het veldmonster. Voer (een) extra boring(en) uit (herhaal punt 2 t.e.m. 3) indien niet aan de minimale eisen wordt voldaan.

Opmerking 10:

Indien het bovenoppervlak groter is dan 10 m², worden de bemonsteringsplaatsen verhoogd (één boring per 5m² bovenoppervlak).

In geen geval mag de maximale partijgrootte van 1000 m³ overschreden worden.

6. Voer, indien van toepassing, een afzonderlijke monstername m.b.t. vluchtige parameters uit volgens §3.4.

3.2.6 VA 4: MONSTERNEMING DOOR MANUEEL GREPEN TE NEMEN LANGS HET OPPERVLAK

Deze methode is enkel toegelaten op voorwaarde dat het materiaal niet toegankelijk of niet (volledig) penetreerbaar is en bemonsteringstechnieken VA 1 (§2.1 en §3.2.2), VA 2 (§3.2.3) of VA 3 (§3.2.5) niet toepasbaar zijn. De oorzaak of moeilijkheden dienen geregistreerd en gedocumenteerd te worden op het monsternemingsformulier.

Werkwijze:

1. Bepaal de grootte van de te bemonsteren partij, uitgedrukt in volume (in m³).
2. Neem op verschillende plaatsen in de partij (voorraadhoop) een aantal grepen. Het minimaal aantal grepen (n) is afhankelijk van de grootte van de partij (uitgedrukt in volume partij V_{partij} in m³) en wordt als volgt berekend:

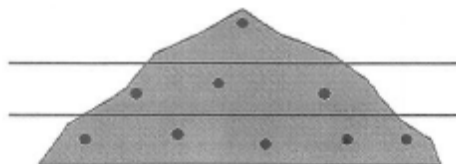
$$n = 10 + \frac{1}{2} \times \left(\frac{V_{\text{partij}}}{20} \right)$$

Per plaats wordt één greep genomen van de afgesproken greepgrootte (zie CMA/1/A.14). De grepen worden, afhankelijk van het te bemonsteren materiaal (korrelgrootte), genomen met apparatuur (schep, gutsboor, steekbuis, handschep, ed.) die voldoet aan de eisen CMA/1/A.14.

Opmerking 11:

De maximale grootte van een partij mag 1000 m³ bedragen. Het (min.) aantal grepen per monsterneming is hier bijgevolg 35. Meer grepen zijn steeds toegelaten

3. Bereken de theoretische hoeveelheid veldmonster aan de hand van het berekende aantal grepen en de inhoud van de gekozen bemonsteringsapparatuur. Verhoog het aantal grepen, kies andere bemonsteringsapparatuur met grotere inhoud, of voer een combinatie van beide maatregelen uit, en herbereken de theoretische hoeveelheid veldmonster.
4. Het aantal bemonsteringsplaatsen voor de grepen wordt gelijkmatig ruimtelijk verspreid over het oppervlak van de partij.
In de gevallen waarbij de volledige partij toegankelijk is, rekening houdend met de geldende veiligheidsvoorschriften, wordt een kegel- of piramidevormige partij bemonsterd in **3 lagen** volgens volgende **verhoudingen**: 6/10 grepen in de onderste laag, 3/10 grepen in de middelste laag en 1/10 grepen van de bovenste laag (zie Figuur 1).

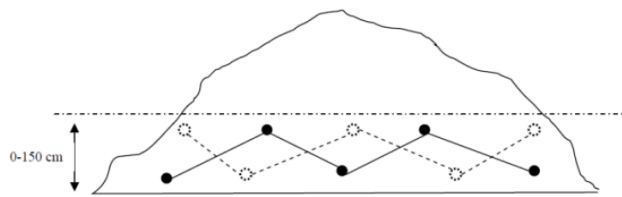


Figuur 3: verdeling van bemonsteringsplaatsen in een voorraadhoop (zijaanzicht)

Indien meer dan 10 grepen genomen worden (afhankelijk van V_{partij}), worden de grepen evenredig met bovenstaand schema verdeeld.

In de gevallen waar de omstandigheden het niet toelaten om het bovenste deel van de partij te betreden (veiligheid), wordt het **aantal te nemen grepen gespreid over het bereikbare partijoppervlak, meestal tussen 0 en 150 cm hoogte**. De bereikbare bemonsteringshoogte moet in dit geval aangeduid worden in het bemonsteringsformulier verslag. In dit geval moet voldoende aandacht besteed worden aan de ruimtelijke spreiding van de grepen. Deze moet zowel in

horizontale, als in verticale zin, homogeen zijn. Bij voorkeur wordt een zigzag-patroon aangehouden (zie Figuur 4).



Figuur 4: zigzag-verdeling van bemonsteringspunten in een voorraadhoop (zij aanzicht)

5. De grepen worden nooit direct aan het oppervlak van de partij (buitenkant) geschept. Het materiaal aan de buitenkant kan verschillend zijn van de bulk door invloed van vocht, zonlicht, lucht, en is meestal niet representatief voor de partij. Voor het nemen van een greep dient steeds eerst de oppervlaktelaag (ong. 25 cm) weggeschept te worden, zodat het onderliggende materiaal bereikbaar is. Het wegscheppen van de buitenlaag mag met andere dan de toegelaten bemonsteringshulpmiddelen uitgevoerd worden (bijv. riek, platte schop, etc.). Bij gebruik van een gutsboor is het wegscheppen van de oppervlaktelaag niet nodig (lengte boorlichaam min. 60 cm). Bij gebruik van een edelmanboor wordt minimaal 1x voorgeboord.

Opmerking 12:

Voor compost is het belangrijk dat geen materiaal genomen wordt uit de buitenste laag 0-50 cm (schimmellaag)!

6. Verwijder het overtollige materiaal dat bovenop het bemonsteringsmateriaal ligt (bijv. afstrijken met spatel), zodat alle grepen even groot genomen worden.
7. Herhaal punt 5 voor de andere grepen in de voorraadhoop.
8. De grepen worden samengevoegd tot het veldmonster. Vergelijk deze hoeveelheid met de minimale eisen voor het veldmonster. Neem extra grepen (herhaal punt 5) indien niet aan de minimale eisen wordt voldaan.
9. Voer, indien van toepassing, een afzonderlijke monsternaming m.b.t. vluchtige parameters uit volgens §3.4.

3.3 MONSTERNEMING VAN MATERIAALSTROMEN EN PARTIEN IN BEWEGING

De monsterneming van materiaalstromen voor een representatieve monsternaming is enkel toegelaten indien de genomen tijdsperiode representatief is voor het bemonsterde materiaal.

3.3.1 VA 5: GEAUTOMATISEERDE MONSTERNEMING VAN EEN STORTSTROOM

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

Werkwijze:

1. Bepaal de grootte of omvang van de te bemonsteren partij, uitgedrukt in volume (m^3).
2. Bepaal het tijdsinterval waarbinnen bemonsterd moet worden (zie ook partij-afbakening CMA/1/A.14)
3. Neem op verschillende tijdstippen uit de stortstroom een aantal grepen. Het minimaal aantal grepen (n) is afhankelijk van de grootte van de partij (uitgedrukt in volume partij V_{partij} in m^3) en wordt als volgt berekend:

$$n = 5 + \frac{1}{4} \times \left(\frac{V_{\text{partij}}}{20} \right)$$

Opmerking 13:

De maximale grootte van een partij mag 1000 m³ bedragen. Het (min.) aantal grepen per monsterneming is hier bijgevolg 18.

4. Bereken de theoretische hoeveelheid veldmonster aan de hand van het berekende aantal grepen en de inhoud van de gekozen bemonsteringsapparatuur. Verhoog het aantal grepen, kies andere bemonsteringsapparatuur met grotere inhoud, of voer een combinatie van beide maatregelen uit, en herbereken de theoretische hoeveelheid veldmonster.
De monsterneming van stortstromen gebeurt meestal via kleppen of via een automatische materiaalopvang bij het overstortpunt. Het **ingestelde aantal grepen (min. 5)** wordt automatisch genomen en worden gelijkmatig verdeeld binnen het gekozen tijdsinterval. De greepgrootte en dimensies van de kleppen of materiaalopvangen moeten eveneens voldoen aan de eisen beschreven in CMA/1/A.14.
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 aan 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.
5. Deze handeling wordt automatisch herhaald op de vooraf ingestelde tijdstippen.
6. De grepen worden samengevoegd tot het veldmonster. Vergelijk deze hoeveelheid met de minimale eisen voor het veldmonster. Neem extra grepen (herhaal punt 5) indien niet aan de minimale eisen wordt voldaan.

Opmerking 14:

Omwille van veiligheidsredenen wordt een manuele monsterneming van een stortstroom (opvangbak manueel door de stroom bewegen) niet aanbevolen als bemonsteringsmethode. Indien geen automatische monsternemingsapparatuur bij het overstortpunt aanwezig is, wordt een ander monsternemingsscenario gekozen (bijv. vanuit de voorraadhoop).

7. Voer, indien van toepassing, een afzonderlijke monsternaming m.b.t. vluchtige parameters uit volgens §3.4.

3.3.2 VA 6: GEAUTOMATISEERDE MONSTERNEMING VAN EEN TRANSPORTBAND

Werkwijze:

1. Bepaal de grootte of omvang van de te bemonsteren partij (bandlading), uitgedrukt in volume (m³).
2. Bepaal het tijdsinterval waarbinnen bemonsterd moet worden (zie ook partij-afbakening CMA/1/A.14)
3. Neem op verschillende tijdstippen een aantal grepen van de transportband. Deze grepen moeten evenredig gespreid worden binnen het gekozen tijdsinterval. Het aantal grepen (n) is afhankelijk van de grootte van de partij (uitgedrukt in volume partij V_{partij} in m³) en wordt als volgt berekend:

$$n = 5 + \frac{1}{4} \times \left(\frac{V_{\text{partij}}}{20} \right)$$

Opmerking 15:

De maximale grootte van een partij mag 1000 m³ bedragen. Het (min.) aantal grepen per monsterneming is hier bijgevolg 18.

4. Bereken de theoretische hoeveelheid veldmonster aan de hand van het berekende aantal grepen en de inhoud van de gekozen bemonsteringsapparatuur. Verhoog het aantal grepen, kies andere bemonsteringsapparatuur met grotere inhoud, of voer een combinatie van beide maatregelen uit, en herbereken de theoretische hoeveelheid veldmonster.
5. De monsternemings-apparatuur 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 monsternemingsapparatuur dient aangepast te worden aan de korrelgrootte van het materiaal (opening schep), en aan de maximale belading van de band (hoogte rand). Gebruik uitsluitend gekalibreerde apparatuur.
6. De procedure wordt automatisch herhaald op vooraf ingesteld aantal tijdstippen.
7. De grepen worden samengevoegd tot het veldmonster. Vergelijk deze hoeveelheid met de minimale eisen voor het veldmonster. Neem extra grepen (herhaal punt 5) indien niet aan de minimale eisen wordt voldaan.

Opmerking 16:

Het voordeel van deze geautomatiseerde apparatuur is dat de productie niet stilgezet hoeft te worden.

8. Voer, indien van toepassing, een afzonderlijke monsternaming m.b.t. vluchtige parameters uit volgens §3.4.

3.3.3 VA 7: MANUELE MONSTERNEMING VAN EEN (STILSTAANDE) TRANSPORTBAND

Werkwijze:

1. Bepaal de grootte of omvang van de te bemonsteren partij (bandlading), uitgedrukt in volume (m^3).
2. Bepaal het tijdsinterval waarbinnen bemonsterd moet worden (zie ook partij-afbakening CMA/1/A.14)
3. Neem op verschillende tijdstippen een aantal grepen van de transportband. Deze grepen moeten evenredig gespreid worden binnen het gekozen tijdsinterval. Het aantal grepen (n) is afhankelijk van de grootte van de partij (uitgedrukt in volume partij V_{partij} in m^3) en wordt als volgt berekend:

$$n = 5 + \frac{1}{4} \times \left(\frac{V_{\text{partij}}}{20} \right)$$

Opmerking 17:

De maximale grootte van een partij mag 1000 m^3 bedragen. Het (min.) aantal grepen per monsterneming is hierbijgevolg 18.

4. Bereken de theoretische hoeveelheid veldmonster aan de hand van het berekende aantal grepen en de inhoud van de gekozen bemonsteringsapparatuur. Verhoog het aantal grepen, kies andere bemonsteringsapparatuur met grotere inhoud, of voer een combinatie van beide maatregelen uit, en herbereken de theoretische hoeveelheid veldmonster.
5. Zet de transportband stil.
6. Neem een schep (met afmetingen aangepast aan de korrelgrootte van het materiaal)
7. Neem op een uitgekozen (vast) monsternemingspunt met de schep de benodigde hoeveelheid materiaal voor één greep. Belangrijk hierbij is dat het materiaal over de hele breedte van de transportband tot de greep behoort.
8. Start de transportband opnieuw
9. Herhaal punt 5 t.e.m. 8 op de vastgestelde tijdstippen om de volgende grepen te nemen.

10. De grepen worden samengevoegd tot het veldmonster. Vergelijk deze hoeveelheid met de minimale eisen voor het veldmonster. Neem (een) extra gre(e)p(en) (herhaal punt 5 tot 8) indien niet aan de minimale eisen wordt voldaan.

Opmerking 18:

Een andere methode maakt gebruik van een zogenaamd "monsternemingsraam" (figuur A.9) 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.

10. Voer, indien van toepassing, een afzonderlijke monsternaming m.b.t. vluchtige parameters uit volgens §3.4.

3.3.4 VA 8: MANUELE MONSTERNEMING VAN EEN (STILSTAANDE) SCHROEF

Werkwijze:

1. Bepaal de grootte of omvang van de te bemonsteren partij, uitgedrukt in volume (m³).
2. Bepaal het tijdsinterval waarbinnen bemonsterd moet worden (zie ook partij-afbakening CMA/1/A.14)
3. Neem op verschillende tijdstippen een aantal grepen uit de schroef. Deze grepen moeten evenredig gespreid worden binnen het gekozen tijdsinterval. Het aantal grepen (n) is afhankelijk van de grootte van de partij (uitgedrukt in volume partij V_{partij} in m³) en wordt als volgt berekend:

$$n = 5 + \frac{1}{4} \times \left(\frac{V_{\text{partij}}}{20} \right)$$

Opmerking 19:

De maximale grootte van een partij mag 1000 m³ bedragen. Het (min.) aantal grepen per monsterneming is hier bijgevolg 18.

4. Bereken de theoretische hoeveelheid veldmonster aan de hand van het berekende aantal grepen en de inhoud van de gekozen bemonsteringsapparatuur. Verhoog het aantal grepen, kies andere bemonsteringsapparatuur met grotere inhoud, of voer een combinatie van beide maatregelen uit, en herbereken de theoretische hoeveelheid veldmonster.
5. Zet de schroef stil.
6. Neem met een (hand)schepje de benodigde hoeveelheid materiaal om aan de minimale greepgrootte (CMA/1/A.14) tegemoet te komen.
7. Start de schroef opnieuw.
8. Herhaal punt 5 t.e.m. 7 op de volgende tijdstippen om de volgende grepen te nemen.
9. De grepen worden samengevoegd tot een veldmonster. Vergelijk deze hoeveelheid met de minimale eisen voor het veldmonster. Neem extra grepen (herhaal punt 3) indien niet aan de minimale eisen wordt voldaan.
10. Voer, indien van toepassing, een afzonderlijke monsternaming m.b.t. vluchtige parameters uit volgens §3.4.

3.4 VASTE MATERIALEN: MONSTERNEMING MET BETREKKING TOT VLUCHTIGE PARAMETERS

Voor de bepaling van vluchtige parameters (VOS) kan een uitgebreide monsterneming tot aanzienlijke verliezen leiden, bijvoorbeeld door langdurig contact aan de lucht bij het nemen van meervoudige grepen, door manipulaties bij het homogeniseren van grepen en verdelen tot laboratoriummonster(s), vervluchtiging en diffusie door ongeschikte verpakking, etc..

Daarom wordt voor deze parameters aanbevolen om een **afzonderlijke monsterneming**, bestaande uit een steekmonster of manuele monsterneming met beperkt aantal grepen en zonder

monstervoorbehandeling om luchtcontact te minimaliseren, uit te voeren. Dit wil zeggen dat, ook voor vaste en pasteuze materialen, alvast afgeweken wordt van het principe van een (meng)monster bestaande uit meerdere grepen.

Er zijn commercieel gespecialiseerde monsternemingsapparaten voor vluchtige parameters verkrijgbaar, maar deze hebben vaak een zeer specifiek toepassingsgebied (bijv. grondsteekbus: zie bijlage A.11, kleine steekboorset: zie bijlage A.12) of gebruiksbeperkingen.

Indien geen gespecialiseerde apparatuur voorhanden is, kan ook een afzonderlijke manuele (punt)bemonstering een oplossing bieden.

Volgende richtlijnen moeten bij monsterneming m.b.t. vluchtige parameters in achtgenomen worden:

- Gebruik zoveel mogelijk monsternemingsapparatuur en monsterrecipiënten uitgevoerd uit 'inert' materiaal: rvs, glas, teflon.
- Breng de greep of puntmonster rechtstreeks over in de monsterrecipiënt.
- Een puntmonster voor vluchtige parameters bestaat vaak uit slechts één greep. Hiervan moet melding gemaakt worden op het monsternemingsformulier en overgenomen op het verslag. Indien toch meerdere grepen kunnen genomen worden, moeten deze (rechtstreeks) in lagen gevuld worden in de monsterrecipiënt.

Opmerking 20:

De instructies voor het nemen van een analyseportie in het laboratorium via steekboring doorheen de hele monsterrecipiënt worden bij voorkeur vermeld op het monsterverdracht formulier.

- Geen meng- of homogeniseer- of verdeelhandelingen ter plaatse uitvoeren. Indien meer dan één laboratoriummonster nodig is, wordt een afzonderlijke monsterneming voor ieder laboratoriummonster uitgevoerd.
- De monsterrecipiënt volledig vullen (zero headspace).

Opmerking 21:

Sommige materialen kunnen gasontwikkeling veroorzaken, bijv. zuiveringsslib; voor dergelijke materialen mag de verpakking slechts voor $\frac{3}{4}$ gevuld worden.

- Monsters na monsterneming zo snel mogelijk koel bewaren en transporteren voor de overdracht aan het analyselaboratorium.

Werkwijze:

1. Neem geschikt bemonsteringsmaterieel voor de monsterneming van vluchtige parameters, in functie van de aard van de te bemonsteren afvalstoffen: speciale steekboorsets met rvs monsterbussen ($D_{95} \leq 20$ mm) of -ringen ($(D_{95} \leq 10$ mm) of rvs of alu schep in combinatie met glazen recipiënt met teflon inleg in het deksel ($D_{95} > 21$ mm).
2. Kies een locatie waar het puntmonster genomen wordt: meestal wordt hier een worst-case scenario aangehouden. Documenteer de plaats waar het puntmonster genomen wordt. Indien meerdere laboratoriummonsters bereid worden (bijv analyse – tegenanalyse), worden de puntmonsters vlak naast elkaar genomen.
3. Schep of boor oppervlakkig afval (min. 50 cm) weg met behulp van een handschep of met een Edelmanboor.
4. Druk de monsterbus, -ring of glazen recipiënt langzaam met een lichte heen-en-weer draaiende beweging in de te bemonsteren afvalstoffen totdat deze volledig gevuld is. Indien men te maken

heeft met zeer vaste afvalstoffen, kan de steekboorset met monsterbus of -ring eventueel met behulp van een hamer (met plastic koppen) in de partij gehamerd worden.

Als het boorlichaam volledig gevuld is, wordt het geheel voorzichtig opgehaald. Met een mes of spatel wordt de onderzijde van de boorkern gelijk met de monsterbus, -ring of glazen recipiënt afgesneden. De inhoud wordt onmiddellijk afgesloten met de hiervoor voorziene afsluiters. Er mag geen vrije ruimte meer zijn tussen het monster en de afsluiter of het deksel. Duid eventueel onder- en bovenkant aan op de booring/monsterbus.

Indien de bemonsteringsapparatuur niet rechtstreeks in de partij afvalstoffen gedrukt kan worden, wordt een glazen recipiënt (min. 250 ml) met een (kleine) rvs handschep gevuld. Breng met de schep de afvalstoffenrechtstreeks in de glazen monsterrecipiënt. Sluit de monsterrecipiënt, zo nodig, tussen 2 scheppen om het luchtcontact te minimaliseren. Zorg dat de glazen recipiënt volledig vol is, strijk met spatel of mes het overtollig monster af en zorg dat er geen vrije ruimte is tussen het monster en het deksel (materiaal eventueel 'aanduwen'). Veeg voor het sluiten de schroefranden van de monsterrecipiënt af met bevochtigd absorberend papier zodat een goede sluiting van de monsterrecipiënten gegarandeerd wordt.

5. Bewaar het laboratoriummonster voor vluchtige parameters onmiddellijk koel in de koelbox.

3.5 VASTE MATERIELEN: VORMGEGEVEN MATERIELEN OF MATERIELEN MET STUK- OF KORRELGROOTTE (D95) > 100 MM

Onder deze noemer vallen zowel materialen waarbij de vormgevende stap deel uitmaakt van een bepaald productieproces (bijv. vormgegeven beton- of metselwerkproducten) als materialen of afvalstoffen die een bijproduct zijn van een bepaald productieproces (bijv. grote (stuk)slakken bij een metallurgische proces). In beide gevallen gaat het echter om materialen met dimensie(s) groter dan 100 mm, en dit in het merendeel van de onderlinge korrels of materiaalonderdelen

Opmerking 22:

Een restfractie shredderresidue met productbenaming 0-150 mm bevat naast brokken tot 10 mm ook nog veel fijn materiaal bevatten, en wordt niet tot deze categorie gerekend.

In de mate van het mogelijke worden de bemonsteringstechnieken van §3 gevolgd, met dit verschil dat de greepgrootte en/of monsterhoeveelheid en apparatuur kan afwijken.

Een eerste mogelijkheid bestaat erin om grote materiaalonderdelen (bijv. stukslak, platen, stenen, balken etc.) **individueel en geheel te selecteren**. Elke greep bestaat in dit geval principe uit één volledig materiaalonderdeel. Deze optie is bruikbaar voor zowel manuele monsterneming (techniek VA 4, §3.2.6), als voor monsterneming van transportbanden.

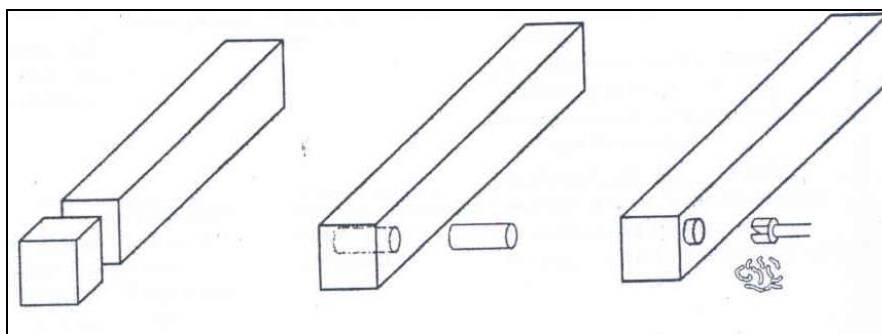
Nadeel is dat grepen en monsters op deze manier zeer groot kunnen worden. Een goede homogenisatie of verdelen vereist dan in principe een verkleining van de deeltjesgrootte (breken) van het materiaal. In het kader van deze procedures wordt geoordeeld dat de goede uitvoering ter plaatse niet meer mogelijk is (gebrek aan middelen voor verkleining, zoals breker, malers). De grepen worden daarom verpakt (eventueel afzonderlijk per greep, indien te groot) en met instructies voor het homogeniseren en/of verdelen op het monsteroverdrachtformulier aan het analyselaboratorium bezorgd.

Voor massieve materiaalonderdelen (groter dan 10 cm, zoals balken, paletten, platen, maar ook massieve pasteuze massa's) is het soms meer zinvol om een **dwarsdoorsnede** (Figuur 2-1) en/of **boring** (Figuur 2-2) uit het materiaalonderdeel te nemen (met behulp van een boor, zaag, mes, etc.). De dwarsdoorsnede heeft een grootte van minimaal 500 ml (richtwaarde).

Een andere optie is **boorvijlsel of stukjes materiaal afschrappen** met boor, vijl, etc (Figuur 2-3). Hier wordt een minimale grootte van 200 ml (richtwaarde) vooropgesteld.

Volgende richtlijnen dienen echter in achtgenomen 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 afkomstig van coatings, verflagen etc. (bijv. verduurzamingsmiddelen t.o.v. de gehele partij;
- in de lengterichting situeert de boring of dwarsdoorsnede zich op halve lengte, of op minimaal 30 cm van het uiteinde van het materiaalonderdeel. Hou ten opzichte van oneffenheden 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 5: dwarsdoorsnede (links), boring (midden) en boorvijsel rechts) uit grote materiaalonderdelen

Voor vormgegeven materialen die deel uitmaken van een productieproces is er tevens een mogelijkheid om de monsterneming uit te voeren op het **(verse) mengsel van de grondstoffen** i.p.v. op het vormgegeven product zelf (bijv. 'natte' betonmengsel i.p.v. uitgeharde beton). Ook hier worden dezelfde technieken gevolgd, zoals besproken in de procedure en/of CMA/1/A.17. De monsterneming moet evenwel uitgevoerd worden voordat verharding van het mengsel optreedt.

BIJLAGE A**VOORBEELDEN VAN APPARATUUR- EN GEREEDSCHAP VOOR MONSTERNEMING VAN VASTE AFVALSTOFFEN****A.1 Wiellader/shovel met laadschop, graafmachine, etc.**

Een wiellader of gelijkaardig groot rollend materieel uitgerust met een laadschop is zeer nuttig bij het bemonsteren van grote voorraadhopen bulkmateriaal (bijv. uitgegraven grond, puingranulaten, bodemassen, etc.). Het gebruik van dit soort voertuigen is de voorkeursmethode om statische voorraadhopen $> 20\text{m}^3$ te bemonsteren. Hierbij wordt de laadschop gebruikt om minstens 4 subpartijen, elk ter grootte van minstens 1m^3 , uit de te bemonsteren partij te nemen. Deze subpartijen worden verder manueel als statische hopen bemonsterd.

De laadschop kan tevens ingezet worden om grepen te nemen uit de te bemonsteren partij (cfr. VA 4 "manuele methode", maar dan op grotere schaal). Meestal is echter de inhoud van de laadschop vrij groot ($1\text{--}5\text{m}^3$), waardoor de monstervoorbehandeling ter plaatse om van veldmonster tot laboratoriummonster te veel tijd in beslag zou nemen.

Voor materialen die zeer grote delen (bijv. $>300\text{ mm}$) bevatten, kan het wel nodig zijn dergelijke grote grepen te nemen.

**A.2 Schep**

De schep is het meest eenvoudige en universele monsternemingshulpmiddel. Verschillende uitvoeringen en volumes zijn mogelijk, al naargelang de aard en voorkomen van het te bemonsteren materiaal. Doorgaans worden plastic laboratorioscheppen (bijv. PP) gebruikt, omwille van de corrosiebestendigheid, en lage prijs. Voor materialen en afvalstoffen die organische oplosmiddelen ed. bevatten, wordt de voorkeur gegeven aan een uitvoering in roestvast staal (inox).

Een bemonsteringsschep heeft rechtopstaande randen zodat het materiaal niet langs de zijkanten van de schep valt. Een normale schop of spade is niet geschikt voor monsterneming van korrelvormige materialen. Het materiaal bovenop zal gedeeltelijk van de schop rollen, waardoor de greep niet meer representatief is voor de partij.

De schep kan gebruikt worden voor monsterneming van grofkorrelige materialen en afvalstoffen ($>10\text{ mm}$), zoals puingranulaten, houtspaanders, bodemassen, metallurgische slakken, etc.

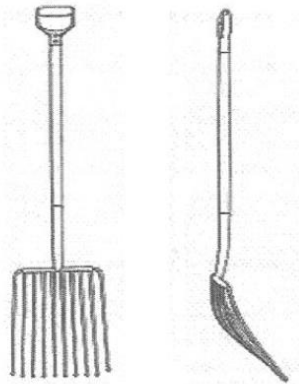
Nadeel van monsterneming met een schep is de beperkte monsternemingsdiepte. Bij weinig cohesieve granulaire materialen is de indringing beperkt tot het oppervlaktemateriaal. Vooral grote, brede scheppen hebben het nadeel dat de penetratie in hopen met grofkorrelige materialen (bijv. puingranulaat, houtspaanders, etc.) moeizaam is.



Figuur 6: bemonsteringsschep voor korrelvormige materialen (links) en zachte vezelachtige materialen ("fluff")(rechts)

A.3 Riek/mestvork

Een riek of mestvork kan gebruikt worden voor het uitgraven van onderliggende bemonsteringsplaatsen in (vastgepakte) vezelachtige materiaalhoppen (mest, plantenafval, compost). Aangezien het gebruik van een mestvork verliezen van kleine materiaaldelen door de tanden van de vork niet uitgesloten kunnen worden, dient het gereedschap met de nodige omzichtigheid ingezet te worden bij de eigenlijke monsterneming (grepen nemen). De afstand tussen de tanden van de riek of mestvork is bij voorkeur gelijk aan of kleiner dan de kortste vezels in de partij. Een riek/mestvork is wel uitermate geschikt voor het losmaken of het uitgraven van dieper gelegen bemonsteringslocaties (bijv. uitgraven van de schimmellaag bij compost).



A.4 Grondboor, gutsboor

Een gutsboor 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. zeefzand, fijnkorrelige assen), is de gutsboor een zeer bruikbaar monsternemingstoestel. 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 monsterneming 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.

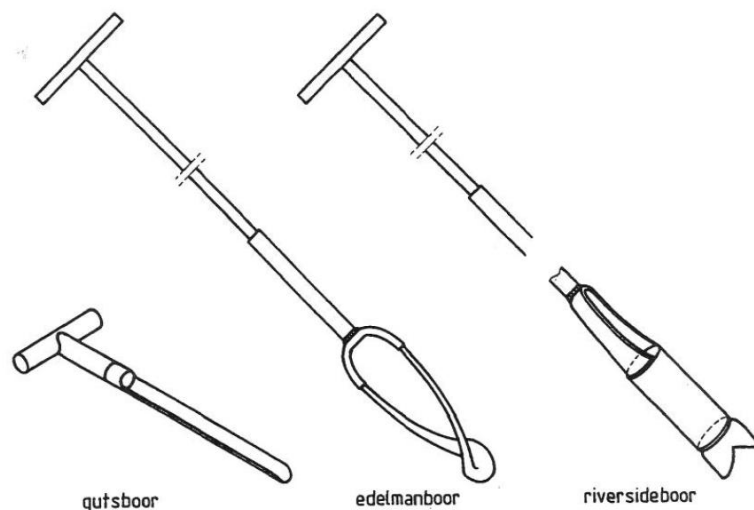
Door het monteren van verlengstukken kunnen met de gutsboor stapsgewijze boringen doorheen fijnkorrelig materiaal worden verricht tot 5 tot 10 m diepte.

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 monsterneming van materialen en afvalstoffen in containers, vrachtwagens (omdat deze verticaal bemonsterd moeten worden).

De Edelmanboor is een grondboor die geschikt is voor het bemonsteren van licht samenhangende stoffen (zand- en kleiachtige materialen).

De riversideboor wordt gebruikt voor het boren van harde en stugge grondlagen en bij het bemonsteren van korrel- of grindachtig materiaal.



A.5 Steekboor, steeklans, bemonsteringsbuis

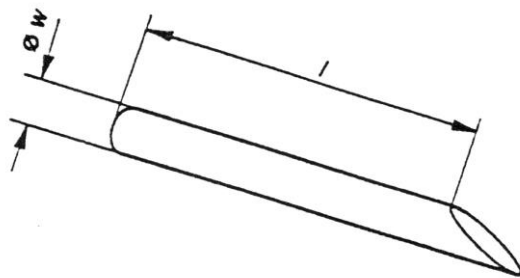
Onder deze noemer vallen tal van monsternemingstoestellen met als gemeenschappelijk kenmerk dat het werkgedeelte van de boor bestaat uit een holle cilindrische of concentrische buis met een aangescherpte opening vooraan om de penetratie te bevorderen. Achteraan kan soms een monsterrecipiënt of –zak bevestigd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

Sommige types bestaan uit 2 (concentrische) holle buizen waarvan de binnenste buis perforaties heeft, en welke geopend kunnen worden.

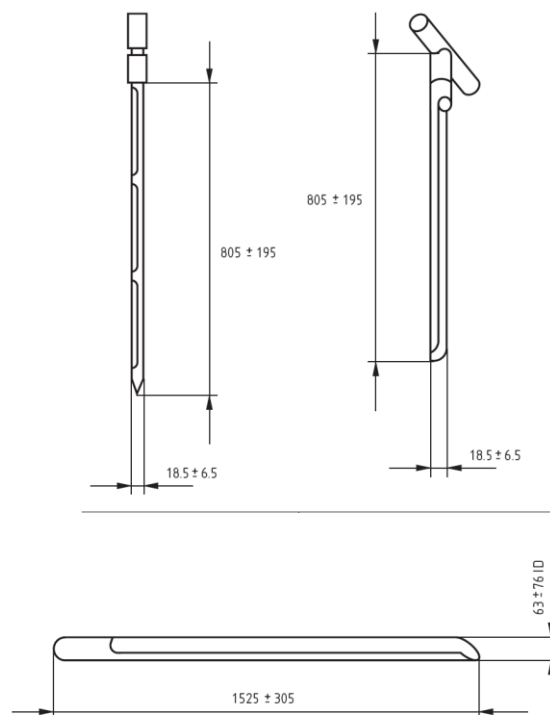
De steekboor/steekbuis/steeklans wordt in het materiaal geduwd onder een hoek tussen 30 en 75°. Indien, van toepassing, wordt buitenste buis gedraaid om de opening of perforaties te openen. Even schudden met de buis bevordert het vullen. Sluit de buis (indien van toepassing), en trek voorzichtig uit het materiaal.

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

Vooraf voor lichtere materialen in grotere korrelmaten (zoals houtspaanders) is dit een gemakkelijke en budgetvriendelijke oplossing.



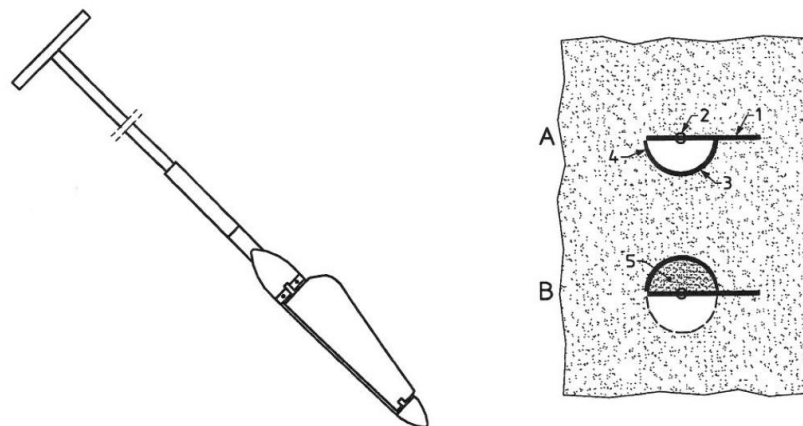
Voordeel van de steekboor/-lans in vergelijking met een schep is de grotere indringdiepte (idem gutsboor).



A.6 Klepgutsboor, veenboor

Voor het nemen van niet-samenhangend materiaal in bulk (poeder, korrels, etc.), zowel droog als nat, kan een klepgutsboor (inhoud 50 ml) of veenboor (inhoud 500 ml) gebruikt worden. De slanke robuuste uitvoering maakt dat hij gemakkelijk door de materialen doordringt. Het toestel kan ook ingezet worden om monsters op specifieke diepte te nemen.

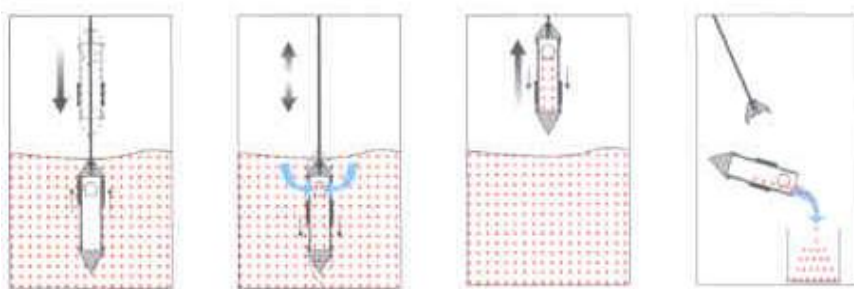
Het toestel is bruikbaar voor horizontale en verticale monsternemingen van kleine granulaire en poeder- of stofvormige materialen (tot 3 mm voor de klepguts) en pasta's, ook op grotere diepte (bijv. in vrachtwagens, vaten, bigbags).

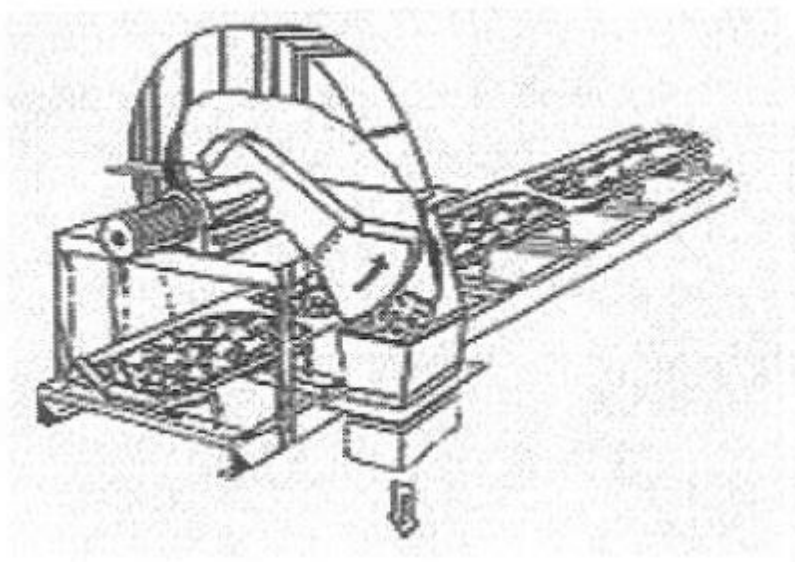
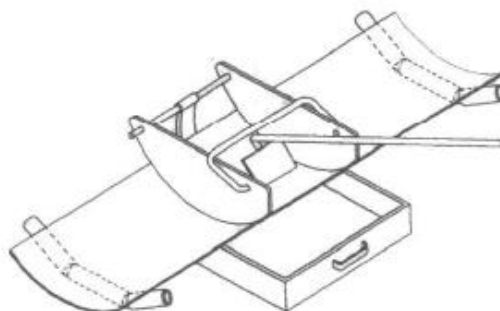


A.7 Monsternemingsprobe, siloboor

De “monsternemingsprobe” 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 monsternemingen van fijne 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).

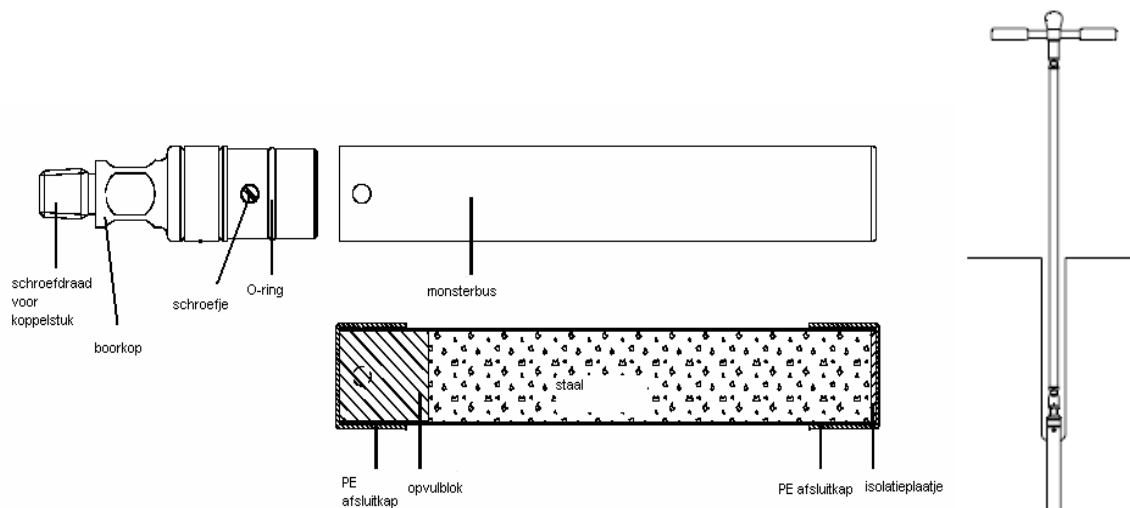


A.8 Geautomatiseerde monsterneming van een transportband**A.9 Manuele monsterneming van een (stilstaande) transportband****A.10 Zaag, boor, etc.***Figuur 7: (hand) zaag**Figuur 8: forstner-boor (hout)***A.11 Steekbus ter bepaling van vluchtige parameters in materialen met korrelgrootte tot ca. 20 mm.**

De steekbus is een kleine steekboor (diameter 35 mm) waarbij het (grond)monster niet in contact komt met kunststoffen. Het contact met de lucht is geminimaliseerd (zero headspace) en diffusiemogelijkheden zijn sterk beperkt. Hierdoor is het toestel speciaal geschikt voor de

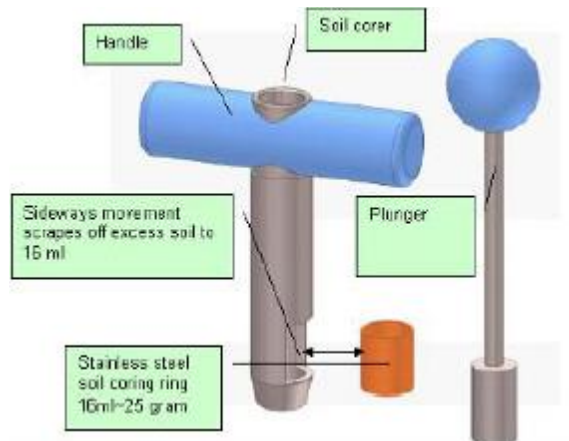
monsterneming én transport van cohesieve grond- en zandachtige monsters (eventueel ook steekvaste en/of ontwaterde slibs) waarin vluchtige parameters bepaald moeten worden. Loskorrelige of droge poederachtige materialen zijn niet samenhangend genoeg om (bij verticaal gebruik) met deze steekboor te bemonsteren.

De steekboor(set) bestaat een rvs holle monsterbus waaraan verlengstukken met handvat gemonteerd worden. Na de monsterneming kan het monster in dezelfde monsterbus getransporteerd worden. Hiervoor zijn passende rvs isolatieplaatjes voorzien om tussen het monster en de plastic afsluitdop te plaatsen.



- Met een lichte heen-en-weer draaiende beweging van het handvat wordt de monsterbus langzaam in het te bemonsteren materiaal gedrukt tot de monsterbus volledig in het materiaal zit. Op deze manier worden oppervlakte monsters genomen van ongeveer 30 cm. Om dieper te bemonsteren, kan het materiaal eerst tot op de gewenste diepte uitgeboord worden met behulp van een Edelmanboor. Indien men te maken heeft met zeer vast materiaal, kan de monsterbus eventueel met behulp van een hamer (met plastic koppen) in de grond worden gehamerd.
- Als de monsterbus volledig gevuld is, wordt het geheel voorzichtig opgehaald (door opnieuw heen-en-weer draaiende beweging naar boven toe te maken).
- Met een mes of spatel wordt de onderzijde van de boorkern gelijk met de monsterbus afgesneden. Hierop wordt een roestvaststalen isolatieplaatje geplaatst, en wordt de onderzijde met een polyethyleen afsluitdop luchtdicht afgesloten. Vervolgens wordt de monsterbus gedemonteerd van het steekapparaat met verlengstuk. De open ruimte aan de bovenzijde van de monsterbus wordt opgevuld met een roestvaststalen opvulblok. De bovenkant van de monsterbus wordt eveneens afgesloten met een polyethyleen afsluitkap. Het roestvaststalen isolatieplaatje en opvulblok zorgen ervoor dat het monster niet in contact komt met de kunststof afsluitkap.
- Indien meerdere laboratoriummonsters nodig zijn, wordt volgens dezelfde werkwijze een nieuw en afzonderlijk monster(s) genomen (zo dicht mogelijk bij de vorige bemonsteringsplaats). De inhoud van een monsterbus is elk op zich een laboratoriummonster, en worden dus afzonderlijk verpakt.

A.12 (klein) Steekapparaat ter bepaling van vluchtige parameters in materialen met korrelgrootte tot 10 mm



BIJLAGE B**GEBRUIKSMOGELIJKHEDEN MONSTERNEMINGSAPPARATUUR****B.1 Statische partijen (voorraadhoop)**

		Wiellader/shovel met laadschop, graafmachine, etc.	(bemonsterings)schip, handschep (opstaande rand)	Mestvork/riek ⁵	Gutsboor	Grondboren, type Edelman, riverside	Steekboor, -lans, bemonsteringsbuis	Klepgutsboor, veenboor	Monsternemingsprobe, siloboer
2.1	VA 1a: monsterneming door subpartij met bulldozer/ wiellader + manueel grepen nemen	++	++	+	+/-	+/-	-	-	-
3.2.2	VA 1b: COMPOST: Wigvormige insnijding met bulldozer/wiellader	++	++	++	-	+/-	-	-	-
3.2.3	VA 2: Monsterneming door partij volledig te doorboren (horizontaal of verticaal)	nvt	-	-	+/-	+/-	+/-	+/-	-
3.2.5	VA 3: Monsterneming container(vracht) door partij verticaal te doorboren	nvt	-	-	+/-	+/-	+/-	+/-	+
3.2.6	VA 4: Monsterneming door manueel grepen te nemen langs het oppervlak	nvt	++	-	++	+/-	+	-	-

++ zeer geschikt

+ geschikt

- niet geschikt

nvt niet van toepassing

⁵ De afstand tussen de tanden van de riek of mestvork is bij voorkeur gelijk aan of kleiner dan de kortste vezels in de partij.

B.2 Materiaalstromen

Zie §**Error! Reference source not found.**

Afvalstoffen – grondstoffen

Monsternemingstechnieken vloeistoffen

INHOUD

1	Inleiding	3
2	Apparatuur - benodigdheden	4
3	Vorbereiding monsterneming	4
4	Technieken	5
4.1	Visuele inspectie	5
4.2	Identificatie van de vloeistof	6
4.3	Bepalen van de vloeistofhoogte	6
4.4	VL1: Monsterneming van vloeistoffen vanuit kleine opslageenheden (< 20 liter)	7
4.5	Monsterneming van vloeistoffen vanuit een vat, drum of tank ($h < 2\text{m}$)	8
4.5.1	VL 2: Algemene procedure voor monsterneming van vloeistoffen in vaten, drums of kleine tanks ($h < 2\text{m}$)	8
4.5.2	VL 3: Monsterneming van gelaagde vloeistoffen in vaten drums of kleine tanks ($h < 2\text{m}$)	10
4.6	Monsterneming van vloeistoffen vanuit tanks ($H > 2\text{m}$)	11
4.6.1	VL 4: Monsterneming van vloeistoffen uit grote verticale tanks en vloeistofopslag-eenheden	12
4.6.2	VL 4 b: all levels sample van vloeistoffen uit grote tanks	13
4.6.3	VL 5: Monsterneming van vloeistoffen uit grote horizontale cilindrische (liggende) tanks	14
4.6.4	VL 6: Monsterneming van vloeistoffen tijdens verpompen of via kraan	15
	BIJLAGE A voorbeelden van apparatuur- en gereedschap voor monsterneming van vloeistoffen	16
A.1	Steekhevel	16
A.2	Vloeistoflagenmonsternemer	16
A.2.1	Stangbediende vloeistoflagenmonsternemer	17
A.2.2	Kabelbediende vloeistoflagenmonsternemer	17
A.3	Kogelklepmonsternemer	18
A.4	Multisampler	19
A.5	Monsternemingsfles of –kan	20
A.6	Vacuümpomp	21
A.7	Slangenpomp of peristaltische pomp	21
A.8	Zijbuisapparaat	22
A.9	Schepstok met beker	22
	BIJLAGE B Gebruiksmogelijkheden monsternemingsapparatuur	23

1 INLEIDING

Deze methode vervangt de procedure CMA/1/A.16 van september 2021.

De monsterneming van vloeibare en semi-vloeibare afvalstoffen en grondstoffen¹ vormt een speciale uitdaging in het verzamelen van een representatief monster. Onder de noemer vloeibare afvalstoffen vallen een brede waaier van afvalstoffen, die dikwijls in de meest uiteenlopende manieren worden opgeslagen. Meestal gaat het niet om een zuivere chemische stof, maar om suspensies of vloeistofmengsels met variërende dichtheid, viscositeit en samenstelling.

Er worden bemonsteringsscenario's beschreven voor een monsterneming van vloeistoffen in:

- kleine opslageenheden met inhoud tot 20 liter (bijvoorbeeld flessen, jerrycans)
- vaten, drums, kleine tanks met een hoogte tot 2 m
- verticale en horizontale cilindrische tanks met een hoogte van meer dan 2 m.

Voor de bemonstering van vloeibare materialen en vloeistoffen in bekkens, lagons, ed. wordt verwezen naar CMA/1/A.17.

De monsterneming van pijpleidingen, grote opslageenheden, zoals landtanks en (zee)schepen (met een inhoud van meer dan 20 m³) of andere dan cilindrische tanks (ovaal, etc.) worden niet expliciet opgenomen in deze procedure, maar kunnen op basis van de hierna beschreven technieken alzo bemonsterd worden.

De keuze van bemonsteringstechniek dient te gebeuren op basis van de richtlijnen en beslissingsschema's vermeld in CMA/1/A.14. Deze laatste vermeldt ook verdere instructies met betrekking tot partijafbakening, greep- en monstergrootte, **richtlijnen m.b.t. specifieke analyseparameters**, verpakking, transport en registratie.

Deze procedure voorziet ook in een visuele inspectie van de te bemonsteren vloeistof. Deze is gericht op het identificeren van verschillende fasen in de partij (vast-vloeibaar, vloeibaar-vloeibaar) en in de identificatie van het medium (waterig, niet-waterig). Qua monsternemingstechnieken is er geen onderscheid naar gelang de identiteit van het medium (bijv. olie, water) ; qua monstervoorbehandeling wel.

Indien de te bemonsteren vloeistof een niet-waterig medium of waterige heterogene of gelaagde vloeistoffen zijn, worden de instructies inzake monstervoorbehandeling ter plaatse gevolgd conform CMA/1/A.18.

Indien de te bemonsteren vloeistof een waterig, homogeen, niet-gelaagd medium betreft, dient de monstervoorbehandeling en monsterconservering ter plaatse uitgevoerd te worden, volgens de richtlijnen (monstervolume, conserveermiddel) gegeven in WAC (Compendium voor Analyse van Water).

¹ VLAREMA art. 1.2.1 §2 35° definieert grondstoffen als bijproducten of materialen die het einde van de afvalfase hebben bereikt, overeenkomstig artikel 36, 37 of 39 van het Materialendecreet

2 APPARATUUR - BENODIGDHEDEN

Een selectie veel gebruikte monsternemingsapparatuur en gereedschap wordt hieronder opgelijst. Meer details en werking wordt besproken in Annex A. De gebruiksmogelijkheden in functie van de gegeven monsternemingsscenario's worden opgelijst in Annex B.

- 2.1 Steekhevel*
- 2.2 Vloeistoflagenmonsternemer (stang- en/of kabelbediend)*
- 2.3 Kogelklepmonsternemer (facultatief)
- 2.4 Multisampler (facultatief, of als alternatief voor 2.1)
- 2.5 Monsternemingsfles of –kan*
- 2.6 Schepstok met beker*
- 2.7 Vacuümpomp, slangenpomp of peristaltische pomp
- 2.8 Bemonsteringsapparaat van het zijbuisstype of “zijbuisapparaat”(voorbeeld en gebruik: zie BAM/deel 3/01 “Vloeibare mest – bemonstering”)
- 2.9 Meetlint of –lat*
- 2.10 Peilstok of peillint*
- 2.11 Roerstaaf of scheplepel*
- 2.12 Vonkvrije vatensleutel*
- 2.13 Waterdetectiepasta of teststrips voor de detectie van water*
- 2.14 (trap)ladder of monsternemingsplatform (indien noodzakelijk)

Andere gelijkwaardige apparatuur kan eveneens gebruikt worden.

* basisuitrusting²

3 VOORBEREIDING MONSTERNEMING

Onderstaande richtlijnen/tips dragen bij tot een goede verloop van de monsterneming van vloeibare afvalstoffen.

- Vaten, drums, e.d. kunnen gebruikt worden voor de meest uiteenlopende (chemische) producten welke diverse gevaars- en/of gezondheidsrisico's met zich mee kunnen brengen, zoals contact met verwarmde, giftige of agressieve stoffen, explosies, verpakkingen onder druk, etc. Informeer of probeer vooraf de identiteit van de stof vast te stellen aan de hand van de etikettering.
- De inhoud van ongelabelde en/of onbekende vaten of tanks worden steeds behandeld als gevaarlijk afval, mét de nodige veiligheidsmaatregelen (huid- en ademhalingsbescherming). Vaten worden vaak hergebruikt (bijvoorbeeld als opslageenheid voor afvalvloeistoffen). Om die reden dienen zelfs vaten mét etiket met de nodige omzichtigheid behandeld te worden. Ga er steeds van uit dat een vat een andere inhoud kan bevatten dan op het etiket vermeld wordt!
- Plaats, indien mogelijk, de te bemonsteren recipiënt rechttop zodat de opening met dop aan de bovenkant zit. Laat de inhoud gedurende 20-30 min tot rust komen. Een cilindrisch vat dat neerligt op de zijkant, kan soms in die positie bemonsterd worden. Zorg in dit geval dat de zijkanten gestut worden met een wig.

² Deze basisuitrusting moet ter beschikking zijn van elke bevoegde monsternemer, en kan aangewend worden in functie van de geplande monsternames.

- Geroeste of gedeukte vaten dienen met de uiterste voorzichtigheid te worden behandeld. Ze kunnen gemakkelijk scheuren bij verplaatsing (bijvoorbeeld recht zetten).
- Let op statische elektriciteit (vooral tijdens het lossen van tanks/tankwagens). Voertuigen kunnen bij laad- of losplaatsen vaak met een speciale kabelaansluiting worden geaard. Metalen vaten kunnen geaard worden door een ijzeren band of draad rond het vat te wikkelen, en een uiteinde op de grond te laten hangen. Vaten worden steeds geopend met een speciale niet-vonktrekkende vatensleutel (meestal van koper).
- Vaten en tanks worden bovendien steeds bovenwinds geopend en bemonsterd zodat contact met eventuele vrijkomende dampen minimaal is. Open vaten, drums (dop losdraaien) of tanks (tankdeksel) steeds langzaam, zodat eventuele over- of onderdruk voorzichtig opgeheven wordt. Wees bedacht op het onder druk komen van het tankdeksel, of op het openklappen om zijn scharnier.
- Zorg ervoor dat vooraf alle benodigdheden gereinigd zijn en binnen handbereik klaarstaan. Maak de omgeving rond de monsternemingsopening/aftapleiding/kraan proper voor aanvang van de monsterneming.

4 TECHNIEKEN

De monsterneming van vloeibare materialen start steeds met een visuele inspectie, identificatie van de vloeistof (waterig/niet-waterig) en bepalen van de vloeistofhoogte.

4.1 VISUELE INSPECTIE

Een grondige visuele inspectie wordt uitgevoerd als beschrijving van de te bemonsteren partij en om vast te stellen welke monsternemingsprocedure of conservering in een desbetreffende situatie (homogene, heterogene of gelaagde vloeistof) moet toegepast worden.

De inhoud wordt vooraf gecontroleerd op aanwezigheid van een **oppervlaktelaag**.

- Noteer de dikte en de aard van de oppervlaktelaag op het monsternemingsformulier. Deze informatie moet tevens worden overgenomen in het monsternemingsverslag.
- Verwijder voorzichtig de oppervlaktelaag om het vervolg van de visuele inspectie te kunnen aanvangen.
- Indien gewenst kan de oppervlaktelaag afzonderlijk geanalyseerd worden.

Vervolgens wordt de inhoud gecontroleerd op aanwezigheid van een **bodemlaag** in de opslageenheid. Hiermee wordt een (vast) bezinksel of sediment op de bodem van de opslageenheid bedoeld.

- Bepaal de dikte van de bodemlaag en indien mogelijk de aard. Noteer op het monsternemingsformulier. Deze informatie moet tevens overgenomen worden in het monsternemingsverslag.
- Indien het om een vaste bodemlaag gaat, wordt deze niet tot de te bemonsteren partij gerekend. Op basis van dikte van de bodemlaag en de totale vloeistofhoogte wordt het percentuele volume van de bodemlaag berekend. De bodemlaag wordt eventueel apart bemonsterd.
- Indien de bodemlaag dispergeerbaar is, wordt deze, indien mogelijk, onder de vloeistof gemengd (grondig roeren met roerstaaf) en alzo bemonsterd.

Opmerking 1:

Dergelijke homogenisatie is zelden optimaal en alleen mogelijk in kleine recipiënten (<20l). In de andere gevallen is een aparte bemonstering van de bodemlaag aangewezen.

Voor een nadere visuele beoordeling van vloeistoffen wordt met een transparante monsterbuis (steekhevel, kogelklep- of vloeistoflagenmonsternemer) een vloeistofkolom genomen over de volledige vloeistofhoogte (14.5.1). Aan de hand van kleurverschillen en/of viscositeitverschillen kan mogelijke **heterogeniteit of stratificatie (laagvorming)** van de vloeistof vastgesteld worden. De inhoud van de monsternamebuis kan tevens beschouwd worden als (eerste) (laboratorium)monster.

- Eventuele lagen worden met een meetlint of -lat opgemeten. Aan de hand van de individuele laagdiktes en de totale vloeistofhoogte kan het volume van elke laag procentueel uitgedrukt worden. Deze volumepercentages van eventuele lagen worden altijd genoteerd op het monsternemingsformulier en overgenomen op het monsternemingsverslag.
- Indien de lagen achteraf afzonderlijk bemonsterd worden (0), maakt dit de berekening in een later stadium mogelijk van de gemiddelde concentratie in de opslageenheid uit de volumes en de concentratie van de verschillende lagen. Het staal van de visuele inspectie wordt in dit geval op gepaste wijze afgevoerd.

Een andere methode voor het vaststellen van heterogeniteit of laagvorming in de vloeistof, bestaat in het nemen van een oppervlakte- en bodemstaal (0), en beide monsters grondig te mengen. Nadat de recipiënt enkele minuten tot rust gekomen is, wordt de vloeistof geïnspecteerd. Kleurverschillen of verschillen in viscositeit wijzen meestal op heterogeniteit of laagvorming. Deze methode is toepasbaar bij de monsterneming van diepere tanks of opslageenheden, waar het nemen van monsters over de volledige vloeistofhoogte niet meer mogelijk is. Het (meng)monster voor de visuele inspectie is niet bruikbaar als (laboratorium)monster, en wordt op gepaste wijze afgevoerd of na de monsterneming terug bij de partij gevoegd.

4.2 IDENTIFICATIE VAN DE VLOEISTOF

In een volgend stadium kan men overgaan tot (gedeeltelijke) identificatie van de vloeistof en/of eventuele bodem- of oppervlaktelagen. Met behulp van een zogenaamde “waterdetectiepasta” en “oliedetectiepasta” kan men de **waterige of organische (niet-waterige) identiteit van de vloeistof en/of vloeistoflagen** vaststellen.

De pasta wordt in een dunne laag op een peilstok of meetlint aangebracht en verkleurt zodra het aanraking komt met water (waterdetectiepasta) of een organisch medium (oliedetectiepasta).

De waterdetectiepasta is zeer geschikt om waterlagen op de bodem van een vat of tank te detecteren. Koolwaterstoffen (olie, solventen) hebben geen invloed op de pasta. Anorganische zuren en basen worden door de pasta beschouwd als waterige matrix. De originele kleur van de pasta is geelgroen. In aanraking met water zal de pasta roodachtig verkleuren.

In de handel zijn ook andere producten verkrijgbaar (teststrips, etc) die een vloeistof kunnen identificeren.

Opmerking 2:

Deze identificatietechniek is vooral bedoeld voor transparante vloeistoffen en is misschien niet bruikbaar voor slibs, sludges en (gekleurde) viskeuze suspensies.

4.3 BEPALEN VAN DE VLOEISTOFHOOGTE

De bepaling van de totale vloeistofhoogte is belangrijk bij het uitvoeren van monsternemingen op specifieke diepte. De vloeistofhoogte wordt bij voorkeur gemeten met behulp van een peilstok of een speciaal meetlint waaraan een gewicht bevestigd is. De scheiding tussen het bevochtigd en niet bevochtigd deel van de staaf geeft de vloeistofhoogte weer. Deze kan met een afzonderlijk meetlint of -lat worden gemeten. Eventueel wordt als hulpmiddel een dunne laag “meetpasta” ter hoogte van de vloeistofhoogte op het lint of staaf gesmeerd voor een betere visualisatie van de

vloeistofhoogte. Om vergissingen te voorkomen, wordt de vloeistofhoogtemeting bij voorkeur in tweevoud uitgevoerd.

4.4 VL1: MONSTERNEMING VAN VLOEISTOFFEN VANUIT KLEINE OPSLAGEENHEDEN (< 20 LITER)

Met kleine opslageenheden worden flessen, brikken, plastic container, kannen of vaten bedoeld met een inhoud van ongeveer 20 liter, die nog makkelijk manueel hanteerbaar zijn.

Werkwijze:

1. Met behulp van een transparante steekhevel of monstername-apparaat met transparante monsternamebuis wordt vooraf gecontroleerd of er in de recipiënt laagvorming optreedt.
2. Indien er geen visuele stratificatie van lagen waarneembaar is, wordt de recipiënt voorzichtig geschud of grondig geroerd met roerstaaf, zodat de vloeistof goed gehomogeniseerd wordt. Bij het openen van de recipiënt oppassen voor de eventueel gevormde overdruk die kan vrijkomen bij het openen! Draag hierbij steeds een veiligheidsbril.
3. Een hoeveelheid vloeistof wordt overgegoten in een monsterrecipiënt van 1 liter. Indien meerdere monsterrecipiënten gevuld moeten worden (voor reservemonster of contra-expertise), worden beurtelings kleinere hoeveelheden in de monsterrecipiënten gegoten.
4. Gelaagde vloeistoffen in kleine recipiënten, worden bemonsterd door met een steekhevel of ander apparaat met (transparante) monsterbuis (vloeistoflagenmonsternemer, multisampler) een vloeistofkolom over de volledige diepte van de recipiënt te nemen. Een eventuele scheiding van de lagen wordt nadien door het laboratorium uitgevoerd. De instructies hiervoor moeten ingevuld worden op het monsterverdrachtformulier. Indien de lagen duidelijk te onderscheiden zijn, kan men als alternatief monsters nemen uit het midden van elke laag (bijvoorbeeld met behulp van een steekhevel, zie 0).

Opmerking 3:

Indien de inhoud van de opslageenheid ≤ 5 liter is een (laboratorium)monster van 500 ml voldoende.

4.5 MONSTERNEMING VAN VLOEISTOFFEN VANUIT EEN VAT, DRUM OF TANK ($H < 2\text{ m}$)

Vaten zijn gewoonlijk voorzien van een drietal kleine openingen: een vulopening, een ontluchtingsopening en een opening in de zijwand voor het ledigen. De monsterneming kan dan meestal ook langs één van deze openingen worden uitgevoerd.

4.5.1 VL 2: ALGEMENE PROCEDURE VOOR MONSTERNEMING VAN VLOEISTOFFEN IN VATEN, DRUMS OF TANKS ($H < 2\text{ m}$)

Vloeistoffen in vaten of drums worden bemonsterd door een vloeistofkolom te nemen van de volledige vloeistofhoogte in het vat of drum. Ook voor heterogene en gelaagde vloeistoffen biedt deze methode voldoende garanties dat het genomen monster representatief is voor de volledige inhoud van een kleine vloeistofopslageenheid (diameter of horizontale dimensie(s) $\leq 5\text{ m}$).

Tegenwoordig zijn er tal van aangepaste monsternemingstoestellen verkrijgbaar, zoals de vloeistoflagenmonsternemer, steekhevels en de kogelklepmonsternemer, in verschillende formaten en uitvoeringen. Enige vereiste is dat het apparaat lang genoeg is om de totale vloeistofhoogte in de opslageenheid te kunnen bevatten. Indien het apparaat (steekbuis) korter is dan de vloeistofhoogte, kan het apparaat meermaals neergelaten worden totdat de hele vloeistofhoogte overbrugd wordt. In kleine vaten recipiënten wordt dit van boven naar onder uitgevoerd om de onderliggende lagen niet te storen.

Opmerking 4:

Het herhaaldelijk neerlaten van een monstername-apparaat (type vloeistoflagenmonsternemer, steekbuis,...) op eenzelfde plaats kan ook toegepast worden als alternatieve monsternamemethode voor grote tanks (zie 0). De volgorde van de herhaling (boven naar onder, of onder naar boven) heeft in grote tanks een verwaarloosbare invloed.

1. Voor de monsterneming laat men het (geopende) apparaat heel langzaam door de vloeistof zakken. Door de neergaande beweging vult het apparaat zich tot op het vloeistofniveau in de opslageenheid. Indien de lengte van het apparaat aangepast is aan de vloeistofhoogte, laat men het (geopende) apparaat zakken tot ongeveer op de bodem. De neerwaartse beweging wordt in elk geval beëindigd wanneer de bovenzijde van het apparaat net niet ondergedompeld is.
2. De gevulde buis wordt afgesloten, en vervolgens rustig opgehaald.
3. De inhoud van het apparaat wordt steeds volledig overgebracht in een monsterrecipiënt.
4. Indien niet de totale vloeistofhoogte in de recipiënt kon bemonsterd worden, moet de monstername met hetzelfde apparaat vervolgd worden op het onderliggende traject van de vloeistofhoogte.
5. In het geval één "vloeistofkolom" niet voldoende vloeistof oplevert, wordt de procedure herhaald over hetzelfde traject. Hierbij geldt steeds dat de volledige inhoud van het apparaat overgebracht wordt in de recipiënt.
Indien de monsterrecipiënt door te veel herhalingen overloopt, is het monster niet meer representatief. De monsterneming moet in dit geval opnieuw gebeuren.
6. Indien meerdere laboratoriummonsters bereid moeten worden (reservemonster, contra-expertise), wordt dit uitgevoerd door afzonderlijke monsternames. De inhoud van één apparaat mag in geen geval verdeeld worden over meerdere recipiënten (risico op niet-representatieve verdeling bij heterogene en/of gelaagde vloeistoffen).
7. Voor grotere tanks/vloeistofopslageenheden dient er tevens rekening gehouden te worden met de horizontale heterogeniteit. Herhaal punt 1 t.e.m. 5 op minimaal 3 plaatsen (vloeistofopslag met diameter/horizontale dimensie >5 en $\leq 20\text{ m}$) of 5 plaatsen (vloeistofopslag $>20\text{ m}$ diameter) gelijkmatig verspreid rond de diameter van de tank/vloeistofopslageenheid. Een afwijking of beperking (bijv. i.v.m. toegankelijkheid,...) van deze monsternamestrategie in horizontale zin (d.w.z. op het aantal monsternameplaatsen i.f.v. de grootte van de

vloeistofopslag), dient gedocumenteerd en gerapporteerd te worden. De grepen van elke monsternemingsplaats worden bijeengevoegd tot een veldmonster van 5 à 10 liter (van waaruit eventueel meerdere laboratoriummonsters bereid kunnen worden). Indien minder monster werd verzameld, worden bijkomende grepen genomen (gelijk aantal grepen per monsternemingsplaats).

Opmerking 5:

Voor geroerde of gemengde vloeistofopslageenheden met waterige of dunvloeibare materialen is het ook toegelaten om - in plaatse van een volledige vloeistofkolom - een 80% ("boven") monster te nemen cf. instructies en voorwaarden in Opmerking 8, §0.

4.5.2 VL 3: MONSTERNEMING VAN GELAAGDE VLOEISTOFFEN IN VATEN DRUMS OF TANKS ($H < 2\text{ m}$)

Duidelijk te onderscheiden lagen kunnen alternatief bemonsterd worden door een staal te nemen van het midden van elke laag. De verschillende vloeistoflagen dienen in dit geval vooraf goed geïdentificeerd te worden (zie 4.1).

Werkwijze:

1. De vloeistofhoogte van het midden van elke laag wordt berekend (zie 4.3), en vooraf aangeduid op (de stang of kabel van) het monsternemingsapparaat.
2. Ook wordt het volume van iedere laag geschat zodat berekening van de gemiddelde concentratie in de opslageenheid later mogelijk is.
3. Begin met de bovenste laag, zodat de onderliggende lagen zo min mogelijk gestoord worden. Men laat het monsternemingsapparaat zakken tot op de gewenste diepte en neemt een hoeveelheid vloeistof van die specifieke diepte.
4. Het apparaat wordt rustig opgehaald. In het geval één handeling niet voldoende vloeistof oplevert, wordt de procedure op die specifieke diepte herhaald.
5. Herhaal punt 4 t.e.m. 5 voor de verschillende lagen
6. Elke laag wordt als aparte monsterneming aanzien; het monster van elke laag wordt afzonderlijk verzameld in een monsterrecipiënt. De beschrijving op de monsterrecipiënt moet informatie bevatten omtrent het volumepercentage per laag.
7. Omwille van de complexe volumetrische samenstelling, gebeurt het samenstellen van een mengmonster door het laboratorium. De instructie m.b.t. het samenstellen van een mengmonster worden vermeld op het monsteroverdrachtformulier. De lagen mogen ook afzonderlijk geanalyseerd worden. In dat geval geven de volumepercentages per laag voldoende informatie om later een gemiddelde samenstelling te berekenen.
8. Indien meerdere laboratoriummonsters bereid moeten worden (reservemonster, contra-expertise), wordt dit uitgevoerd door afzonderlijke monsternemingen per laag. De inhoud van één apparaat mag in geen geval verdeeld worden over meerdere recipiënten (risico op niet-representatieve verdeling bij heterogene en/of gelaagde vloeistoffen).
9. Voor grotere vloeistofopslageenheden dient er tevens rekening gehouden te worden met de horizontale heterogeniteit. Herhaal punt 3 t.e.m. 6 op minimaal 3 plaatsen (vloeistofopslag met diameter/horizontale dimensie >5 en ≤ 20 m) of 5 plaatsen (vloeistofopslag met diameter/horizontale dimensie >20 m) gelijkmatig verspreid rond de diameter van de tank/vloeistofopslageenheid. Een afwijking of beperking (bijv. i.v.m. toegankelijkheid,...) van deze monsternamestrategie in horizontale zin (d.w.z. op het aantal monsternameplaatsen i.f.v. de grootte van de vloeistofopslag), dient gedocumenteerd en gerapporteerd te worden. De grepen van elke monsternemingsplaats worden per laag bijeengevoegd.

De stangbediende vloeistoflagen-monsternemer, een steekhevel of pomp zijn uitermate geschikt voor deze monsterneming. Een multisampler is ook een geschikt apparaat (zie bijlage A).

4.6 MONSTERNEMING VAN VLOEISTOFFEN VANUIT TANKS ($H > 2$ m)

Tanks bevatten meestal meetgaten en mangaten. Omwille van de grotere inhoud en vloeistofhoogte in de tank (> 2 m) zijn een aantal compacte en gebruiksvriendelijke monsternemingstoestellen (bijvoorbeeld steekhevel, vloeistoflagenmonsternemer) niet meer toepasbaar bij de monsterneming.

Tanks zijn meestal cilindrisch van vorm - verticaal cilindrisch (bijvoorbeeld kleine landtanks) of horizontaal cilindrisch - en kunnen een inhoud bevatten tot ongeveer 20 m^3 . Onder horizontale cilindrische tanks worden liggende ronde verpakkingen verstaan, zoals tankwagens, ketelwagens van de spoorwegen of soortgelijke liggende stationaire tanks. Ook spoorketelwagens, die een inhoud tot 60 m^3 kunnen bevatten, worden het best bemonsterd volgens onderstaande monsternemingsprocedures voor horizontale tanks tot 20 m^3 .

Opmerking 6:

Let op: de voorgestelde samenstelling van het verzamelmonster is enkel geldig voor liggende cilindrische tanks, en niet voor andere vormen tankwagens.

Tankwagens zijn meestal onderverdeeld in meerdere compartimenten of kamers. Bepaalde compartimenten kunnen leeg zijn en andere gevuld, zonder dat de totale laadcapaciteit van de tankwagen minder dan 80% bedraagt. De compartimentering biedt de mogelijkheid om verschillende stoffen tegelijkertijd te vervoeren. Elk compartiment wordt apart bemonsterd. De monsters uit verschillende compartimenten mogen niet worden gemengd. Voor het vervoer van chemicaliën zijn er doorgaans 3 compartimenten voorzien; voor het vervoer van koolwaterstoffen worden vaak meer compartimenten gebruikt (7 of 8). Om de beweging van de vloeistof te neutraliseren zijn tankwagens vaak ook uitgerust met zogenaamde slingerbodems of slingerschotten.

4.6.1 VL 4: MONSTERNEMING VAN VLOEISTOFFEN UIT GROTE VERTICALE TANKS EN VLOEISTOFOPSLAG-EENHEDEN

De monsterneming van tanks (of elk compartiment ervan) en grote vloeistofopslageenheden wordt bij voorkeur uitgevoerd door het nemen van meerdere monsters op gelijke afstand van elkaar en gelijkmatig verdeeld over de totale vloeistofhoogte.

Werkwijze:

1. Bepaal eerst de totale vloeistofhoogte in de tank (zie 4.3).
2. Er worden minimaal 3 grepen genomen (boven-, midden- en ondermonster). Voor rechthoekige tanks en verticale cilindrische tanks worden deze genomen op 20%, 50% en 80% hoogte van de totale vloeistofhoogte in de tank. Indien meer grepen genomen worden, worden deze eveneens genomen op gelijke afstand van elkaar en gelijkmatig verdeeld over de totale vloeistofhoogte.
3. De verschillende monsternemingsniveaus worden best vooraf aangeduid op de kabel van het apparaat. Begin steeds met het bemonsteren van de bovenste laag, zodat de onderliggende lagen zo min mogelijk gestoord worden.
4. Laat vervolgens het monsternemingsapparaat zakken tot op 80% van de totale vloeistofhoogte ("boven") en neem een hoeveelheid vloeistof van die specifieke diepte.
5. Haal het apparaat rustig terug op en verzamel de vloeistof in een monsterrecipiënt.
6. Herhaal punt 4 t.e.m. 5 voor de monsternemingsniveaus op 50% ("midden") en 20% ("onder") van de totale vloeistofhoogte. Een afwijking of beperking van deze monsternamestrategie in verticale zin (d.w.z. afwijking op één of meerdere van de opgelegde monsternemingsniveaus), dient gedocumenteerd en gerapporteerd te worden.

Opmerking 7:

Indien er op de desbetreffende hoogten aftapkranen aanwezig zijn, kan ook hiervan gebruik gemaakt worden. Voor de praktische uitvoering: zie 4.6.4.

Opmerking 8:

Voor geroerde of gemengde tanks/vloeistofopslageenheden met waterige of dunvloeibare materialen volstaat het meestal om 80% ("boven") monster te nemen, op voorwaarde dat het roeren/mengen waarneembaar is op het moment van de monstername én gedocumenteerd wordt in het monsternameverslag. Het 80% monster mag in dat geval ook uitgevoerd worden als 'schepmonster' met schepstok. Deze methode is niet van toepassing voor dikvloeibare of pasteuze vloeistoffen.

7. De grepen van het boven-midden-onder-monster mogen ter plaatse samengevoegd worden tot een mengmonster op voorwaarde dat het bodem- midden- en ondermonster allen eenzelfde volume vloeistof bevatten en steeds volledige grepen samengevoegd worden.
8. Indien meerdere laboratoriummonsters bereid moeten worden (reservemonster, contra-expertise), wordt dit uitgevoerd door afzonderlijke monsternemingen voor boven- midden- en ondermonster. De inhoud van één apparaat mag in geen geval verdeeld worden over meerdere recipiënten (risico op niet-representatieve verdeling bij heterogene en/of gelaagde vloeistoffen).
9. Voor grotere tanks/vloeistofeenheden dient er tevens rekening gehouden te worden met de horizontale heterogeniteit. Herhaal punt 2 t.e.m. 7 op minimaal 3 plaatsen (vloeistofopslag met diameter/horizontale dimensie >5 en ≤ 20 m) of 5 plaatsen (vloeistofopslag met diameter/horizontale dimensie >20 m) gelijkmatig verspreid rond de diameter van de tank/vloeistofopslageenheid. Een afwijking of beperking (bijv. i.v.m. toegankelijkheid,...) van deze monsternamestrategie in horizontale zin, dient gedocumenteerd en gerapporteerd te worden. De grepen van elke monsternemingsplaats worden bijeengevoegd tot een veldmonster van 5 à 10 liter (van waaruit eventueel meerdere laboratoriummonsters bereid kunnen worden). Indien minder monster werd verzameld, worden bijkomende grepen - gelijk verdeeld over alle monsternemingsniveaus en -plaatsen - genomen.

4.6.2 VL 4 B: ALL LEVELS SAMPLE VAN VLOEISTOFFEN UIT GROTE TANKS

Deze alternatieve methode voor 0 en 0 wordt bij voorkeur toegepast indien er laagvorming visueel kan vastgesteld worden, of er laagvorming kan verondersteld worden (bijv. meerdere producten aanwezig). Deze techniek biedt dan het voordeel dat alle tussenliggende lagen mee bemonsterd worden. Bij gebruik van deze techniek voor liggende cilindrische tanks zullen er echter afwijkingen in de (kwantitatieve) samenstelling van het monster ontstaan (niettegenstaande alle mogelijke lagen en producten in het monster vertegenwoordigd zijn).

De uitvoering van deze techniek vergt wel enige handigheid en ervaring, vandaar dat de techniek enkel uitgevoerd mag worden door monsternemers met relevante ervaring (aantoonbaar via opleidingsdossier).

1. Bepaal eerst de totale vloeistofhoogte in de tank (zie 4.3).
2. Met een monsternemingskan of -fles (cage) met touw wordt minimaal 1 greep genomen over de volledige vloeistofhoogte van bodem tot top (all levels sample).
3. Laat vervolgens het monsternemingsapparaat gesloten zakken tot op de bodem.
4. Trek de dop van de fles en haal het apparaat rustig, in een gelijkmatig tempo terug op, zodat de fles bij het bovenhalen voor ongeveer 85% gevuld is.

Opmerking 9:

Indien de fles volledig (100%) gevuld boven gehaald wordt, is de techniek niet correct uitgevoerd en dient de monstername van deze greep hernomen te worden.

5. Herhaal punt 2 t.e.m. 4. indien onvoldoende volume bovengehaald werd voor één laboratoriummonster.
6. Indien meerdere laboratoriummonsters bereid moeten worden (reservemonster, contra-expertise), wordt dit uitgevoerd door (een) extra afzonderlijke monsterneming(en). De inhoud van één apparaat mag in geen geval verdeeld worden over meerdere recipiënten (risico op niet-representatieve verdeling bij heterogene en/of gelaagde vloeistoffen).
10. Voor grotere vloeistofopslageenheden dient er tevens rekening gehouden te worden met de horizontale heterogeniteit. Herhaal op minimaal 3 plaatsen (vloeistofopslag met diameter of dimensie >5 en ≤ 20 m) of 5 plaatsen (vloeistofopslag met diameter/dimensie >20 m) gelijkmatig verspreid rond de diameter van de tank/vloeistofopslageenheid. Een afwijking of beperking (bijv. i.v.m. toegankelijkheid,...) van deze monsternamestrategie in horizontale zin, dient gedocumenteerd en gerapporteerd te worden. De grepen van elk monsternemingsniveau en -plaats worden bijeengevoegd tot een veldmonster van 5 à 10 liter (van waaruit eventueel meerdere laboratoriummonsters bereid kunnen worden). Indien minder monster werd verzameld, worden bijkomende grepen - gelijk verdeeld over de monsternemingsplaatsen - genomen.

4.6.3 VL 5: MONSTERNEMING VAN VLOEISTOFFEN UIT GROTE HORIZONTALE CILINDRISCHE (LIGGENDE) TANKS

Bij horizontale cilindrische (liggende) tanks is het monsternemingsniveau afhankelijk van de vulhoogte in de tank. De monsters worden in dit geval genomen volgens Tabel 1.

Opmerking 10:

Deze monsternemingsniveaus zijn enkel geldig voor cilindrische tanks. Voor andere vormen van tank(s)(wagens) moeten andere samenstellingregels gevolgd worden, welke niet opgenomen werden in deze procedure.

Tabel 1: Monsternemingsniveau in functie van de vulhoogte bij liggende cilindrische tanks (<20m³)

Vulhoogte tank (% gevuld)	Monsternemingsniveau % hoogte boven bodem			Samenstelling verzamelmonster (%)		
	boven	midden	onder	Boven	midden	Onder
100	80	50	20	30	40	30
90	75	50	20	30	40	30
80	70	50	20	20	50	30
70	-	50	20	-	60	40
60	-	50	20	-	50	50
50	-	40	20	-	40	60
40	-	-	20	-	-	100
30	-	-	15	-	-	100
20	-	-	10	-	-	100
10	-	-	5	-	-	100

Werkwijze:

1. Bepaal dus eerst de vloeistofhoogte en totale hoogte van de tank (zie 4.3). Op basis hiervan wordt de vulhoogte bepaald (vloeistofhoogte/totale hoogte * 100).
2. De verschillende monsternemingsniveaus worden best vooraf aangeduid op de kabel van het apparaat. Begin steeds met het bemonsteren van de bovenste laag, zodat de onderliggende lagen zo min mogelijk gestoord worden.
3. Laat vervolgens het monsternemingsapparaat zakken tot op de gewenste diepte en neem een hoeveelheid vloeistof van die specifieke diepte.
4. Haal het apparaat rustig terug op en verzamel de vloeistof in een monsterrecipiënt.
5. Herhaal punt 2 t.e.m. 4 voor het midden- en ondermonster.
6. De grepen worden per monsternemingsniveau **afzonderlijk opgevangen in een monsterrecipiënt**. Boven- midden- en ondermonsters van horizontale cilindrische tanks worden steeds als afzonderlijke monsterneming aanzien. De monsterrecipiënten bevat steeds het opschrift "boven", "midden" of "onder" en eventueel de verhouding voor het samenstellen van een mengmonster.
7. Omwille van de complexere volumetrische samenstelling van het mengmonster, wordt het mengen van de boven-midden-ondermonsters door het laboratorium uitgevoerd. De instructie m.b.t. het samenstellen van een mengmonster (Tabel 1) worden vermeld op het monsterverdrachtformulier.
De lagen mogen ook afzonderlijk geanalyseerd worden. In dat geval geven de samenstellingspercentages voldoende informatie om later een gemiddelde samenstelling te berekenen.
8. Indien meerdere laboratoriummonsters bereid moeten worden (reservemonster, contra-expertise), wordt dit uitgevoerd door afzonderlijke monsternemingen voor boven- midden- en ondermonster. De inhoud van één apparaat mag in geen geval verdeeld worden over meerdere

recipiënten (risico op niet-representatieve verdeling bij heterogene en/of gelaagde vloeistoffen).

4.6.4 VL 6: MONSTERNEMING VAN VLOEISTOFFEN TIJDENS VERPOMPEN OF VIA KRAAN

Indien het niet mogelijk is om de opslageenheid (vat, drum, tank) van bovenaf te bemonsteren, kan een alternatieve bemonsteringsmethode tijdens het verpompen of ledigen een uitweg bieden. **De (on)toegankelijkheid van de opslageenheid moet duidelijk beschreven en/of gedocumenteerd worden in het monsternemingsformulier (aantoonplicht)**

Nadeel van deze monsternemingsmethode zijn de veiligheidsrisico's die gepaard gaan met het openen/sluiten van dergelijke kranen en kleppen. Gelaagdheden in de vloeistof of heterogeniteiten zijn op deze manier nauwelijks vast te stellen.

Werkwijze:

1. De aftapleiding/klep/kraan wordt vooraf grondig gespoeld. Hiervoor laat men een hoeveelheid spoelvloeistof in een zachte stroom uit de opslageenheid vloeien. Het minimale spoelvolume bedraagt 3 keer het dood volume van de monsternamekraan en –leidingencircuit tot aan de opslageenheid, met een maximum van 50 liter. De spoelvloeistof wordt opgevangen in een afvalfles, en de kraan wordt gesloten. De spoelvloeistof wordt nadien op gepaste wijze afgevoerd.
2. Voor de eigenlijke monsterneming wordt de kraan opnieuw geopend, en wordt de vloeistofstroom zo geregeld dat de vloeistof gematigd en constant uit de tank loopt.
3. Een representatieve monsterneming kan bekomen worden door te bemonsteren tijdens het ver- of rondpompen of ledigen van de volledige inhoud van de opslageenheid. Dit kan handmatig of geautomatiseerd uitgevoerd worden, al dan niet met behulp van een bemonsteringsapparaat van het zijbuisstype ("zijbuisapparaat"). Neem na 20% van de te verpompen hoeveelheid vloeistof een greep, en vang de vloeistof van elke greep afzonderlijk op in een monsterrecipiënt.
4. Herhaal punten 2 en 3 na 50% en 80 % van de vloeistof verpompt wordt.
5. De grepen/monsters na 20%, 50% en 80% verpompen, mogen ter plaatse samengevoegd worden tot een mengmonster op voorwaarde dat deze grepen/monsters allen eenzelfde volume vloeistof bevatten en steeds volledige grepen/monsters samengevoegd worden.
6. Indien meerdere laboratoriummonsters bereid moeten worden (reservemonster, contra-expertise), wordt dit uitgevoerd door meerdere monsterrecipiënten te vullen bij resp. 20%, 50% en 80% verpompen of door een grotere hoeveelheid verzamelmonster op te vangen bij resp. 20%, 50% en 80% verpompen gevolgd door een representatieve deelmonstername na homogenisatie met een schep- of pollepel (Zie CMA/1/A.18)

Indien de vloeistof vanuit de visuele inspectie of via procesbeschrijving (aanwezigheid roersystemen) homogeen verondersteld kan worden, hoeft de inhoud niet verpompt te worden. De monsterneming gebeurt in dit geval via de aftapleiding/klep/kraan volgens punt 1 t.e.m. 2, zoals hierboven beschreven. De visuele waarneming op het moment van de monsterneming en eventueel de situatie- of procesbeschrijving(en) die de keuze ondersteund, moet evenwel gedocumenteerd en gerapporteerd worden.

Opmerking 11:

Indien de vloeistof in de tank niet verpompt (kan) wordt(worden) en/of de vaststellingen over de homogeniteit van de inhoud niet of negatief bevestigd worden, wordt de monstername aan de kraan uitgevoerd in één handeling (dus zonder herhalingen bij 20%, 50% of 80% van de verpompte vloeistof) na uitvoering van de spoelprocedure. Deze uitvoering moet als afwijking ten opzichte van deze methode beschreven worden met vermelding van de omstandigheden (procesbeschrijving, visuele vaststelling homogeniteit en werking menger/roerder/verpompen).

BIJLAGE A**VOORBEELDEN VAN APPARATUUR- EN GEREEDSCHAP VOOR MONSTERNEMING VAN VLOEISTOFFEN****A.1 Steekhevel**

De eenvoudigste uitvoering van een steekhevel is niet meer dan een (doorzichtige) buis, uit glas, teflon, of ander (chemisch resistent en transparant) materiaal. Eens neergelaten in de vloeistof, loopt de buis vol. Er bestaan ook uitvoeringen met vernauwingsconussen voor vloeistoffen met verschillende viscositeit.

Met een hevel kunnen op zeer eenvoudige wijze nagenoeg ongeroerde stalen uit vaten en drums genomen worden. De steekhevel is zeer geschikt voor het bemonsteren van gelaagde vloeistoffen. Nadelen van het apparaat zijn het beperkte monstervolume.

**Dieptemonsterneming**

- Laat de hevel in geopende toestand langzaam in de vloeistof zakken.
- Tijdens het zakken vult de hevel zich met vloeistof.
- Wanneer de hevel de bodem raakt, wordt de bovenkant van de hevel met de duim afgedekt. De afgesloten hevel wordt nu voorzichtig naar boven gehaald.
- Veeg de buitenkant van de hevel af.
- Breng de inhoud van de hevel volledig over in een recipiënt.

Puntmonsterneming (dieptespecifiek)

- Sluit de hevel bovenaan af (met de duim).
- De afgesloten hevel laat men in de vloeistof zakken tot op de gewenste diepte (bv. topmonster, of midden van een bepaalde laag). Op deze diepte wordt de opening bovenaan vrijgemaakt. Vanaf dat moment loopt de hevel vol met vloeistof van die specifieke diepte. Na afsluiten van de bovenkant, kan de hevel opnieuw opgehaald worden.
- Eventueel wordt de buitenkant van de buis schoongemaakt met adsorberend papier.
- Om het staal te verzamelen wordt de onderkant van de hevel in een monsterrecipiënt geplaatst. De hevel loopt onderaan leeg als de bovenkant opnieuw vrijgemaakt wordt.

A.2 Vloeistoflagenmonsternemer

De vloeistoflagenmonsternemer bestaat uit een open teflon buis die aan de onderzijde kan afgesloten worden met een stop. Dit afsluitsysteem kan bediend worden door een stang of een kabel.

A.2.1 Stangbediende vloeistoflagenmonsternemer

De stangbediende vloeistoflagenmonsternemer is geschikt voor het bemonsteren van vaten en ondiepe vloeistofrecipiënten, voor het aantonen van gelaagdheden en het meten van drijf laagdiktes. Hij kan gebruikt worden voor zowel vloeibare, als viskeuze en pasteuze vloeistoffen. Het apparaat is opgebouwd uit een roestvaststalen stang met onderaan een stop. Over de stang en dop past een teflon monsternamebuis. Voordeel van dit apparaat is dat tevens viskeuze vloeistoffen bemonsterd kunnen worden. Voor monsternemingen op grotere diepten is de kabelbediende uitvoering aangewezen.

Monsterneming over gehele diepte

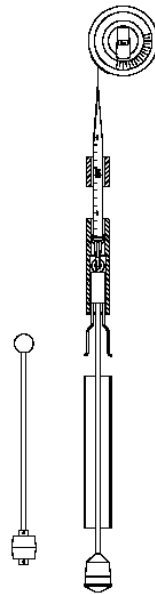
- De stang met monsternamebuis worden langzaam met de geopende (onder)dop in de opslageenheid naar beneden gelaten. De vloeistof stroomt onderaan in de buis en door de neerwaartse beweging kan de vloeistof vrij “door” de buis stromen (let op: snelheid aanpassen aan de viscositeit van de vloeistof).
- Wanneer de bodem van de opslageenheid bereikt werd, drukt men de buis vast op de onderstop.
- De gevulde vloeistoflagenmonsternemer kan nu voorzichtig opgehaald worden.
- Eventueel wordt de buitenkant van de buis schoongemaakt met absorberend papier.
- Om het staal te verzamelen wordt de onderkant van de buis in een monsterrecipiënt geplaatst. De buis wordt van de onderstop getrokken, zodat de vloeistof in de monsterfles kan lopen.

Monsterneming op specifieke diepte

- De buis wordt vooraf vastgedrukt op de stang met onderstop.
- De afgesloten buis laat men in de vloeistof zakken tot op de gewenste diepte (bijvoorbeeld midden van een laag). Op deze diepte wordt de buis omhoog getrokken, zodat de buis loskomt van de stop. De buis vult zich met vloeistof van die specifieke diepte.
- Na afsluiten van de buis, kan de gevulde vloeistoflagenmonsternemer opgehaald worden.
- Eventueel wordt de buitenkant van de buis schoongemaakt met absorberend papier.
- Om het staal te verzamelen wordt de onderkant van de buis in een monsterrecipiënt geplaatst. De buis wordt van de onderstop getrokken, zodat de vloeistof in de monsterfles kan lopen.

A.2.2 Kabelbediende vloeistoflagenmonsternemer

Het grote verschil met de stangbediende uitvoering is dat de (teflon) monsternamebuis van de kabelbediende vloeistoflagenmonsternemer bovenaan vastgehouden wordt door een clip. Aan de centrale stang is een teflon gecoate staal draad bevestigd waarmee het toestel op de gewenste diepte kan gebracht worden. Eens op de gewenste diepte wordt een “boodschapper” naar beneden gelaten. Deze valt op een “ontvanger” waardoor de clip samenknijpt. De monsternamebuis wordt hierdoor van de clip verwijderd en valt op de onderste stop. Op dit moment is het monster ingesloten en kan het gevulde apparaat naar omhoog getrokken worden. Dit type wordt gebruikt om diepere tanks, peilbuizen en andere recipiënten te bemonsteren op elke willekeurige diepte. De kabelbediende versie is minder geschikt voor dikke viskeuze vloeistoffen.



- Laat de vloeistoflagenmonsternemer met behulp van de kabel zakken tot op de gewenste hoogte. De vloeistof stroomt onderaan in de monsternamebuis en door de neerwaartse beweging kan de vloeistof vrij “door” de buis stromen (let op: snelheid aanpassen aan de viscositeit van de vloeistof).
- Op de gewenste hoogte wordt de boodschapper naar beneden gelaten. Hierdoor komt de clip los van de buis, en valt de buis op de onderste stop. Op dat moment is het monster ingesloten.
- Haal de vloeistoflagenmonsternemer rustig op.
- Eventueel wordt de buitenkant van de buis schoongemaakt met absorberend papier.
- Om het staal te verzamelen wordt de onderkant van de buis in een monsterrecipiënt geplaatst. De buis wordt van de onderstop getrokken, zodat de vloeistof in de monsterfles kan lopen.

A.3 Kogelklepmonsternemer

De kogelklepmonsternemer is het meest universele type bailer. Het apparaat bestaat uit een roestvaststalen, transparante kunststof of teflon monsterbuis, met onderaan een kogel die zorgt voor afsluiting van de buis bij het omhooghalen van het monster.

Er zijn uitvoeringen beschikbaar waarvan de bovenzijde open is, om de goede verversing van de inhoud tijdens het neerlaten te bevorderen. Bij andere uitvoeringen is de bovenzijde half gesloten zodat menging van vloeistof(lagen) tijdens het ophalen minimaal is. Bovenaan is dikwijls een kabel bevestigd waarmee men het toestel tot op gewenste hoogte in de vloeistof kan laten zakken. Door middel van een uitstroomadapter kan de kogelklepmonsternemer geledigd worden zonder turbulentie of aëratie.

De kogelklepmonsternemer is verkrijgbaar in verschillende lengtes en diameters, met of zonder kabel. De uitvoering met kabel is vergelijkbaar met de dompelmonsternemer.

De kogelklepmonsternemer is uitermate geschikt om monsters te nemen van stilstaande waters of andere vloeistoffen op elke gewenste diepte. Door zijn gering gewicht en de weerstand van de kogel is de kogelklepmonsternemer minder geschikt voor viskeuze vloeistoffen. Er kunnen evenmin ongeroerde stalen mee genomen worden.

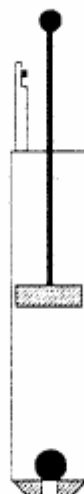


- Laat de kogelklepmonsternemer langzaam zakken in de vloeistof. Door de neergaande beweging stroomt de vloeistof onderaan in de buis, en wordt de kogel omhoog geduwd. (let op: snelheid aanpassen aan de viscositeit van de vloeistof)
- Bij het ophalen van het apparaat sluit de kogel de buis onderaan af zodat het genomen staal ingesloten zit.
- Eventueel wordt de buitenkant van de buis schoongemaakt met adsorberend papier.
- Om het staal te verzamelen wordt de onderkant van de buis in een monsterrecipiënt geplaatst. Monteer de bijgeleverde uitstroomadapter aan de onderkant van het toestel, zodat de vloeistof in de monsterfles kan lopen.

Indien de lengte van het toestel aangepast is aan de monsternemingshoogte, kunnen tevens monsternemingen over de volledige diepte uitgevoerd worden (zie steekhevel).

A.4 Multisampler

De multisampler bestaat uit een steekbus uit roestvaststaal of doorzichtige acryl en is voorzien van een rubberen zuiger en een roestvaststalen zuigerstang. Het toestel kan voor twee doeleinden gebruikt worden. De steekbus met een diameter van 5 cm kan ofwel voorzien worden van een steekring voor de monsterneming van steekvast materiaal, ofwel van een kogelklep voor de monsterneming van vloeibare en/of viskeuze afvalstoffen. De zuigerstang kan eventueel met een kabel bediend worden, zodat monsterneming op (grote) diepte mogelijk zijn. Agressieve afvalstoffen kunnen niet met de multisampler bemonsterd worden.



Monsterneming op specifieke diepte

- De multisampler wordt op de gewenste hoogte in de vloeistof gebracht
- Voor het nemen van een monster op specifieke diepte wordt de monsternamebuis stationair in de vloeistof gehouden. Alleen de zuiger wordt dus omhoog getrokken. Door het omhoog trekken van de zuigerstang ontstaat er in de buis een onderdruk waardoor de staalname gemakkelijker wordt. Tevens wordt verlies van het monster vermeden. Het toestel kan gebruikt worden tot op grotere dieptes (bijvoorbeeld 10 m) door middel van de stangverbinding.

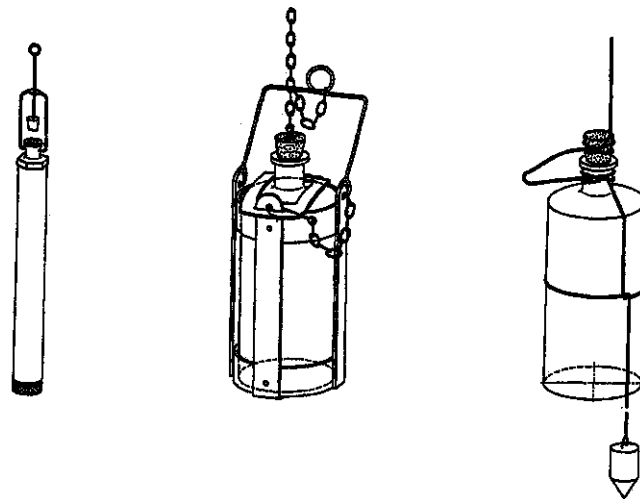
Monsterneming over gehele diepte

- De multisampler wordt bovenaan in de vloeistof gebracht
- De zuigerstang wordt stationair gehouden ten opzichte van het te bemonsteren materiaal. Alleen de buis wordt dus omlaag gedrukt en sluit door de neergaande beweging een vloeistofkolom in. Op het moment dat de buis volledig gevuld is, wordt het apparaat (buis met zuigerstang) voorzichtig opgehaald.

A.5 Monsternemingsfles of –kan

Het apparaat bestaat uit een houder met glazen of plastic fles met stop, eventueel met zinklood, en een ophaalkabel. Een monsterfles wordt gebruikt om dieptespecifieke monsters (bijvoorbeeld top-midden-bodemmonsters) in tanks te nemen.

Nadeel van de monsternemingsfles is dat ze enkel gebruikt kunnen worden wanneer grote monsternemings-openingen aanwezig zijn. De monsterfles is minder geschikt voor viskeuze vloeistoffen. Voordeel van de methode is wel dat de fles eveneens gebruikt kan worden als monsterrecipiënt voor het laboratoriummonster.



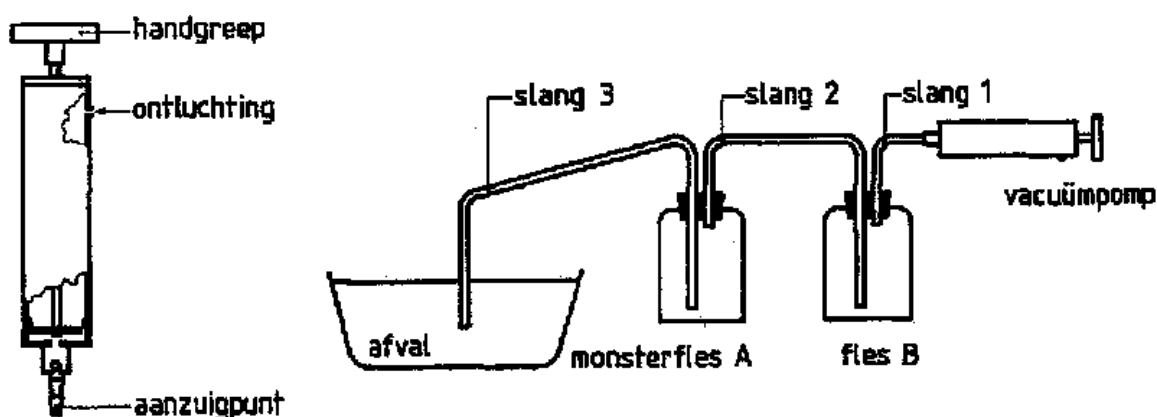
- Laat de gesloten monsterfles met behulp van de kabel voorzichtig tot op de gewenste diepte in de vloeistof zakken.
- Met een krachtige trek aan de koord wordt de fles 'ontkurkt' zodat deze zich met vloeistof kan vullen.
- Na vulling wordt de fles rustig weer opgehaald.

Afhankelijk van de snelheid waarmee de dop verwijderd wordt en de snelheid waarmee de fles tijdens het vullen opgehaald, kunnen eventueel ook all-levels-sample genomen worden (enige ervaring en handigheid is hier vereist!)

A.6 Vacuümpomp

De vacuümpomp kan gebruikt worden voor puntmonsternemingen van afvalstoffen die voldoende vloeibaar zijn. De vacuümpomp is niet geschikt voor monsterneming van agressieve stoffen (sterke zuren en basen). De monsterneming van zeer viskeuze vloeistoffen verloopt moeizaam. Voor de monsterneming van vluchtige materialen is deze pomp minder geschikt, wegens het verlies van vluchtige componenten. In feite is het gebruik van de vacuümpomp niet aangewezen bij monsterneming van vloeistoffen met geheel onbekende samenstelling. Het gebruik van de vacuümpomp wordt beperkt door de maximale opvoerhoogte bij het aanzuigen van circa 7 meter. Men kan een elektrische of manueel bediende vacuümpomp (type zuiger) gebruiken. De elektrische pomp is aangewezen wanneer de onderdruk langdurig vereist is, bijvoorbeeld bij het opzuigen van grotere volumes vloeistof.

De vacuümpomp wordt gebruikt in een opstelling met één of meerdere afzuigflessen tussen pomp en vloeistof. De opstelling voorkomt dat de pomp zelf in contact komt met het vloeibaar afval. Dit mag nooit gebeuren omdat dan de pomp van binnen kan worden aangetast. De pomp creëert een onderdruk in het systeem, zodat de vloeistof via een slangverbinding (aanzuigslang) van de te bemonsteren opslageenheid naar de monsterfles wordt aangezogen.

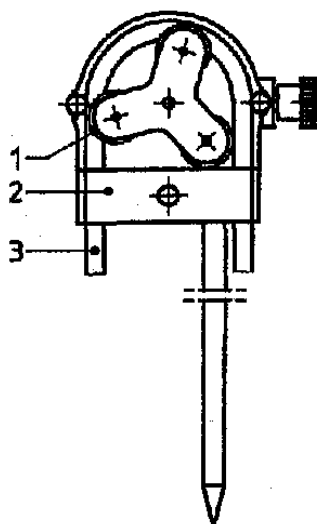


- Verbind de vacuümpomp met een slang aan de afzuigfles. Een tweede aanzuigslang verbindt de recipiënt met de te bemonsteren vloeistof en de aanzuigfles (deze slang loopt door de stop van de aanzuigfles tot bijna onderaan de fles).
- Breng het uiteinde van de aanzuigslang tot op de gewenste diepte in de vloeistof (bijvoorbeeld midden van een laag).
- Start de pomp zodat de vloeistof via de aanzuigslang naar de aanzuigfles loopt. De afzuigfles vult zich met vloeistof.

A.7 Slangenpomp of peristaltische pomp

Het principe van een slangenpomp berust op het creëren van een peristaltische beweging in een slang. De rollers van de pompkop drukken de slang samen en duwen zo de te verpompen vloeistof vooruit. De slangenpomp kan zowel handmatig of automatisch bestuurd worden. Een peristaltische pomp is geschikt voor het uitvoeren van puntmonsternemingen van niet al te viskeuze vloeistoffen. Voor de monsterneming van vluchtige stoffen is deze pomp minder geschikt, hoewel het verlies minder is dan bij de vacuümpomp.

De slangenpomp heeft het voordeel dat de vloeistof enkel in aanraking komt met de slang, zodat het onderhoud beperkt blijft en levensduur van de pomp bevorderd wordt. Een juiste materiaalkeuze voor de slang is dan ook belangrijk voor de goede werking van de pomp en dus ook voor een goede monsterneming. De slangen kunnen zeer eenvoudig vervangen worden waardoor contaminatie bij opeenvolgende staalnames vermeden kan worden.



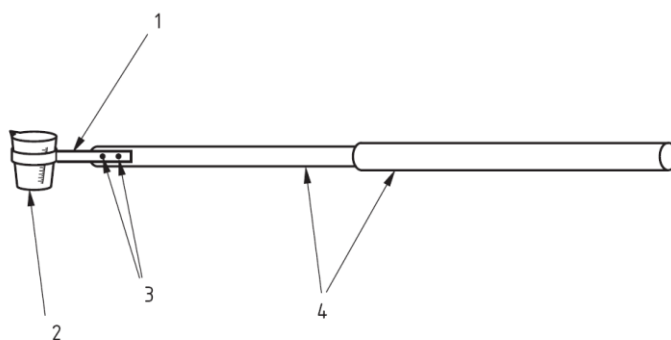
- 1 aandrukrollen
2 aandrukbeugel
3 pompslang

- Breng het uiteinde van de aanzuigslang tot op de gewenste diepte in de vloeistof (bijvoorbeeld midden van een laag). Het andere uiteinde van de slang wordt in een monsterrecipiënt geplaatst.
- Vanaf het moment dat de pomp gestart wordt een kleine onderdruk gecreëerd waardoor de vloeistof naar de monsterrecipiënt verpompt wordt.

A.8 Zijbuisapparaat

Zie §4 “bemonstering bij transport” van BAM/deel 3/01 “Vloeibare mest – bemonstering”

A.9 Schepstok met beker



Key

- 1 = Varigrip
2 = Beaker 150 ml to 600 ml
3 = Bolt Holes
4 = Telescoping Aluminium Pole 2,5 m to 4,5 m (8 to 15ft)

BIJLAGE B

GEBRUIKSMOGELIJKHEDEN MONSTERNEMINGSAPPARATUUR

		Steekhevel	Kogelklepmonsternemer (lang model, met monsternamebuis)	Kogelklepmonsternemer (kort model type bailer)	Vloeistoflagenmonsternemer, stangbediend	Vloeistoflagenmonsternemer, kabelbediend	Multisampler	Vacuümpomp	Slangenpomp of peristaltische pomp	Monsternemingfles of -kan	Schepstok met beker	Zijbuisapparaat
4.4	VL1: Vloeistoffen in kleine opslageenheden	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	nvt
4.5.1	VL2: Algemene procedure monsterneming van vloeistoffen in vaten of drums	++	++	-	++	-	++	++	++	-	-	nvt
0	VL3: Monsterneming van gelaagde vloeistoffen in vaten of drums	++	-	-	++	-	+	++	++	-	-	nvt
0	VL4: Monsterneming van vloeistoffen in grote verticale tanks of vloeistofopslageenheden	-	-	++	-	++	++	-	+	++	+ ³	nvt
4.6.2	VL4 b: all-levels sample van vloeistoffen in grote verticale tanks	-	-	-	-	-	-	-	+/-	++	-	nvt
0	VL5: Monsterneming in grote horizontale (liggende) cilindrische tanks	-	-	++	-	++	++	-	+	++	-	nvt
4.6.4	VL 6: Monsterneming tijdens verpompen of via kraan	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	nvt	+++

++ zeer geschikt

+ geschikt

- niet geschikt

nvt niet van toepassing

³ Zie opmerking 8

Afvalstoffen – grondstoffen

Monsternemingstechnieken (vloeibare) pasteuze materialen

INHOUD

1	Inleiding	3
2	Apparatuur en materiaal	3
3	Technieken	4
3.1	<i>SL4: Monsterneming van slib bij leegpompen van bekken/lagoon</i>	4
3.2	<i>Monsterneming van slib vanaf de perimeter van bekken/lagoon</i>	4
3.2.1	Algemeen	4
3.2.2	Bepalen van de vloeistof/slibhoogte	4
3.2.3	SL5: Monsterneming van slib in bekken of lagoon	5
3.2.4	Monsterneming van de vloeibare in bekken of lagoon	5
	BIJLAGE A voorbeelden van apparatuur- en gereedschap voor monsterneming van slibs	6
A.1	<i>Vloeistoflagenmonsternemer</i>	6
A.2	<i>Multisampler</i>	6
A.3	<i>Zuigerboor</i>	7
	BIJLAGE B Gebruiksmogelijkheden monsternemingsapparatuur	8

1 INLEIDING

Deze methode vervangt de procedure CMA/1/A.17 van november 2021.

In deze procedure worden de courante manuele bemonsteringstechnieken besproken voor slibachtige grondstoffen¹, zoals zuiveringsslibs van (riool)waterzuiveringsinstallaties en/of diverse industriële processen.

In deze methode worden technieken beschreven voor monsterneming van bekkens, lagoons, etc. Hierbij wordt rekening gehouden met de verscheidenheid aan situaties en onderwerp van de monsternamen (vloeistof, sliblaag, bezinklaag).

De keuze van bemonsteringstechniek dient te gebeuren op basis van de richtlijnen en beslissingsschema's vermeld in CMA/1/A.14. Deze laatste vermeldt ook verdere instructies met betrekking tot partijafbakening, greep- en monstergrootte, **richtlijnen m.b.t. specifieke analyseparameters**, verpakking, transport en registratie. De instructies voor eventuele monstervoorbehandeling ter plaatse zijn beschreven in CMA/1/A.18.

2 APPARATUUR EN MATERIAAL

Een selectie van veel gebruikte monsternemingsapparatuur en gereedschap wordt hieronder opgelijst. Meer details en werking wordt besproken in Annex A. De gebruiksmogelijkheden in functie van de gegeven monsternemingsscenario's worden opgelijst in Annex B.

- 2.1 Vloeistoflagenmonsternemer (stangbediend)*
- 2.2 Zuigerboor of veenboor (als alternatief voor 2.2, afhankelijk van de situatie)
- 2.3 Meetlint of- lat*
- 2.4 Meetpasta (waterdetectie-, oliedetectiepasta) of gelijkwaardig*
- 2.5 PE emmer(s) met deksel van 5 l en 10 l, als verzamelemmer en/of monsterrecipiënt

Andere gelijkwaardige apparatuur kan eveneens gebruikt worden.

* basisuitrusting²

¹ VLAREMA art. 1.2.1 §2 35° definieert grondstoffen als bijproducten of materialen die het einde van de afvalfase hebben bereikt, overeenkomstig artikel 36, 37 of 39 van het Materialendecreet

² Deze basisuitrusting moet ter beschikking zijn van elke bevoegde monsternemer, en kan aangewend worden in functie van de geplande monsternames.

3 TECHNIEKEN

3.1 SL4: MONSTERNEMING VAN SLIB BIJ LEEGPOMPEN VAN BEKKEN/LAGOON

Werkwijze

1. De leiding wordt vooraf grondig gespoeld. Hiervoor laat men een hoeveelheid vloeistof gelijk aan drie keer de inhoud van de monsterrecipiënt in een zachte stroom uit de opslageenheid vloeien. De vloeistof wordt opgevangen in een afvalfles, en de kraan wordt gesloten. De spoelvloeistof wordt nadien op gepaste wijze afgevoerd.
2. Voor de eigenlijke monsterneming wordt de kraan opnieuw geopend, en laat men het slib gematigd uit het bekken lopen.
3. Een representatieve monsterneming wordt bekomen door te bemonsteren tijdens het verpompen of ledigen van de volledige opslageenheid. Neem na 20% van de te verpompen slib een greep (2 à 3 liter), en vang de vloeistof van elke greep afzonderlijk op in een monsterrecipiënt.
4. Herhaal punten 2 en 3 na 50% en 80 % van de vloeistof verpompt wordt.
5. De grepen/monsters na 20%, 50% en 80% verpompen, mogen ter plaatse samengevoegd worden tot een mengmonster (ca. 10 liter) op voorwaarde dat deze grepen/monsters allen eenzelfde volume vloeistof bevatten en steeds volledige grepen/monsters samengevoegd worden.
6. Indien meerdere laboratoriummonsters bereid moeten worden (reservemonster, contra-expertise), wordt dit uitgevoerd door meerdere monsterrecipiënten te vullen bij resp. 20%, 50% en 80% verpompen.

3.2 MONSTERNEMING VAN SLIB VANAF DE PERIMETER VAN BEKKEN/LAGOON

3.2.1 ALGEMEEN

- Omwille van veiligheidsredenen (verdrinking) worden (bezinking)sbekkens, lagoons ed. met slibs, STEEDS vanuit de rand bemonsterd. In geen geval wordt het bekken, lagoon, etc. al wadend betreden. Toegang met boot enkel indien op advies van de bedrijfsverantwoordelijke in kwestie.
- Bij de keuze van het monsternemingsapparaat moet er gezorgd worden dat het slib vrij in het apparaat kan instromen (een kogelklepmonsternemer is bijvoorbeeld niet geschikt.)
- Er worden **minimaal 5 grepen genomen, gelijkmatig verspreid** over de (bereikbare) perimeter van het bekken of lagoon. Onbereikbare delen van het bekken of lagoon en afwijkingen, zowel qua aantal als qua spreiding moeten gedocumenteerd worden.

3.2.2 BEPALEN VAN DE VLOEISTOF/SLIBHOOGTE

De vloeistof- of slibhoogte wordt bij voorkeur gemeten met behulp van een peilstok of een speciaal meetlint waaraan een gewicht bevestigd is. De scheiding tussen het bevochtigd en niet bevochtigd deel van de staaf geeft de vloeistofhoogte weer. Deze kan met een afzonderlijk meetlint of –lat worden gemeten. Eventueel wordt als hulpmiddel een dunne laag “meetpasta” ter hoogte van de vloeistofhoogte op het lint of staaf gesmeerd voor een betere visualisatie van de vloeistofhoogte. Om vergissingen te voorkomen, wordt de vloeistofhoogtemeting bij voorkeur in tweevoud op meerdere plaatsen (bijv. op 3 plaatsen) uitgevoerd.

3.2.3 SL5: MONSTERNEMING VAN SLIB IN BEKKEN OF LAGOON

Deze techniek wordt toegepast voor slibachtige materialen die ontwaterd worden in laguneringsvelden of –bekkens. De multisampler of zuigerboor is het meest geschikt voor deze methode. Voorwaarde is wel dat de monsterbuis aangepast is aan de diepte van het bekken, lagoon of vijver. Afhankelijk van de situatie kan eventueel ook de zuigerboor, veenboor of stangbediende vloeistoflagenmonsternemer gebruikt worden.

Werkwijze

1. De multisampler of zuigerboor wordt tot op de bodem van het bekken gebracht.
2. De monsternamebuis wordt stationair in de vloeistof gehouden, alleen de zuiger wordt omhoog getrokken. Door het omhoog trekken van de zuigerstang ontstaat er in de buis een onderdruk waardoor de monstername gemakkelijker wordt.

Opmerking 1: Voor dikvloeibare, pasteuze slibs wordt de zuiger van het apparaat stationair gehouden en wordt de monsterbuis naar beneden gedrukt zodat in de monsterbuis een (ongeroerde) 'boring' van de sliblaag wordt genomen.

3. Haal het apparaat rustig terug op en verzamel het slib in een verzamelrecipiënt of rechtstreeks in een (10 liter-)monsterrecipiënt.
4. Indien de slibdikte meer dan de lengte van de buis van het monsternemingsapparaat bedraagt (meestal 1 m), wordt het apparaat op dezelfde plaats in de sliblaag gebracht zodat de onderliggende sliblagen in opeenvolgende steken van elk 1 meter diepte wordt bemonsterd (0-100, 100-200, enz). Herhaal tot de bodem van het bekken op die plaats wordt bereikt.
5. Herhaal punt 2 t.e.m. 4 op minimaal 4 andere monsternemingsplaatsen, gelijkmatig verspreid over de (bereikbare) perimeter van het bekken of lagoon. Onbereikbare delen van het bekken/lagoon worden aangeduid op een plan of schets bij het monsternemingsformulier.
6. De 5 grepen worden bijeengevoegd tot een veldmonster. Indien minder dan 10 liter monster wordt verzameld, worden bijkomende grepen doorheen de volledige sliblaag genomen (herhaal 2 t.e.m. 4).

3.2.4 MONSTERNEMING VAN DE VLOEIBARE IN BEKKEN OF LAGOON

Zie CMA/1/A.16 (monsternemingstechniek vloeistoffen) §4.5/4.6.

Bij grotere niet-geroerde/niet-gemengde vloeistofopslageenheden dient tevens rekening gehouden te worden met de horizontale heterogeniteit in de opslag, door de monstername te herhalen op minimaal 3 (diameter/horizontale dimensie >5 en ≤20 m) of 5 (diameter/horizontale dimensie >20 m) monsternemingsplaatsen, gelijkmatig verspreid over de perimeter van het bekken of lagoon. Een afwijking of beperking (bijv. i.v.m. toegankelijkheid,...) van deze monsternamestrategie - zowel in verticale als in horizontale zin - dient gedocumenteerd en gerapporteerd te worden. De grepen van elke monsternemingsplaats worden bijeengevoegd tot een veldmonster van 5 à 10 liter.

BIJLAGE A

VOORBEELDEN VAN APPARATUUR- EN GEREEDSCHAP VOOR MONSTERNEMING VAN SLIBS

A.1 Vloeistoflagenmonsternemer

Zie CMA/1/A.16 Bijlage A.

A.2 Multisampler

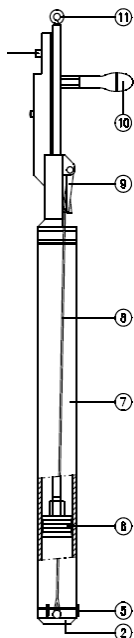
De multisampler bestaat uit een steekbus uit roestvaststaal of doorzichtige acryl en is voorzien van een rubberen zuiger en een roestvaststalen zuigerstang. Het toestel kan voor twee doeleinden gebruikt worden. De steekbus met een diameter van 5 cm kan ofwel voorzien worden van een steekring voor de monsterneming van steekvast materiaal, ofwel van een kogelklep voor de monsterneming van vloeibare en/of viskeuze afvalstoffen. De zuigerstang kan eventueel met een kabel bediend worden, zodat monsterneming op (grote) diepte mogelijk zijn.

Het gebruik van een multisampler is snel en eenvoudig. Het apparaat laat toe om de oorspronkelijk gelaagdheid van slibs te bewaren zodat een profielbeschrijving mogelijk is.

De maximale boordiepte is 1 m. Het apparaat kan gebruikt worden in waterlopen tot ca. 5 m.

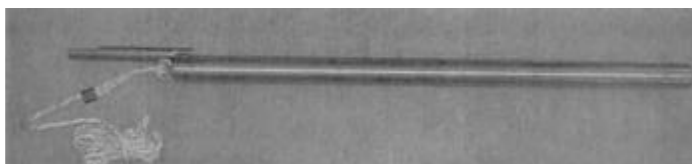
Grofkorrelig zand of zeer dun waterig slib valt tijdens het optrekken uit de multisampler, aangezien enkel het vacuüm van de zuiger met monster in de buis vasthoudt.

- Laat het apparaat met verlengstukken en aangespannen koord zakken tot enige weerstand gevoeld wordt (bij gebruik op grotere diepte worden de verlengstangen pas gemonteerd tijdens het omlaagzakken van het apparaat).
- Na het voelen van het te steken slib wordt het apparaat een of enkele decimeters omhooggetrokken.
- Blokkeer dan de zuiger op een stationair niveau, bijvoorbeeld door het koord te spannen en er op te gaan staan.
- Druk de sampler vervolgens in het slib totdat deze vol is of totdat teveel weerstand wordt ondervonden (bij gebruik van meerdere verlengstangen moet, om buiging te voorkomen, snel en met korte stoten gestoken worden).
- Trek vervolgens het apparaat met zuigerkoord en al naar boven. Door een ventiel boven in de Multisampler kan lucht wel de ruimte boven de zuiger verlaten maar daar niet in terugkeren, zodat de zuiger in principe blijft staan en het monster met enige onderdruk binnenhoudt.
- Spoel de buitenkant van de multisampler af met water. Koppel alle stangen af (verwijder evt. het zuigerkoord). Het slibprofiel kan eventueel in de transparante buis beoordeeld worden.
- Het toestel biedt nu de mogelijkheid om het slibmonster uit de buis te verwijderen, of boven- en onderkant af te sluiten en het slibprofiel zo aan het laboratorium te bezorgen. In het kader van monsternemingen ter beoordeling van grondstoffen wordt de benodigde slibdiepte uit één monsterbuis als 1 van de min. 5 grepen aanzien.



A.3 Zuigerboor

De zuigerboor bestaat een boorlichaam met rvs streekbuis met plunjer. Aan de steekbuis kunnen stangen en verlengstukken gemonsteerd worden. Via het stangenstelsel wordt de steekbuis in de bodem gedrukt. De plunjer wordt via een koord op hoogte gehouden. De zuigerboor wordt hierdoor voor onderdruk waardoor het monster gemakkelijk in de buis wordt opgenomen. De lengte van de steekbuis kan variëren (verschillende uitvoeringen).



De zuigerboor is goed toepasbaar bij de bemonstering van vast slib en/of zandige bodem of slibs. De zuigerboor is echter niet geschikt voor harde klei- en veenbodems of waterig slib. Grofkorrelig zand of zeer dun waterig slib valt tijdens het optrekken uit de zuigerboor, aangezien enkel het vacuüm van de zuiger met monster in de buis vasthoudt.

Afhankelijk van de uitvoering, kan de boordiepte tot 2 m bedragen. Het apparaat kan gebruikt worden in waterlopen tot max. 5 m.

Met de zuigerboor is er geen visuele controle mogelijk of de greep ook de (zachte) toplaag bevat. Het gebruik is gelijkaardig aan de multisampler.

BIJLAGE B

GEBRUIKSMOGELIJKHEDEN MONSTERNEMINGSAPPARATUUR

		Vloeistoflagenmonsterner	multisampler	zuigerboor	veenboor
2	SL4: Monsterneming bekken of lagoon bij leegpompen	nvt	nvt	nvt	nvt
3.2.3	SL5: Monsterneming slib in bekken of lagoon	+/-	++	++	+/-

++ zeer geschikt
 + geschikt
 - niet geschikt
 nvt niet van toepassing

Afvalstoffen - grondstoffen

Monstervoorbehandeling ter plaatse

INHOUD

1	Inleiding	3
2	Apparatuur en materiaal	3
3	Richtlijnen voor grootte van het laboratoriummonster	4
3.1	<i>Vaste en pasteuze materialen:</i>	4
3.2	<i>Vloeibare afvalstoffen</i>	6
3.2.1	Niet-waterige vloeistoffen	6
3.2.2	Waterige vloeistoffen	7
4	Vorbereiding	7
5	Monstervoorbehandeling voor vaste materialen (met uitzondering voor de analyse van asbest)	7
5.1	<i>Algemeen</i>	7
5.2	<i>Mengen – homogeniseren van vaste materialen</i>	9
5.3	<i>Verkleinen van de monstergrootte</i>	9
5.3.1	Statische spleetverdeler	10
5.3.2	kwarteren	10
5.3.3	lange hoop-methode	10
5.4	<i>Verdelen</i>	11
6	Monstervoorbehandeling voor vloeistoffen	11
6.1	<i>algemeen</i>	11
6.2	<i>Mengen – homogeniseren</i>	12
6.2.1	Niet-waterige vloeistoffen	12
6.2.2	Waterige vloeistoffen	12
6.3	<i>Verkleinen van monstergrootte - verdelen</i>	13
6.3.1	Niet-waterige vloeistoffen	13
6.3.2	Waterige vloeistoffen	13
7	monstervoorbehandeling voor pasteuze materialen	14
7.1	<i>Mengen – homogeniseren</i>	14
7.2	<i>Verkleinen van monstergrootte - verdelen</i>	14
BIJLAGE A	Voorbeelden van technieken en apparatuur voor monstervoorbehandeling	15
A.1	<i>Statische spleetverdeler</i>	15
A.2	<i>Kwarteren</i>	15
A.3	<i>Mechanische verdelers: roterende spleetverdeler</i>	16

1 INLEIDING

Deze methode vervangt de versie van **september 2021**.

Deze procedure beschrijft de monstervoorbehandeling ter plaatse van vaste, vloeibare en pasteuze grondstoffen¹ die moet uitgevoerd worden na de eigenlijke monsterneming, maar welke wel als onderdeel van het monsternemingsproces aanzien wordt.

Deze methode is niet van toepassing voor de specifieke monstervoorbehandeling ter plaatse voor van monsters voor de analyse van asbest. Hiervoor wordt verwezen naar de richtlijnen in de betreffende monsternameprocedures (CMA/1/A.19, CMA/1/A.20).

De verschillende mogelijkheden voor de monstervoorbehandeling ter plaatse zijn uitsluitend gericht op:

- het samenstellen van een veldmonster (indien van toepassing) en
 - verkleinen (reduceren) van de monsterhoeveelheid van veldmonster naar laboratoriummonster en eventuele deelmonstername (contra-analyse ed.) van het genomen veldmonster
- teneinde overdracht van de monsters, opslag, conservering en het transport naar het analyselaboratorium te vergemakkelijken.

Wijzigingen van de materiaalintegriteit (bijv. verkleinen van deeltjesgrootte)² en/of deelmonstername met betrekking tot het nemen van analyseporties bij vaste materialen veroorzaken verliezen van fijne deeltjes of kunnen bij vaste en pasteuze materialen (bijv. rioolspecie) in grote mate aanleiding geven tot monsternamefouten of afwijkende representativiteit. De voornoemde handelingen op vaste en pasteuze materialen mogen daarom *enkel in het analyselaboratorium* worden uitgevoerd.

De deelmonstername in kleinere analyseporties van pasteuze materialen zoals natte (zuivering)slibs wordt als alternatief toegelaten ter plaatse, mits gebruik van een krachtige mechanische mixer.

Voor richtlijnen i.v.m. monstervoorbehandeling in het laboratorium wordt verwezen naar CMA/5/A. Indien de monsternemer oordeelt dat wijzigingen van materiaalintegriteit en de uitvoering ervan ter plaatse, noodzakelijk is, moeten de uitgevoerde handelingen en gebruikte apparatuur beschreven worden in het monsternemingsformulier en overgenomen worden in het monsternemingsverslag.

2 APPARATUUR EN MATERIAAL

De monsternemer moet uitgerust zijn met de nodige apparatuur en hulpmiddelen of kunnen beschikken over een mobiel laboratorium. Om de staat en integriteit van het (de) genomen monster(s) te garanderen, moet de monstervoorbehandeling ter plaatse afgeschermd kunnen worden van regen en wind om verliezen (vervluchtiging van vocht en/of vluchtige componenten, fijne deeltjes) en/of kruisbesmetting zoveel mogelijk te vermijden.

¹ VLAREMA art. 1.2.1 §2 35° definieert grondstoffen als bijproducten of materialen die het einde van de afvalfase hebben bereikt, overeenkomstig artikel 36, 37 of 39 van het Materialendecreet

² De monsterneming van vormgegeven materialen vormen hierop een uitzondering. Het nemen van grepen houdt bij deze materialen vaak in dat een dwarsdoorsnede, boring of vijlsel moet genomen worden.

- 2.1 Stevig (grond)zeil of schaal (bijv. PE) met geschikte afmetingen om de monsterhoeveelheid te kunnen bevatten*
- 2.2 Mengton 10 tot 50 liter (voor slibs)*
- 2.3 Mengvat of -emmer, afsluitbaar met deksel (voor homogenisatie poedervormige materialen)
- 2.4 Emmer 20 l om vloeistoffen te homogeniseren*
- 2.5 (Hand)schep voor kwarteren en/of vullen van monsterrecipiënten*
- 2.6 Schop/spade*
- 2.7 Kwarteerkruis (facultatief)
- 2.8 (Statische) spleetverdeler* met minimaal 8 spleten met aangepaste afmetingen (3 x D₉₅)
- 2.9 Wiellader, bulldozer of graafmachine met laadschop (facultatief, in combinatie met 5.3.3)
- 2.10 Weeghaak of weeginstrument met een meetnauwkeurigheid beter dan 1% (facultatief)
- 2.11 Roerstaaf (staven), geschikt voor homogenisatie van vloeibare en viskeuze materialen*
- 2.12 Krachtige mechanische mixer (type cementmenger) met mengstaaf en aandrijving (deelmonsternamen natte slibs; facultatief)
- 2.13 Monsterlepel of pollepel, geschikt voor deelmonsternamen slibs (facultatief, enkel in combinatie met 2.12)
- 2.14 Pipet of steekhevel *

Voor figuren: zie Bijlage A
basisuitrusting³

3 RICHTLIJNEN VOOR GROOTTE VAN HET LABORATORIUMMONSTER

3.1 VASTE EN PASTEUZE MATERIALEN:

In functie van de korrelgrootte van het bemonsterde materiaal wordt de grootte (hoeveelheid) van het genomen veldmonster verkleind (gereduceerd) tot een laboratoriummonster (Tabel 1).

Daarnaast is de minimale grootte van het laboratoriummonster tevens afhankelijk van de uit te voeren analyses. Doorgaans zijn (volledig) gevulde monsterrecipiënten met inhoud van 1 liter voldoende voor uitvoering van de standaardanalyses.

Voor bepaalde analysemethoden (bijv. uitloogtesten, bepaling niet-steenachtige en organische verontreinigingen, ed) zijn grotere hoeveelheden nodig (min. 2.5 kg ds of monsterrecipiënt 3 liter).

Indien het veldmonster te klein is voor de opgegeven grootte van het laboratoriummonster, kan het veldmonster vergroot worden door het verhogen van het aantal grepen en/of het vergroten van de greepgrootte.

Om praktische redenen wordt de hoeveelheid monster die aan het laboratorium wordt bezorgd, beperkt tot 10 of 20 (compost) liter.

Voor de bepaling van vluchtige parameters is een afzonderlijke monsternamen* en een apart recipiënt van minstens 200 ml noodzakelijk.

³ Deze basisuitrusting moet ter beschikking zijn van elke bevoegde monsternemer, en kan aangewend worden in functie van de geplande monsternamen.

Tabel 1: richtlijnen voor de grootte van het veld- en laboratoriummonster

Korrelgrootte materiaal D ₉₅	Grootte veldmonster ⁴	Minimale grootte laboratoriummonster
0-10 mm	<ul style="list-style-type: none"> – Variabel: greepgrootte x aantal grepen⁵ (ca. 1* tot 6 liter)⁶ – Min. 40 kg voor bepaling vlottende en niet-vlottende verontreinigingen en glas 	<ul style="list-style-type: none"> – Standaard: 1 liter – 3 liter indien uitloogproeven⁷ uitgevoerd moeten worden – 10 liter indien vlottende en niet-vlottende verontreinigingen en glas bepaald moeten worden – afzonderlijk monster (steekbus of glazen recipiënt min. 200 ml) voor vluchtige organische componenten (indien van toepassing)
	Pasteuze afvalstoffen (nat-zuiveringsslib)	
	5 of 10 liter*	<ul style="list-style-type: none"> – Standaard: een emmer van 5 liter – 5 à 10 liter ⁸indien uitloogproeven⁷, – kleiner volume enkel toegelaten mits adequaat gebruik van mechanische mixer en zorgvuldige deelmonsternamen met pollepel. – afzonderlijk monster (steekbus of glazen recipiënt min. 200 ml) voor vluchtige organische componenten (indien van toepassing)
	Compost	
	Min. 20 liter (of min. 12 kg)	

⁴ zie ook CMA/1/A.13 §6⁵ greepgrootte x aantal grepen volgens CMA/1/A.15 (vast), CMA1/A.17 (slibs)⁶ afhankelijk van gebruikte methode en apparatuur!⁷ CMA/2/II/A.9.1 (kolomproef bouwstoffen), CMA/2/II/A.9.5 (kolomproef stortplaatsen), CMA/2/II/A.12 (enkelvoudige schudproef stortplaatsen)⁸ overeenkomstig met minimaal 2.5 kg droge stof

11-40 mm	<ul style="list-style-type: none"> – Variabel: greepgrootte x aantal grepen⁵ (ca. 1* tot 80 liter)⁶ – Min. 80 kg voor bepaling vlottende en niet-vlottende verontreinigingen en glas 	<ul style="list-style-type: none"> – Standaard: 3 liter – 10 liter indien vlottende en niet-vlottende verontreinigingen en glas bepaald moeten worden op bouwstoffen met korrelgrootte tot 20 mm; 20 liter indien vlottende en niet-vlottende verontreinigingen en glas moeten bepaald worden op bouwstoffen met korrelgrootte tot 40 mm. – afzonderlijk monster (steekbus of glazen recipiënt min. 200 ml) voor vluchtige organische componenten (indien van toepassing)
	Compost	
	Min. 20 liter, >21 mm variabel: greepgrootte x aantal grepen ⁵ (tot 80 liter) ⁶	Min. 20 liter (of min. 12 kg)
	Bodemverbeterend middel	
	Variabel: greepgrootte x aantal grepen ⁵ (ca. 1* tot 80 liter) ⁶	<ul style="list-style-type: none"> – Minimaal 5 liter – Voor de bepaling van de vluchtige organische parameters: een afzonderlijke glazen recipiënt van minstens 1000 ml
41-100 mm	<ul style="list-style-type: none"> – Variabel: greepgrootte x aantal grepen⁵ (ca. 25 tot 600 liter) – Voor bepaling vlottende en niet-vlottende verontreinigingen en glas: zie CMA/2/II/A.22 (tabel 1) 	<ul style="list-style-type: none"> – Standaard: 5 liter – Voor compost: min. 20 liter (of 12 kg) – 30 liter indien vlottende en niet-vlottende verontreinigingen en glas moeten bepaald worden
>101 mm	Variabel: greepgrootte x aantal grepen ⁵ (ca. 100 tot 600 liter)	<ul style="list-style-type: none"> – Standaard: 10 liter – Voor compost: min. 20 liter (of 12 kg)

* veldmonster = laboratoriummonster

3.2 VLOEIBARE AFVALSTOFFEN

3.2.1 NIET-WATERIGE VLOEISTOFFEN

Standaard wordt minimaal een laboratoriummonster van 1 liter aangeleverd.

De hoeveelheid mag eventueel kleiner dan 1 liter zijn. De voorwaarde is wel dat het laboratorium voldoende materiaal ter analyse aangeboden krijgt. Wijzigingen van de standaardhoeveelheid moeten steeds genoteerd worden op het monsternemingsformulier.

3.2.2 WATERIGE VLOEISTOFFEN

De richtlijnen voor monsterhoeveelheid in functie van de te analyseren parameter zijn vermeld in het WAC (Compendium voor Analyse van Water).

In praktijk zal er vaak een veel grotere hoeveelheid dan 1 liter genomen moeten worden.

Het **verdelen in** afzonderlijke deelmonsters voor de diverse analyseparameters is tevens een gangbare praktijk **bij de monstervoorbehandeling van watermonsters (bijv. voor vloeibare stromen bodemverbeterende middelen met een drogestofgehalte < 2% zoals effluenten, spuistroom, spuiwater van biologische zuivering, waswater, kuiswater, ...)**. Bij de monsternaming wordt hierbij het **watermonster over verschillende deelmonsters voor de te analyseren parameters verdeeld**.

4 VOORBEREIDING

- Kies een geschikte locatie uit voor uitvoering van de monstervoorbehandeling: vlakke, harde ondergrond afgeschermd van regen en wind en groot genoeg om het monster langs alle zijden te kunnen manipuleren. Als alternatief kan de monsternamewagen uitgerust worden met een voldoende grote meng- en kwarteertafel of -plaats.
- Voor monstervoorbehandeling van vaste stoffen: gebruik een kunststof schaal of zeil om contaminatie van de ondergrond te vermijden.
- Voor vloeibare materialen wordt bij voorkeur absorberend papier of plastic gebruikt om morsen te vermijden.
- Zorg ervoor dat alle gebruikte apparatuur en hulpmiddelen gereinigd zijn na het vorige gebruik.

5 MONSTERVORBEHANDELING VOOR VASTE MATERIALEN (MET UITZONDERING VOOR DE ANALYSE VAN ASBEST)

5.1 ALGEMEEN

Verschillende scenario's inzake monstervoorbehandeling zijn mogelijk:

1. Het voorgeschreven aantal grepen bij elkaar (= veldmonster) vormt een hoeveelheid gelijk aan de vooropgestelde hoeveelheid voor het laboratoriummonster⁹ (Tabel 1).
De grepen worden samengevoegd tot een veldmonster, welke meteen ook het laboratorium monster is. Mengen/homogeniseren of andere monstervoorbehandelingsstappen zijn niet nodig.
2. Het voorgeschreven aantal grepen bij elkaar (= veldmonster) vormt een hoeveelheid kleiner dan de minimale grootte van het laboratoriummonster⁹ (Tabel 1).
Het aantal grepen en/of greepgrootte wordt verhoogd totdat het de hoeveelheid veldmonster voldoet aan de minimale grootte van het laboratoriummonster. De grepen worden samengevoegd tot een veldmonster, welke meteen ook het laboratoriummonster is. Mengen/homogeniseren of andere monstervoorbehandelingsstappen zijn niet nodig.
3. Het voorgeschreven aantal grepen bij elkaar (=veldmonster) vormt een hoeveelheid die groter is dan de vooropgestelde hoeveelheden voor het laboratoriummonster⁹ (Tabel 1).

⁹ enkel in het geval 1 exemplaar van het laboratoriummonster bereid moet worden. Indien meerdere exemplaren van het laboratoriummonster moeten bereid worden, moet scenario 4 gevolgd worden.

a. Aangezien het in Tabel 1 om een minimale hoeveelheid voor monstergrootte betreft, kan beslist worden om het laboratoriummonster te vergroten.

Om praktische en economische redenen (opslag) werd de grootte van het laboratoriummonster gelimiteerd tot 10 of 20 (compost) liter bedragen. Afwijkingen van deze regel zijn enkel toegelaten in overleg met het desbetreffende laboratorium.¹⁰

b. Het veldmonster wordt gemengd volgens §5.2 en de monstergrootte wordt gereduceerd volgens §5.3 totdat het laboratoriummonster voldoet aan de vooropgestelde grootte in Tabel 1.

c. Als alternatieve methode kunnen ook de hoeveelheid materiaal van de individuele grepen één voor één gereduceerd volgens §5.3 en vervolgens kan een laboratoriummonster van de gewenste grootte samengesteld worden uit de gereduceerde grepen (allen met zelfde verdeelfactor) en gehomogeniseerd worden volgens §5.2. Deze methode mag echter niet inhouden dat de greepgrootte kleiner genomen wordt dan beschreven in CMA/1/A.14.

4. Er moeten meer dan één laboratoriummonster van hetzelfde veldmonster bereid worden (bijv. monster – contramonster, reservemonster).

Het monster wordt gemengd volgens §5.2 en verdeeld in het benodigde aantal exemplaren volgens §5.4.

De middelen, de omstandigheden of de mate van heterogeniteit van het bemonsterde materiaal laten de goede uitvoering van de monstervoorbehandeling ter plaatse niet toe (bijv. grote massieve materiaaldelen).

Elke greep wordt afzonderlijk verpakt en wordt als dusdanig bezorgd aan het analyselaboratorium, vergezeld van instructies voor het samenstellen van het uiteindelijke laboratoriummonster.

5. Het analyselaboratorium kan de nodige voorbehandelingen uitvoeren met gespecialiseerde apparatuur en technieken (overkopmenger, rollenbank, turbula, verkleinen van korrelgrootte etc. zie CMA/5/A.7).

6. Er moeten vluchtige parameters bepaald worden. Hiervoor wordt een afzonderlijk monsterneming (CMA/1/A.15 §3.4). Het extra veldmonster voor vluchtige parameters (vaak bestaande uit 1 greep) wordt zonder enig manipulatie onmiddellijk verpakt om contact met de lucht zo veel mogelijk te vermijden.

Als algemene regel in alle voornoemde scenario's geldt dat matrixvreemde materialen niet verwijderd worden tijdens de monstervoorbehandeling. Deze handeling wordt uitgevoerd, geregistreerd (aard, gewichtspercentage van verwijderde delen) en gerapporteerd door het analyselaboratorium als onderdeel van de monstervoorbehandeling voor analyse (CMA/5/A1-A.9).

Opmerking 1:

Voorbeelden van matrixvreemde materialen zijn bijvoorbeeld: metalen, glas, hout, textiel in gerecycleerde puingranulaten van beton-, metselwerk- en/of asfaltpuin; takken, twijgen, plantenresten; plastic in houtafval, metalen in shredderluff, stukken ovenstenen in korrelassen van verbranding, restant van mal in vormzand, etc

Het verwijderen bij de monsterneming is enkel toegelaten indien het de verdere uitvoering van de monstervoorbehandeling (5.2, 5.3, 5.4) stoort en mits registratie van aard en hoeveelheid (m%) op het monsternemingsformulier. Deze informatie moet tevens overgenomen worden op het monsternemingsverslag.

¹⁰ In het geval van natte pasteuze slibs kunnen kleinere monstervolumes voor het labo toegestaan worden, mits adequaat gebruik van een mechanische mixer en zorgvuldige deelmonsternaming (§7.2).

5.2 MENGEN – HOMOGENISEREN VAN VASTE MATERIELEN

Werkwijze algemeen:

De genomen grepen worden uitgespreid op een inerte ondergrond (zeil of vlakke schaal). Let erop dat steeds gelijke hoeveelheden van de grepen gemengd worden. In praktijk gebeurt dit door de volledige grepen samen te voegen (tenzij het scenario in §5.1 – 3c wordt gevolgd).

Opmerking 2:

Omdat een gewichtscntrole van grepen op het veld omslachtig en niet praktisch is, wordt de voorkeur gegeven aan gelijke volumes. Gelijke volumes van grepen kunnen enkel genomen worden indien reproduceerbare monstername-apparatuur gebruikt wordt (bijv. schep met opstaande randen die telkens volledig of tot op bepaald niveau gevuld wordt).

1. Het materiaal wordt gemengd door de buitenzijden van het materiaal m.b.v. een (hand)schep, schop of spade naar het midden toe te scheppen. De gebruikte schep, schop of spade moet zodanig gedimensioneerd zijn dat deze handeling minimaal 20 keer moet herhaald worden om het hele (meng)monster te verplaatsen.
2. De gevormde hoop wordt afgeplat en daarna terug uitgespreid.
3. Punt 2 t.e.m. 3 wordt 3 maal herhaald.

Een andere werkwijze bestaat erin het materiaal 3 maal van één hoop naar een andere hoop te scheppen. Elke schep op de nieuwe hoop wordt op de top van de hoop gelegd.

Opmerking 3: droge poeder- en/of stofvormige materialen (< 1 mm)

Het mengen van droge poeder- en/of stofvormige materialen (bijv. vliegassen, houtstof) op het terrein veroorzaakt vaak veel stofvorming en verliezen, met name indien in dit onafgeschermd of in open lucht plaatsvindt. Daarnaast kunnen deze materialen schadelijke hoeveelheden verontreinigingen bevatten die tijdens menghandelingen gemakkelijk verspreid worden. Uit veiligheidsoverwegingen wordt het homogeniseren van deze materialen ter plaatse zoveel mogelijk afgeraden. Het veldmonster wordt als dusdanig verpakt en als laboratoriummonster beschouwd.

5.3 VERKLEINEN VAN DE MONSTERGROOTTE

Courante technieken die eenvoudig ter plaatse kunnen toegepast worden zijn (statisch) spleetverdelen en kwarteren. Voor grote hoeveelheden wordt de “lange hoop”-methode toegepast. Via deze technieken wordt de monsterhoeveelheid telkens gehalveerd. Het (gehalveerde) monster dient telkens in zijn geheel als laboratoriummonster beschouwd te worden. Als de monsterhoeveelheid nog te groot is voor de beoogde hoeveelheid van het laboratoriummonster, worden de reduceerstap één of meermaals herhaald.

Hoewel mechanische monsterverdelers (type roterende verdeler, rotating tube divider, etc.) betere resultaten (minder afwijking) geven in het verdelen, worden ze in het kader van monsterneming niet in detail besproken. Ze vereisen stroomvoorziening en ruimte die vaak niet beschikbaar is in een monsternamewagen. Het gebruik van deze toestellen is natuurlijk toegelaten. De gebruikte techniek dient evenwel vermeld te worden op het monsternemingsformulier.

Opmerking 4:

Het verkleinen van de hoeveelheid veldmonster bestaande uit poeder –en stofvormige materialen (<1 mm) ter plaatse is niet toegelaten omwille van stofvorming (zie ook Opmerking 3). Door de fijne korrelgrootte zijn apparatuur en grepen doorgaans voldoende klein zodat het veldmonster geen verdere reductie hoeft te ondergaan (scenario 1 of 2).

5.3.1 STATISCHE SPLEETVERDELER

Een statische spleetverdeler bestaat uit een recipiënt waarin onderaan een aantal verdelingen zijn aangebracht die afwisselend een uitloop naar een tegenovergestelde richting hebben ("spleten"). De spleten hebben een vooraf ingestelde spleetbreedte (minimum 3 keer de maximale korrelgrootte). Het aantal spleten varieert meestal van 6 tot 12.

De spleetverdeler kan enkel gebruikt worden voor relatief droge materialen die vrij door de spleten kunnen vallen. Een statische spleetverdeler is toepasbaar voor monsterhoeveelheden tot ca. 50 liter, op voorwaarde dat een apparaat met aangepaste opvangrecipiënten en spleten wordt gebruikt.

Werkwijze

1. Controleer of de spleetbreedte van de verdeler minstens een factor 3 groter is dan de maximale korrelgrootte (D_{95}). Controleer tevens of de opvangrecipiënten van de verdeler de monsterhoeveelheid kan bevatten.
2. De volledige hoeveelheid materiaal wordt gelijkmatig over spleetverdeler gespreid, waardoor het materiaal via de spleten in 2 opvangrecipiënten vallen. Het resultaat van deze handeling zijn twee deelmonsters van gelijke grootte.
3. Controleer na afloop of de spleten van de verdeler leeg zijn. Indien dit niet het geval is, kunnen restanten uit de spleten verwijderd worden door tegen de verdeler te tikken.
4. Eén deel wordt verwijderd; het andere wordt verder in beschouwing genomen.
5. Herhaal punt 2 t.e.m. 4 totdat de gewenste hoeveelheid labomonster bekomen wordt.

Opmerking 5:

Er bestaan ook roterende spleetverdelers voor droge fijnkorrelige materialen, welke met een automatische trilgoot gevoed worden. Deze toestellen geven een nauwkeurigere verdeling, maar zijn niet geschikt om op het veld te gebruiken (eventueel wel in een mobiel of bedrijfslaboratorium ter plaatse).

5.3.2 KWARTEREN

Deze manuele methode is bruikbaar voor monsterhoeveelheden tot 50 liter te reduceren tot ca. 0.5 liter.

Werkwijze

1. Homogeniseer de monsterhoeveelheid volgens 5.2 zodat conische hoop bekomen wordt.
2. Plat de hoop af zodat het materiaal in een cirkelvormige laag gespreid ligt.
3. Verdeel de cirkel met de schep in 4 gelijke kwarten (met een "kwarteerkruis" gaat dit zeer gemakkelijk).
4. Verwijder de diagonaal tegenoverliggende kwarten. Zorg ervoor dat al het materiaal (ook het fijne) verwijderd wordt.
5. Voeg de twee overblijvende kwarten samen en homogeniseer (5.2)
6. Herhaal punt 2 t.e.m. 5 totdat de gewenste monsterhoeveelheid bekomen wordt. Breng de 2 overgebleven kwarten volledig over in één monsterrecipiënt.

5.3.3 LANGE HOOP-METHODE

Deze methode is bruikbaar bij het verdelen van monsterhoeveelheden van meer dan 50 liter. Indien de monsterhoeveelheid groter is dan ca. 250 liter is groot rollend materieel wiellader aangewezen om de hoop te verplaatsen.

Werkwijze

1. Homogeniseer de monsterhoeveelheid volgens 5.2 zodat een conische hoop bekomen wordt.
2. De conische hoop wordt in een lange hoop geschept door een schep te nemen van de onderzijde van de hoop, en deze links vlak naast de hoop te leggen. Een tweede schep wordt op een ander

punt uit de hoop genomen, en recht tegenover de eerste schep naast de hoop gelegd. Een derde schep uit de hoop wordt vlak naast de eerste gelegd, de vierde schep naast de tweede, etc.. Herhaal, en leg afwisselend links en rechts een schep zodat de hoop in een lang lint wordt uitgespreid.

3. Het halveren van de hoop gebeurt als volgt: beschouw een schep materiaal aan één uiteinde en laat liggen in de lange hoop. De hoeveelheid materiaal vlak naast de eerste schep wordt opgeschept en verwijderd. Een derde schep ernaast blijft liggen in de lange hoop, de vierde wordt weerom verwijderd. Herhaal deze handeling van de ene zijde van het lint naar de andere zijde en verwijder afwisselend 1 schep (even scheppen verwijderen) zodat de hoop uiteindelijk gehalveerd is.
4. Herhaal punt 2 t.e.m. 3 totdat de gewenste monsterhoeveelheid bekomen wordt.

5.4 VERDELEN

De spleetverdeler en de kwarteermethode kunnen tevens aangewend worden als verdeeltechniek, indien 2 of meerdere exemplaren van een monster moeten bereid worden als reservemonster(s) of voor eventuele contra-expertise. Beide deelmonsters worden verondersteld gelijke samenstelling en hoeveelheid te bevatten.

Met beide technieken worden twee deelmonsters van gelijke grootte bekomen.

Indien een oneven aantal deelmonsters moet bereid worden, maakt men gebruik van een variëte 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.

Opmerking 6:

Het verdelen van poeder –en stofvormige materialen (<1 mm) ter plaatse wordt afgeraden omwille van stofvorming (zie ook Opmerking 3 en Opmerking 4). Indien meerdere exemplaren van het laboratoriummonster nodig zijn, worden dit gerealiseerd via afzonderlijke grepen bij de monsterneming zodat meerdere veldmonsters uit eenzelfde monsterneming bekomen worden. Deze werkwijze is enkel toegelaten voor fijne poeder- en stofvormige materialen < 1 mm, omdat de distributie(heterogeniteit) van poeders eerder vergeleken kan worden met (viskeuze) vloeistoffen dan met grofkorrelige vaste materialen.

In praktijk betekent dit dat elke greep in het benodigde veelvoud genomen wordt op dezelfde bemonsteringslocatie. Deze grepen voor de verschillende veldmonsters worden kort bij elkaar op dezelfde bemonsteringslocatie (hoogte, diepte) via dezelfde apparatuur en methode genomen. Elk verzamelmonster op zich vormt een afzonderlijk veldmonster, en wordt zonder homogenisatie of reductie in monsterhoeveelheid als laboratoriummonster verpakt.

6 MONSTERVORBEHANDELING VOOR VLOEISTOFFEN

6.1 ALGEMEEN

De monstervoorbehandeling van vloeistoffen ter plaatse wordt zo veel mogelijk beperkt. Met name voor niet-waterige vloeistoffen en waterige heterogene of gelaagde vloeistoffen, zijn de middelen ter plaatse beperkt en zijn manuele technieken niet toereikend om tot een goede homogenisatie of deelmonsternamen te komen. De voorgeschreven hoeveelheden van een veldmonster vloeistoffen zijn tevens beperkter dan bij vaste materialen. De verantwoordelijkheid voor het mengen, homogeniseren en verdelen (deelmonsternamen) wordt zo veel mogelijk bij het analyselaboratorium gelegd.

Volgende richtlijnen en aandachtspunten moeten in acht genomen worden:

- In tegenstelling tot de monsterneming van vaste materialen, kan een monsternaming van vloeistoffen uit één greepneming bestaan (indien slechts één exemplaar van het monster nodig is).
Het nemen van meerdere grepen is natuurlijk toegelaten, bijvoorbeeld indien één handeling (greep) niet genoeg materiaal oplevert voor een laboratoriummonster met een inhoud van 1 liter.
- Meerdere exemplaren van een niet-waterig monster worden bekomen door afzonderlijke monsterneming (greep trekking(en)).
Bij waterige vloeistoffen mag wel een verzamelmonster (veldmonster) uit verschillende grepen gemaakt worden, dat volgens resp. 6.2 en 6.3 gehomogeniseerd en verdeeld wordt.
- Indien vluchtige parameters bepaald moeten worden, wordt bij voorkeur een afzonderlijk monster (greepneming) genomen, zo snel mogelijk verpakt en aan het laboratorium bezorgd.
- Als regel bij vloeistoffen geldt dat de inhoud van het monsternemingsapparaat steeds volledig overgebracht wordt in een monsterrecipiënt, ook als het om meerdere grepen per monsterrecipiënt gaat. Eén greep verdelen over meerdere monsterrecipiënten, zonder homogenisatie, is dus niet toegelaten.
Overlopen van de monsterrecipiënt is evenmin toegelaten. Een goede schatting van de inhoud van het monsternaming-apparaat is dus belangrijk!
- In het geval van monsternemingen op specifieke diepte worden op elke hoogte evenveel grepen genomen, om de samenstelling van het mengmonster representatief te houden voor de partij.
- Het mengen van de boven-midden-ondermonsters in horizontale cilindrische (liggende) tanks tot een mengmonster gebeurt bij voorkeur in het laboratorium, maar kan uit praktische overwegingen ook op de monsternemingsplaats zelf worden uitgevoerd. De instructies voor het samenstellen van het monster moeten vermelden worden op het monsternemingsformulier.

6.2 MENGEN – HOMOGENISEREN

6.2.1 NIET-WATERIGE VLOEISTOFFEN

Niet-waterige vloeistoffen moeten in principe niet ter plaatse gehomogeniseerd worden. Het (laboratorium)monster bestaat namelijk steeds uit een volledige greep of grepen, en meerdere exemplaren van het laboratoriummonster moeten via afzonderlijke (afwisselende) monsterneming (greepneming) bereid worden.

Het (de) veldmonster(s) bestaande uit één of meer grepen worden zonder enige voorbehandeling aan het laboratorium bezorgd. Een grondige homogenisatie zal sowieso door het analyselabo uitgevoerd worden m.b.t. het verdelen in analyseporties voor de gevraagde analyses (CMA/5/A.2 en CMA/5/A.6).

6.2.2 WATERIGE VLOEISTOFFEN

Homogene vloeibare monsters kunnen eenvoudig gemengd worden door opschudden of roeren met roerspatel of monsterlepel. Het roeren of schudden moet zowel in horizontale als verticale zin uitgevoerd worden.

In praktijk bevatten vloeibare monsters vaak ook vaste deeltjes, afzonderlijke fasen of lagen die (snel) onderhevig zijn aan zwaartekracht en/of snel ontmengen. Een grondige homogenisatie, ook tussen 2 deelmonsternames in, is daarom zeer belangrijk.

Heterogene vloeistoffen (bijv. zwevende deeltjes) of **mengsels vast-vloeibaar** die moeilijk manueel gehomogeniseerd kunnen worden, worden aan het analyselaboratorium bezorgd om met gespecialiseerde apparatuur gemengd en verdeeld te worden (overkopmenger, rollenbank, turbula, mixer etc). De instructies hiervoor moeten vermeld worden op het monsternemingsformulier.

Gelaagde vloeibare monsters mogen ter plaatse niet gemengd of verdeeld worden. Deze monsters worden per individuele greep verpakt en aan het analyselaboratorium bezorgd vergezeld van instructies voor analyse op het monsternemingsformulier.

6.3 VERKLEINEN VAN MONSTERGROOTTE - VERDELEN

6.3.1 NIET-WATERIGE VLOEISTOFFEN

Voor niet-waterige monsters is één greep of veelvoud van een greep steeds één laboratoriummonster.

Meerdere exemplaren van het monster worden bereid door afzonderlijke (afwisselende) greepnemingen (zie monsterneming vloeistoffen CMA/1/A.16).

Niet-waterige vloeistoffen worden doorgaans niet geconserveerd ter plaatse. Meestal wordt één laboratoriummonster bezorgd voor alle analyseparameters.

Voor vluchtige parameters wordt een apart laboratoriummonster via afzonderlijke monsterneming (greep) bezorgd aan het laboratorium.

6.3.2 WATERIGE VLOEISTOFFEN

Waterige monsters moeten ter plaatse geconserveerd worden en worden bijgevolg ook ter plaatse verdeeld in deelmonsters voor de verschillende analyseparameters.

Onmiddellijk na homogenisering worden de nodige deelmonsters genomen met een pipet, monsterlepel of steekhevel en overgebracht in één of meerdere monsterrecipiënten. Tussen de deelmonsternames in wordt steeds opnieuw geroerd of gehomogeniseerd.

Richtlijnen in verband met de wijze van conservering en volume in functie van de analyseparameter worden gegeven in CMA/1/B "Conservering en recipiënten". Bij het vullen van de recipiënten na deelmonstername zijn er enkele algemene aandachtspunten waarmee rekening moet worden gehouden:

- staalnamerecipiënten waarin een staalconservering aanwezig is, mogen niet overlopen, ze mogen ook niet gevuld worden boven andere recipiënten om crosscontaminatie met het conserveringsmiddel te vermijden;
- bij de staalname dient de inslag van luchtbellen vermeden te worden, om deze reden wordt het debiet best laag gehouden om turbulente stromingen te vermijden;
- staalnamerecipiënten moeten volledig gevuld worden tenzij dit uitdrukkelijk vermeld is in het kader van de staalconservering

7 MONSTERVERVOORBEHANDELING VOOR PASTEUZE MATERIALEN

7.1 MINGEN – HOMOGENISEREN

Algemeen worden pasteuze, kneedbare materialen (bijv. zuiveringsslib, kleiachtige materialen) voorbehandeld als vaste materialen. Om te homogeniseren worden ze manueel bewerkt en gekneet totdat een homogene brij wordt bekomen.

Deze menghandelingen moeten uiteraard enkel uitgevoerd worden indien het verzamelmonster > 10 liter of meerdere exemplaren van laboratoriummonster moeten bereid worden, respectievelijk scenario 3 en 4 beschreven in §5.1.

Voor **natte kleverige en/of slibachtige materialen** (bijv. niet-ontwaterde zuiveringsslibs, sludges en slurries) wordt bij voorkeur geen homogenisatie of verdeelstep in-situ uitgevoerd (zie ook 7.2), maar wordt dit bij voorkeur door het laboratorium uitgevoerd.

7.2 VERKLEINEN VAN MONSTERGROOTTE - VERDELEN

Consistente kneedbare pasteuze materialen worden na homogenisatie (7.1) gereduceerd en/of verdeeld zoals vast materialen volgens 5.3 en 5.4.

Zware kleverige slibs worden bij voorkeur niet verdeeld ter plaatse. Het veldmonster wordt in dat geval zonder voorbehandeling ter plaatse aan het laboratorium bezorgd (maximaal 10 liter). Eventueel mag de deelmonsternamen ter plaatse uitgevoerd worden, maar enkel na zorgvuldige homogenisatie met een krachtige, mechanische mixer (type cementmenger). Het overbrengen van het materiaal in één of meerdere monsterrecipiënten gebeurt met een monsterlepel of pollepel. Om het risico op ontmengen te beperken moet voor elke schep met de monsterlepel gehomogeniseerd worden. Het vullen van meerdere monsterrecipiënten in één handeling of met de inhoud van één monsterlepel tegelijkertijd is niet toegelaten. De inhoud van één monsterlepel moet steeds volledig in één monsterrecipiënt gebracht worden¹¹ (cfr. vloeistoffen 6.1). De monsterrecipiënt mag hierbij niet overlopen.

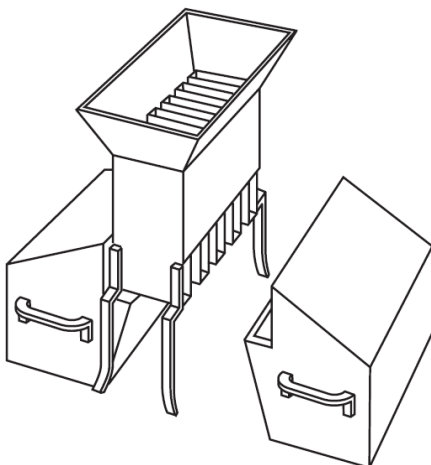
¹¹ dit betekent dat de inhoud van de monsterlepel gelijk of kleiner moet zijn dan de inhoud van de monsterrecipiënt. Het uitgieten van een gedeelte van de inhoud van de monsterlepel kan weerom ontmenging of segregatie van het slib veroorzaken, en moet vermeden worden.

BIJLAGE A

VOORBEELDEN VAN TECHNIEKEN EN APPARATUUR VOOR MONSTERVEROORBEHANDELING

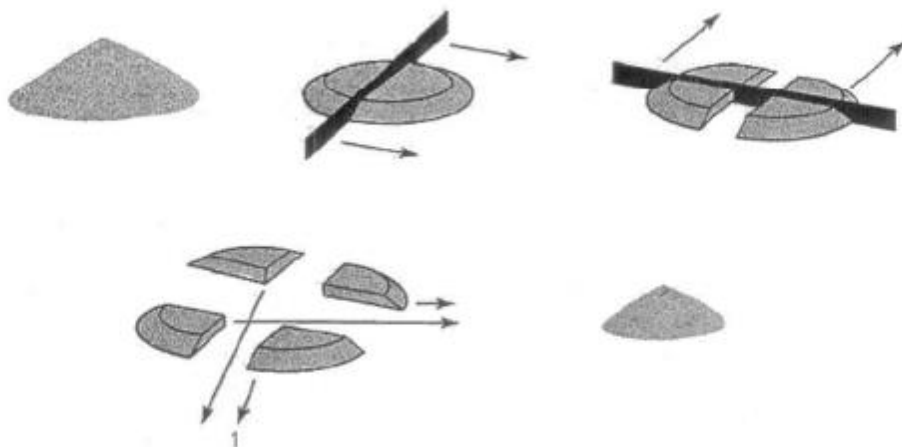
A.1 Statische spleetverdeler

Een (statische) spleetverdeler heeft altijd een even aantal spleten, met een minimum van 6 spleten. Om verstopping van spleten te vermijden dienen deze minstens 3 maal groter te zijn dan de maximale korrelgrootte.



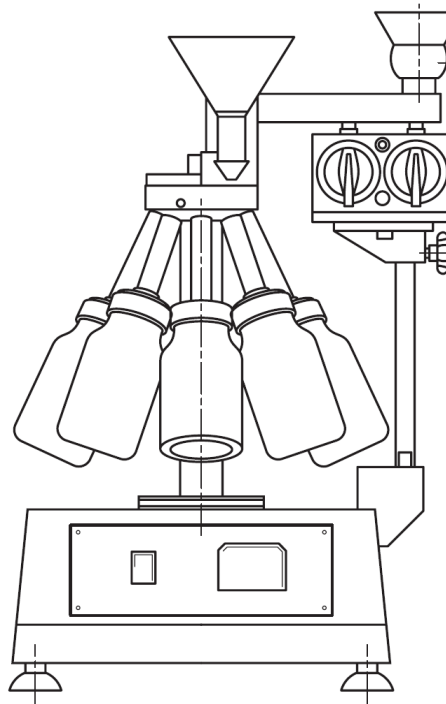
Figuur 1: spleetverdeler (bron: EN 932-1)

A.2 Kwarteren

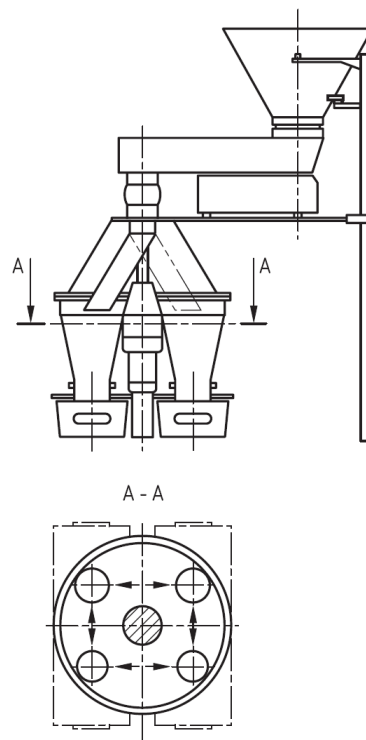


Figuur 2: kwarteertechniek (bron: CEN/TS 14780:2005)

A.3 Mechanische verdelers: roterende spleetverdeler



Figuur 3: roterende spleetverdeler voor fijnkorrelige vaste materialen
(bron: EN 932-1)



Figuur 4: roterende spleetverdeler voor grofkorrelige vaste materialen
(bron: CEN/TR 15310-3:2006)

Monsterneming voor bepaling van asbest in gerecycleerde granulaten

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Termen en definities	4
4	Apparatuur, materiaal en reagentia	4
5	Veldonderzoek	5
5.1	<i>Monsterneming</i>	5
5.2	<i>Monstervoorbehandeling ter plaatse</i>	7
5.3	<i>Transport en overdracht van monsters en gegevens aan het analyselabo</i>	8
5.4	<i>Afronden van het veldonderzoek</i>	8
6	Asbestanalyse	9
7	Rapportering	9
8	Referenties	9
BIJLAGE A		11

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de versie van november 2018.

Het doel van deze procedure is het vaststellen van het gehalte en de soort (chrysotiel, amfibool) van de asbestverontreiniging in partijen (voorraadhopen, depotkeuring) met gerecycleerde granulaten tot een maximale korrelgrootte (D_{95}) van 125 mm.

In deze procedure worden de richtlijnen vastgelegd omtrent de monsterneming en monstervoorbehandeling ter plaatse (kortweg veldonderzoek) m.b.t. een asbestonderzoek. Deze methode is enkel van toepassing op partijen die bemonsterd werden conform CMA/1/A.14 en CMA/1/15. Voor gerecycleerde granulaten die reeds als fundering of verharding of ophoging van wegen of terreinen zijn toegepast, wordt een specifieke monsternemingsmethode toegepast, zoals beschreven in CMA/1/A.20.

Voor de analyse van monsters, resulterend uit deze procedure, en de berekening van het asbestgehalte, wordt verwezen naar CMA/2/II/C.2. Deze asbestgehalten kunnen vervolgens getoetst worden aan de wettelijke normwaarde voor asbestvezels.

De procedure kan gebruikt worden voor het vaststellen van zowel hechtgebonden als niet-hechtgebonden asbestverdachte materialen (bijv. stukken asbestcement, restanten isolatiemateriaal, al dan niet gebonden vezelbundels en losse (fijne) vezels).

Deze procedure mag enkel uitgevoerd worden door een VLAREL erkend laboratorium voor MA.7.1.

2 PRINCIPE

Verontreinigingen met asbestverdacht materiaal zijn meestal goed waarneembaar met het blote oog zodat een visuele inspectie bij de monsterneming ter plaatse kan uitgevoerd worden. Tijdens dit veldonderzoek worden drie monstertypes onderscheiden :

- veldmonster;
- verzamelmonster (S);
- labomonster (F)

De monsterneming van partijen met gerecycleerde granulaten (voorraadhopen in depotkeuring) wordt uitgevoerd volgens de in deze methode geselecteerde monsternemingstechnieken beschreven in CMA/1/A.15, en rekening houdend met de algemene principes en greep- en monstergrootte, zoals beschreven in CMA/1/A.14.

Bij de monsterneming worden op geselecteerde monsternemingspunten, gespreid over de (sub)partij(en), grepen genomen. De spreiding van de monsternemingspunten voor de grepen moet uitgevoerd worden volgens een systematisch monsternemingspatroon.

De grepen worden vervolgens samengevoegd tot een veldmonster, dat moet voldoen aan de gestelde eisen qua monstergrootte.

Het genomen veldmonster wordt ter plaatse opgedeeld in een grove en fijne fractie via zeven over 20 mm en gewogen. Ter plaatse wordt de grove fractie (> 20 mm) na zeven (zeefrest) visueel

geïnspecteerd op aanwezigheid van asbestverdachte materialen. In praktijk wordt deze inspectie op het niveau van vezelhoudende materialen uitgevoerd. Tijdens de visuele inspectie worden de asbestverdachte of vezelhoudende materialen verzameld en samengevoegd tot een verzamelmonster (S).

De fijne fractie van het veldmonster (zeefdoorval) wordt in het veld gereduceerd via spleetverdelen of kwarteren tot een representatief labomonster (F) van 10 l.

Het labomonster F en, indien beschikbaar, het verzamelmonster S, worden aangeboden bij het analyselaboratorium voor een asbestanalyse conform CMA/2/II/C.2. De gemeten asbestgehalten kunnen vervolgens getoetst worden aan de wettelijke normwaarde voor asbestvezels.

3 TERMEN EN DEFINITIES

- Asbest: mineralogische vezelnaam die bepaald (metaal)silicaten beschrijft die behoren tot de mineralogische groep van de serpentijn- en de amfiboolmineralen en die zijn uitgekristalliseerd in de zogenoemde asbestiforme vorm. De mineralen die onder deze definitie vallen zijn: chrysotiel, crocidoliet, amosiet, vezelvormig anthophylliet, vezelvormig actinoliet en vezelvormig tremoliet.
- Hechtgebondenheid: factor die aangeeft hoe goed (slecht) de asbestvezels in een materiaal zijn gebonden.
- Niet-hechtgebonden asbest: asbest in een product waarvan de asbestvezels niet of slecht ingesloten zijn in een matrix.
- Hechtgebonden asbest: asbest in een product waarvan de asbestvezels zijn ingesloten in een matrix.
- Asbesthoudend materiaal: materiaal dat asbest bevat.
- Asbestverdacht materiaal: alle vezelhoudende materiaal dat op basis van voorkennis en/of een beoordeling met het blote oog mogelijk asbest bevat en waarvoor geen zekerheid bestaat over de afwezigheid van asbest
- Verzamelmonster: verzameling van alle asbestverdachte materialen (> 20 mm) afkomstig van de visuele inspectie van de grove fractie van het veldmonster;
- Labomonster: representatief deelmonster uit de fijne fractie (< 20 mm) van het veldmonster;
- Veldmonster: hoeveelheid materiaal genomen bij de monsterneming, zonder enige vorm van monstervoorbehandeling.

Voor de overige definities m.b.t. monsterneming en monstervoorbehandeling ter plaatse wordt verwezen naar CMA/1/A.13.

4 APPARATUUR, MATERIAAL EN REAGENTIA

- Schep met opening minimaal 3 keer groter dan maximale korrel in de partij (D95), en met gekend reproduceerbaar volume
- Zeef met maaswijdte 20 mm
- (mobiel) zeeftoestel (aanbevolen)
- (mobiele) balans of weeghaak, met nauwkeurigheid min. 100g
- Spleetverdeler of benodigdheden om te kwarteren
- Sproei- of vernevelaar (indien stofvorming tijdens het onderzoek optreedt)
- Werkwater (voldoende zuiver water: drinkwater of gelijkwaardig)

- Hersluitbare plastic zakken (zip lock) voor het verpakken van asbestverdachte materialen bij de visuele inspectie (verzamelmonster)
- Emmers met deksel of stevige plastic zakken met afsluiters voor het labomonster
- Veldformulier
- Fototoestel
- GPS logger
- Waarschuwingstickers “asbestverdacht” en “asbesthoudend”
- Mond- of halfgelaatmasker met FP3-stoffilter
- Afspoelbare laarzen of wegwerpbare schoenvertrekken
- Wegwerp overall

5 VELDONDERZOEK

5.1 MONSTERNEMING

De monsterneming van statische partijen met gerecycleerde granulaten (voorraadhopen in depotkeuring) wordt uitgevoerd volgens de monsternemingstechnieken beschreven in CMA/1/A.15 en rekening houdend met de algemene principes en greep- en monstergrootte, zoals beschreven in CMA/1/A.14.

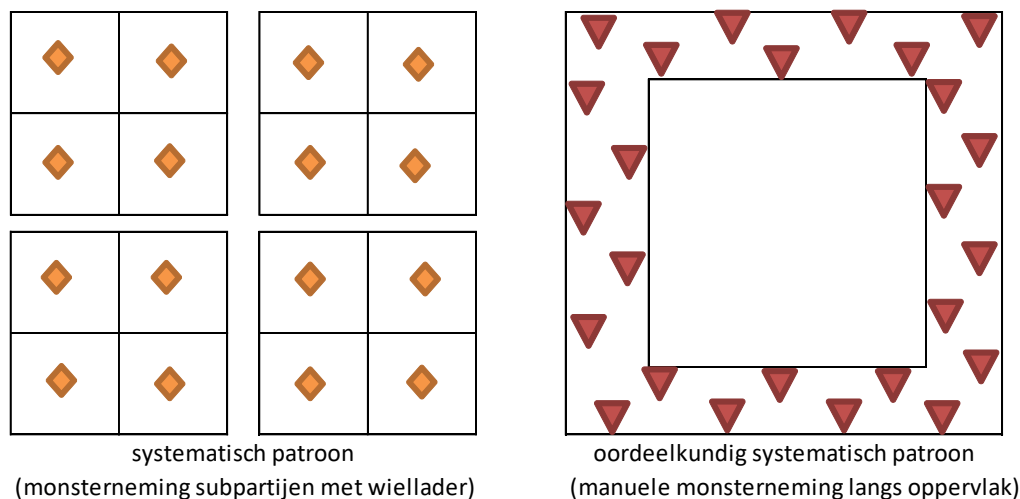
De partij-afbaking (locatie, deelpartijen,...) dient te worden vastgelegd met behulp van een GPS-logger.

De monsterneming van statische partijen met gerecycleerde granulaten (voorraadhopen, depotkeuring) voor de analyse van asbest gebeurt via subpartijen met wiellader (CMA/1/A.15 §3.1.1).

Enkel indien wiellader niet beschikbaar en mits aantoonplicht door de opdrachtgever, kan de manuele monsterneming via grepen langs het oppervlak (CMA/1/A.15 § 3.1.5) toegestaan worden mits motivering op het monsternamingsverslag.

De monsterneming m.b.t. asbest is niet verschillend van een monsterneming voor andere milieuhygiënische parameters, mits de minimale hoeveelheden voor monstergrootte in Tabel 1 gerespecteerd worden.

Bij de monsterneming worden op geselecteerde monsternemingspunten, homogeen gespreid over het bovenzijde van de uitgespreide subpartijen (monsterneming met wiellader) of homogeen gespreid over het oppervlak van de partij (manuele monsterneming), grepen genomen. De spreiding van de monsternemingspunten voor de grepen moeten uitgevoerd worden volgens een **systematisch monsternemingspatroon** (Figuur 1).



Figuur 1: voorbeeld van een systematisch monsternemingspatroon

De grepen worden samengevoegd tot een veldmonster.

De greepgrootte en de monstergrootte van het veldmonster zijn afhankelijk van de korrelgrootte (D95) van het bemonsterde granulaat en moeten voldoen aan de richtlijnen die gegeven worden in Tabel 1.

Deze richtlijnen gelden telkens als minimale hoeveelheid; mogelijk dient het aantal grepen en/of de greepgrootte verhoogd te worden om te kunnen voldoen aan de richtlijnen voor het veld- of labomonster.

Tabel 1 : Minimale greep- en monstergrootte

Maximale korrelgrootte D ₉₅	Minimale greepgrootte ***	Minimale monstergrootte veldmonster <u>zonder</u> verwijderen grove fractie > 20 mm	Minimale monstergrootte labomonster <u>na</u> verwijderen grove fractie > 20 mm
(mm)	(l)*	(l)*	(l)*
0 - 10	1**	10**	10** (min. 10 kg veldvochtig)
11 - 20	1**	15	10 (min. 10 kg veldvochtig)
21 - 30	1**	50	
31 - 40	1,5	80	
41 - 60	2,5	100	
61 - 80	5,0	250	
81 - 100	7,5	400	10 (min. 10 kg veldvochtig)
→101 - 125	20,0	500	

* : bij de dichtheid van het materiaal wordt uitgegaan van 1,6 kg/dm³, de soortelijke massa van het materiaal wordt gesteld op 2,6 kg/dm³

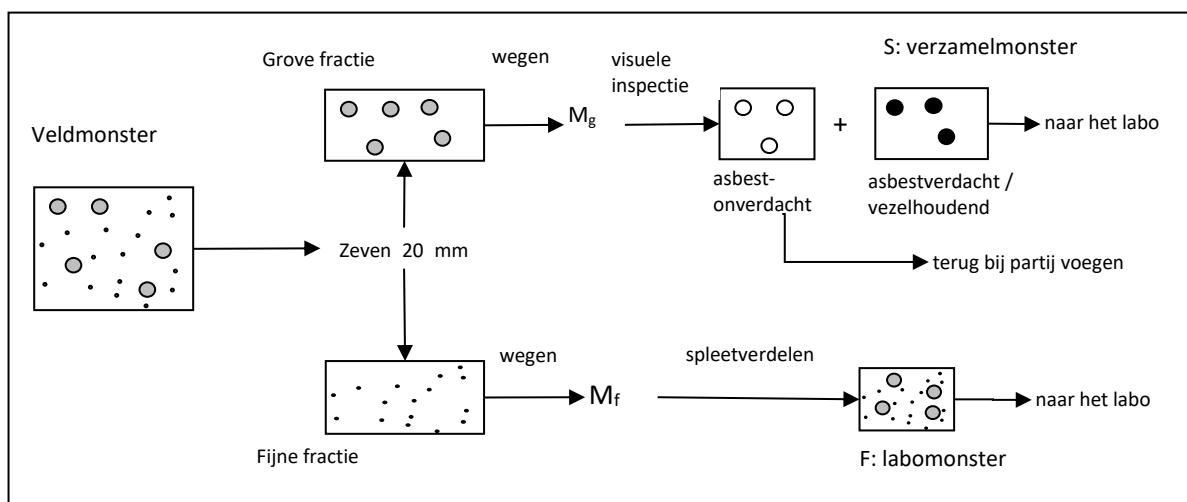
** : hoeveelheden afwijkend van CMA/1/A.14 – A.18 (enkel voor asbestanalyse)

***: greepgrootte met gekend, reproduceerbaar volume

5.2 MONSTERVEROORBEHANDELING TER PLAATSE

De monsterveroorbehandling ter plaatse wordt in Figuur 2 schematisch weergegeven.

Deze monsterveroorbehandling kan ook in het laboratorium worden uitgevoerd. In dat geval moet het volledige veldmonster aan het analyselaboratorium bezorgd worden, en moeten vooraf duidelijke afspraken met het laboratorium gemaakt worden (zie ook 5.3). Indien het veldmonster niet voldoet aan de minimale hoeveelheden voor het veldmonster (zonder verwijderen grove fractie >20 mm), moet dit bovendien gemotiveerd en gedocumenteerd worden in het monsternameverslag.



Figuur 2 : schema monsterveroorbehandling

De opdeling van de grove en de fijne fractie van het veldmonster mag uitsluitend uitgevoerd worden door het zeven over 20 mm.

Tijdens het zeven wordt het materiaal op de zeef (zeefrest bij 20 mm) visueel geïnspecteerd op de aanwezigheid van asbestverdachte of vezelhoudende materialen. In Tabel 2 in Bijlage wordt een leidraad gegeven met opsomming van uiterlijke kenmerken van asbestverdachte bouwmaterialen. In praktijk wordt deze inspectie op het niveau van vezelhoudende materialen uitgevoerd. De asbestverdachte of vezelhoudende materialen uit de grove fractie (> 20 mm) worden geselecteerd en worden samengevoegd tot het verzamelmonster (S). Er wordt een foto genomen van de geselecteerde materialen in het verzamelmonster.

De inspectie en selectie van asbestverdachte of vezelhoudende materialen mag enkel uitgevoerd worden door opgeleide personen¹ en bij voldoende daglicht en zichtbaarheid.

De rest van de grove fractie wordt niet verder in analyse genomen. Na de visuele inspectie worden deze asbestonverdachte granulaten terug bij de partij gevoegd.

Voor of tijdens het zeefproces dient de massa van de (veldvochtige) grove fractie (M_g) en van de (veldvochtige) fijne fractie (M_f) van het veldmonster bepaald te worden met een (mobiele) weegschaal of –haak. Deze massa's (natgewicht) worden genoteerd op het veldformulier.

¹ De opleiding bestaat uit minstens volgende onderdelen: materiaalherkenning (waaronder ook het herkennen van asbesthoudend materiaal), veiligheid (specifiek gericht op asbest), wet- en regelgeving, CMA's rond monsterneming van vaste materialen, monsterneming in praktijk.

De fijne fractie (zeefdoorval bij 20 mm) wordt gereduceerd via spleetverdelen of kwarteren (conform CMA/1/A.18) tot een labomonster F van 10 liter (min. 10 kg veldvochtig materiaal) wordt bekomen. Het ter plaatse homogeniseren van het labomonster is niet nodig. Het niet gehomogeniseerde labomonster wordt in een gesloten emmer of plastic zak verpakt. In het laboratorium zal het labomonster gehomogeniseerd worden alvorens het asbestgehalte bepaald wordt.

De monsters, nl. het verzamelmonster S (enkel indien grove fractie aanwezig) en het labomonster F worden veilig (luchtdicht, scheurbestendig) verpakt, geëtiketteerd en overgedragen aan het analyselaboratorium ter bepaling van het asbestgehalte. Elk monster moet voorzien zijn van een waarschuwingsticker i.v.m. asbest (asbesthoudend of asbestverdacht).

5.3 TRANSPORT EN OVERDRACHT VAN MONSTERS EN GEGEVENS AAN HET ANALYSELABO

Tijdens de monsterneming dienen een aantal gegevens geregistreerd te worden voor de berekening van het asbestgehalte, nl. natgewicht van de grove fractie (M_g) en van de fijne fractie (M_f). Indien géén monstervoorbehandeling ter plaatse kon worden uitgevoerd² wordt het totaalgewicht van het monster (M_t) geregistreerd, en wordt expliciet aan het labo aangegeven op welke gewichtsbasis de berekeningen moeten worden uitgevoerd en welk gewicht (veld- of labobepaald) in de berekeningen moet worden opgenomen (indien o.b.v. veldmonster dient het veldgewicht overgedragen te worden; indien o.b.v. labomonster is het niet noodzakelijk om het veldgewicht van labomonster over te dragen).

Deze gegevens worden opgenomen in het monsternemingsverslag en/of in een monsteroverdrachtformulier of analyseopdracht en worden gelijktijdig met de monsters aan het laboratorium overgemaakt. Het laboratorium heeft deze gegevens nodig om de berekeningen bij de asbestanalyse te kunnen uitvoeren.

Gekoeld transport m.b.t. de analyse van asbest is niet noodzakelijk.

5.4 AFRONDEN VAN HET VELDONDERZOEK

Zowel tijdens als na de monsterneming moet voldoende aandacht worden besteed aan de staat van het terrein. De afwerking moet op een dusdanige manier gebeuren dat deze geen hinder vormt voor de activiteiten op het terrein. Steeds wordt het terrein in ordelijke staat achtergelaten.

Spoel onmiddellijk ter plaatse de gebruikte materialen (inclusief laarzen, handschoenen, (laad)schop, schep, zeil) af met water ter voorkoming van verspreiding van asbestvezels na opdrogen.

Voer wegwerpmateriaal (handschoenen, overal, doekjes, ...) en ander afval dat mogelijk asbest bevat, af in een gesloten plastic zak voorzien van een waarschuwingsticker "asbesthoudend/asbestverdacht afval".

² bijv. zeven ter plaatse niet wenselijk bij voorkomen niet-hechtgebonden asbest

6 ASBESTANALYSE

In het laboratorium worden het labomonster F en, indien beschikbaar, het verzamelmonster S, genomen volgens bovenstaand veldonderzoek (§5.1 en §5.2), verder behandeld, geanalyseerd en wordt het gewogen asbestgehalte per partij berekend (in mg/kg ds) conform CMA/2/II/C.2.

7 RAPPORTERING

Van de monsterneming incl. monstervoorbehandeling ter plaatse wordt een monsternemingsverslag cfr. CMA/6/E opgesteld welke bij het analyseverslag van de asbestanalyse gevoegd wordt. Het veld- of monsternemingsformulier en eventuele bemerkingen en/of afwijkingen vormen de basis van dit verslag.

Alle uitgevoerde stappen in de monstervoorbehandeling ter plaatse moeten tevens gerapporteerd worden (zelfs indien deze op een andere locatie, bijv. door asbestlaboratorium of andere erkende monsternemingsinstantie). Volgende gegevens moeten minimaal gerapporteerd worden m.b.t. de monstervoorbehandeling:

- Erkende instantie die de monstervoorbehandeling uitvoert (erkenning MA.7.1, MA.7.2 of A.7)
- Datum ontvangst van het (veld)monster
- Datum uitvoering monstervoorbehandeling
- “Resultaten” van de voorbehandeling
 - gewicht(en) M_f, M_g en/of M_t
 - aantal/hoeveelheid labomonster F (bijv. 1 x 10 liter emmer) of veldmonster
 - aantal/hoeveelheid verzamelmonster S, incl. foto van materialen in verzamelmonster.

8 REFERENTIES

- CMA/1/A.13: Monsterneming – Afvalstoffen/secundaire grondstoffen – Inleiding, definities en referenties
- CMA/1/A.14: Monsterneming – Afvalstoffen/secundaire grondstoffen – Algemene richtlijnen monsterneming
- CMA/1/A.15: Monsterneming – Afvalstoffen/secundaire grondstoffen – Monsternemingstechniek vaste materialen
- CMA/1/A.18: Monsterneming – Afvalstoffen/secundaire grondstoffen – Monstervoorbehandeling ter plaatse
- CMA/2/II/C.2: Analyse asbest in gerecycleerde granulaten en bodem
- CMA/1/A.20: Monsterneming m.b.t. asbest in verhardings- of funderingslagen
- CMA/6/E, Voorwaarden voor rapportering van monsternamingsgegevens en analyseresultaten door een erkend laboratorium
- NEN 5896:2003 : Kwalitatieve analyse van asbest in materialen m.b.v. polarisatiemicroscopie
- NEN 5897:2015 : Monsterneming en analyse van asbest in onbewerkt bouw- en sloopafval en recyclinggranulaat.
- MHHS 77: 1999 : Asbestos in Bulk Materials - Sampling and Identification by Polarised Light Microscopy (PLM).

- ISO 22262-2, Air Quality – Bulk Materials – Part 2: Quantitative determination of asbestos by gravimetric and microscopical methods
- Communicatie Eternit
- www.asbestkaart.nl

BIJLAGE A

Tabel 2 : Overzicht asbesthoudende materialen met beschrijving van uiterlijke kenmerken en richtwaarden voor de massapercentages aan asbest

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestcement, golfplaat	Grijze of zwarte golfplaat (soms ook rood) in diverse diktes, vaak aan één kant een wafelstructuur en soms aan één kant een geëmailleerde of gespoten coating	<ul style="list-style-type: none"> dakbedekking industriële gevelpanelen 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 - 15 % chrysotiel Soms 2 % - 5 % crocidoliet (voor de iets dikkere plaat) toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent <p><i>Opmerking: golfplaten met een veiligheidsstrip zijn steeds asbestvrij.</i></p>
Asbestcement, vlakke plaat	Grijze vlakke plaat in diverse diktes voor binnen- en buitentoepassingen, vaak aan één kant een wafelstructuur en soms aan één kant een geëmailleerde of gespoten coating, met steenslag (bijv. granitex, gevantex), metalen platen aan één of 2 zijden (bijv. glasal).	<ul style="list-style-type: none"> onderdakplaten (bijv. menuiserie) scheidingsmuren, wandpanelen traphallen keukens als steun voor bekabeling dakbedekking gecoate gevelpanelen en -raampanelen (als onderdeel van) balustrades 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 -15 % chrysotiel, soms tot 50% (bijv. ferobestos), afhankelijk van product/producent Bij dikke platen soms 2 - 5 % crocidoliet toegevoegd aan het chrysotiel Brandwerende platen altijd meer dan 10-15% (afhankelijk van product/producent) Soms 10% amosiet, afhankelijk van product/producent (bijv. durasteel)
	Dunne vlakke plaat in klein formaat, 3 mm - 6 mm dik, aan één zijde gecoat	<ul style="list-style-type: none"> leien (dakbedekking) dakshingles (dakbedekking, gevelbekleding) 	10 - 15 % chrysotiel
Asbestcement met cellulosevezels (asbestboard)	Geelbruine, dunne plaat, 3 mm – 6 mm dik, lijkt op hardboard		meestal 10 % – 15 % chrysotiel Soms met spoor (0,1 % - 2 %) crocidoliet, afhankelijk van product/ producent

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestcement Cementleiding, pijp	Dikke grijze plaat, rond, 50 – 60 mm dik (soms ook tot 300 mm dik). Ook vierkante leidingen, 50 - 600 mm dik Vaak binnen met wafelstructuur en buitenkant glad	<ul style="list-style-type: none"> – drink- en afvalwaterleidingen – gasleiding – In- en uitlaatpijpen of -producten – kabelgoten 	meestal 10 - 15 % chrysotiel Soms tot 5% amosiet toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent Soms met 2- 5 % of 5 - 10 % crocidoliet toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent
Asbest gietproducten		<ul style="list-style-type: none"> - standaard asbakken - kroon- en lijstwerk, friezen - bloembakken - tuinproducten - beelden 	meestal 10 - 12 % chrysotiel
Harde asbesthoudende vinyltegels (o.a. colovinyl)	Harde (vloer)tegel enkele mm dik, in diverse kleuren/decoraties maar vaak met een wit gevlamd motief (soms ook als wandtegel gebruikt)	<ul style="list-style-type: none"> – harde vloer- of wandtegel 	meestal 2 - 5 % chrysotiel (homogeen verdeeld)

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>niet-hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
(Afdicht)koord	Wit tot vuilgrijs pluizig koord		Alle typen asbest, meestal chrysotiel, soms ook crocidoliet . Het gehalte kan variëren van 60 tot 100 %, afhankelijk van product/producent.
Asbesttextiel, Asbest pakkingsmateriaal	Thermische isolatie en isolatiebedekking, verpakkingsmaterialen, -	<ul style="list-style-type: none"> - afdichting of afdichtstrips op vuurbestendige lichtgewicht tussenmuren, plafond(panelen), vloer, voegen tussen verschillende elementen, eindstrip van wandpanelen - afdichting tussen leidingen en kanaaldoorgangen door muren en plafonds - afdichting tussen flenzen van ventilatiekanalen - afdichtingen van hittebestendige beglazing, beschermplaatsen, en roetluiken van schoorstenen - afdichting en isolatiemateriaal bij hitte-opwekkende systemen en warme leidingen en kranen - branddekens - vuurbestendige kleding, vuurbestendige handschoenen - bekleding van bevestigingsmateriaal voor warm water-, sproei- of stoomleidingen - lonten - mantel van gaslampen 	<ul style="list-style-type: none"> • Meestal chrysotiel, het gehalte kan variëren tot 100% (vaak 80 – 100%). • Voor zuurbestendige toepassingen soms ook crocidoliet.
Asbesthoudend isolatiemateriaal	Losse vezelmassa, soms vermengd met gips of kalk	<ul style="list-style-type: none"> – kartonachtige leidingisolatie – 85% magnesium plaat- en leidingisolatie – calciumsilicaat plaat en leidingisolatie 	Alle typen asbest. Het gehalte is zeer variabel afhankelijk van product/producent variëren (bijv. 6-8 % in Ca-silikaat bedekkingen, 100 % in dekens, vilt enz.).
Brandwerend board (bijv. Nobrand, Pical, Pical-A)	Vlakke plaat, 6 mm – 25 mm dik, lichtbruin tot geel, zachtboardachtig		Meestal 15-30 % of 30-60% amosiet, afhankelijk van product/producent Mengsels van amosiet (0-35%) en chrysotiel (5-25%) zijn tevens mogelijk, afhankelijk van product/producent.

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestkarton	Lichtgrijs, kartonachtig	<ul style="list-style-type: none"> – thermische en elektrische isolatie en brandbescherming. – golfkarton voor leidingisolatie – dakbedekkingvilt en dampschermen. – asbestpapier onder PVC vloerbedekking – afdichting of afdichtstrips op vuurbestendige lichtgewicht tussenmuren, plafond(panelen), vloer, voegen tussen verschillende elementen, eindstrip van wandpanelen – in lichtarmaturen – onderste coating van vensterbanken boven een radiator 	<p>Van 1900 tot 1965 werd veelal crocidoliet verwerkt in kartonpanelen.</p> <p>Later alleen chrysotiel. Het gehalte kan variëren tot 100 % (afhankelijk van product of producent).</p>
Asbestschuim		<ul style="list-style-type: none"> – dichting van voegen – afdichting van branddeuren en vuurbestendige producten 	Meestal 50% chrysotiel, afhankelijk van product/producent.
Sputasbest	Asbestvezels vermengd met minerale wol als cementbinder en coating. Grijze (of blauwe) vezelmasa	<ul style="list-style-type: none"> • Contourbedekkende brand- en condensatiebescherming van staalconstructies • Thermische en/of akoestische isolatie van theater- of muziekhallen, kerken, garages, en industriële lokalen (bijv. stoomturbines) • Afdichten van muuropeningen met brandbestendige kabel-, leiding- of pijpdoorgangen • Omkasting van ventilatiekanalen 	<ul style="list-style-type: none"> • Meestal 40 - 85 % amosiet (afhankelijk van product of producent) Mengsels van 20% amosiet met minerale wol zijn ook mogelijk. • Soms chrysotiel (40-70%, afhankelijk van product of producent), ook mengsels tot 30% chrysotiel met minerale wol <p>Ook andere mengsels mogelijk van 15% chrysotiel met ofwel perliet of vermiculiet, en kalk</p> <ul style="list-style-type: none"> • Soms 40 - 85 % crocidoliet (afhankelijk van product of producent)

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Gespoten decoratieve of textuur coatings**	Textuurlaag van muren plafonds om oneffenheden		Tot 5% chrysotiel. Sommige bestanddelen kunnen ook tremoliet bevatten.
Voegsel voor gipsplaten			Tot 5% chrysotiel. Sommige bestanddelen kunnen ook kleine hoeveelheden tremoliet bevatten.
Cement- of pleister of –voeg lagen met asbestvezels		<ul style="list-style-type: none"> – Cementeren van geprefabriceerde betononderdelen – Afdichting van voegen – Pijpdoorgangen in muren en plafonds – Deuromkasting van branddeuren – Coating van onderwaterbouwelementen – (geluidswerende) coating bij carrosseriewerken – coating op onderste deel van gevels/muren 	tot 20% chrysotiel, afhankelijk van het product/producent
Vinylzeil met asbesthoudende onderlaag (bijv. Novilon)	flexibele vinylvloer met een grijze karton- of viltachtige onderlaag	<ul style="list-style-type: none"> – als versteviging in flexibele stroken vloerbekleding – rotbestendige onderlaag van vinylvloerbedekking 	Chrysotiel met variabel gehalte naargelang de toepassing of product/producent: typisch 30 % - 50 % chrysotiel in de onderlaag, ook wel 10-20%, 80-100% chrysotiel.
Bitumen, asfalt	Zwart teerachtig materiaal		Meestal 2 % - 5 % of 5 - 10 % chrysotiel Tot 35% chrysotiel in asfalt
Rubberen asbestdichtingen		pakking voor pijpflenzen	50-90% chrysotiel
Asbesthoudende wrijvingsproducten		Bekleding van remmen en koppelingen	10-70% chrysotiel
Zuurbestendige containers		<ul style="list-style-type: none"> – behuizing loodbatterijen – drum voor zuren 	10-50% crocidoliet
Filtermedia		<ul style="list-style-type: none"> – luchtfilter – vloeistoffilter – steriele en aseptische filters – diafragma voor chlooralkali elektrolyse 	95% chrysotiel soms ook amosiet

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Talk		<ul style="list-style-type: none">– smeermiddel voor elektische bekabeling of rubberproducten– smeermiddel in de– kleermakerskrijt– papierindustire– medicijnen, cosmetica	chrysotiel en/of actinoliet/tremoliet**

Monsterneming voor bepaling van asbest in verhardings- en funderingslagen

INHOUD

Inhoud	2
1 Doel en toepassingsgebied	3
2 Principe	3
3 Termen en definities	4
4 Apparatuur en benodigdheden voor veldonderzoek	5
5 Verkennend onderzoek	6
5.1 Voorstudie	6
5.1.1 Historisch onderzoek	6
5.1.2 Terreinbezoek (visuele inspectie van het oppervlak)	7
5.1.3 Verslag van de voorstudie	7
5.2 Bemonsteringsluik	9
5.2.1 Principe	9
5.2.2 Vastleggen van de asbestverdachtezone(s) en indeling in deellocaties	9
5.2.3 Visuele inspectie en bemonstering van het oppervlak van een deellocatie	10
5.2.4 Visuele inspectie en monstervoorbehandeling van opgegraven materiaal uit gaten of sleuven	12
5.2.5 Bemonsteringsverslag en overdracht van monsters en gegevens aan het labo	16
5.3 Asbestanalyse	18
5.4 Evaluatie asbestverontreiniging	18
5.4.1 Noodzaak tot nader onderzoek van een deellocatie	18
5.4.2 Noodzaak tot toepassen van het verkennend onderzoek op andere deellocaties	19
6 Nader onderzoek	19
6.1 Bemonsteringsstrategie	19
6.1.1 Principe	19
6.1.2 Onderzoeksinspanning	20
6.1.3 Indeling in ruimtelijke eenheden	20
6.1.4 Visuele inspectie en monsterneming van opgegraven materiaal uit gaten/sleuven	21
6.1.5 Bemonsteringsverslag en overdracht van monsters en gegevens aan het labo	22
6.2 Asbestanalyse	23
6.3 Evaluatie asbestverontreiniging	23
7 Afronden van het veldonderzoek	24
8 Referenties	24
BIJLAGE A	25

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de versie van november 2018.

Het doel van deze procedure is het vaststellen van een representatieve en pragmatische staalnamestrategie voor asbestverdachte verhardings- of funderingslaag.

In deze procedure worden de richtlijnen omtrent een visuele inspectie en bemonsteringsstrategie (kortweg veldonderzoek) voor een asbestonderzoek vastgelegd.

Voor de analyse van monsters, resulterend uit deze procedure, en de berekening van het asbestgehalte ervan, wordt verwezen naar CMA/2/II/C.3. De asbestgehalten in de stalen kunnen vervolgens getoetst worden aan de wettelijke normwaarde.

De procedure kan gebruikt worden voor het vaststellen van zowel hechtgebonden als niet-hechtgebonden asbestverdachte materialen (bijv. stukken asbestcement, restanten isolatiemateriaal, al dan niet gebonden vezelbundels en losse (fijne) vezels).

Het veldonderzoek wordt uitgevoerd door een VLAREL-erkend laboratorium in de discipline afvalstoffen en andere materialen, pakket MA.7.2 (asbest). Indien het veldonderzoek uitgevoerd wordt door derden, blijft het erkende laboratorium verantwoordelijk voor de correcte uitvoering van het veldonderzoek.

2 PRINCIPE

Het onderzoek naar asbest kan opgedeeld worden in twee fasen namelijk een verkennend onderzoek en een nader onderzoek, waarbij een bemonsteringsstrategie is uitgewerkt in functie van het verkrijgen van een doelmatig en kostenefficiënt onderzoek voor zowel verhardings- als funderingslagen.

Het **verkennd onderzoek** bestaat uit 2 luiken, nl. een voorstudie en een bemonsteringsluik. De voorstudie houdt een historisch onderzoek en een terreinbezoek in, waarbij de nadruk ligt op de visuele inspectie van het oppervlak van het terrein. Op basis van de gegevens uit de voorstudie worden asbestverdachte zones op het terrein afgebakend en wordt de te onderzoeken zone ingedeeld in deellocaties van maximaal 1000 m².

Het bemonsteringsluik van een asbestverdachte deellocatie bestaat uit:

- een visuele inspectie
- monsterneming van asbestverdachte materialen van het oppervlak
- het graven van gaten of sleuven en een visuele inspectie
- monsterneming van het opgegraven materiaal.

Deze monsters worden aangeboden bij het analyselaboratorium voor een asbestanalyse conform CMA/2/II/C.3. De gemeten asbestgehalten in de stalen afkomstig van verhardings- en funderingslagen kunnen vervolgens getoetst worden aan de wettelijke normwaarde voor asbestvezels in gerecycleerde granulaten. Op basis van de resultaten van het verkennend onderzoek wordt duidelijk of er een asbestverontreiniging aanwezig is op de onderzochte deellocatie, kan de hoeveelheid asbest ruw geschat worden en is de plaats van voorkomen van de asbestverontreiniging (verticaal en horizontaal) bij benadering gekend.

In het **nader onderzoek** worden de deellocaties waarvoor de informatie over de ruimtelijke verdeling van asbest, bekomen tijdens het verkennend onderzoek, onvoldoende betrouwbaar is (bv. deellocaties met sterk variërende asbestgehalten tussen de verschillende gaten/sleuven van een deellocatie), verder onderzocht door de deellocaties verder op te splitsen in kleinere ruimtelijke eenheden. Ook hiaten met betrekking tot de horizontale afperking van de asbestverontreiniging worden in het nader onderzoek opgevangen. Het doel van het nader onderzoek is om op basis van de bijkomende bemonsteringen en asbestanalyse de ernst en omvang van de asbestverontreiniging ter hoogte van een deellocatie beter in te schatten.

De visuele inspectie vormt de rode draad door de verschillende onderzoeksfasen naar asbest en bijhorende bemonsteringsstrategieën. Verontreinigingen met asbestverdacht materiaal zijn meestal goed waarneembaar met het blote oog zodat een visuele inspectie en bemonstering ter plaatse kan uitgevoerd worden. Tijdens de bemonstering worden drie monstertypes onderscheiden (zie ook definities § 3):

- sleuf(gat)monster: totale hoeveelheid opgegraven materiaal bij het graven van een gat/sleuf.
- verzamelmonster: verzameling van alle asbestverdachte materialen (> 20 mm) afkomstig van de visuele inspectie van het oppervlak van het terrein (S_0) of afkomstig van de visuele inspectie van het sleuf(gat)monster (S_n);
- labomonster (F): is samengesteld uit de fijne fractie (< 20 mm) van het opgegraven materiaal afkomstig van één of meerdere sleuf(gat)monsters. Deze fijne fractie(s) (F_n) worden in het veld gereduceerd tot een representatief labomonster van 10 l.

De visuele inspectie en bemonstering mogen enkel uitgevoerd worden door opgeleide personen¹ en bij voldoende daglicht en zichtbaarheid.

3 TERMEN EN DEFINITIES

- **Asbest**: mineralogische vezelnaam die bepaalde (metaal)silicaten beschrijft die behoren tot de mineralogische groep van de serpentijn- en de amfiboolmineralen en die zijn uitgekristalliseerd in de zogenoemde asbestiforme vorm. De mineralen die onder deze definitie vallen zijn: chrysotiel, crocidoliet, amosiet, vezelvormig anthophylleet, vezelvormig actinoliet en vezelvormig tremoliet.
- **Hechtgebondenheid**: factor die aangeeft hoe goed (slecht) de asbestvezels in een materiaal zijn gebonden.
- **Niet-hechtgebonden asbest**: asbest in een product waarvan de asbestvezels niet of slecht ingesloten zijn in een matrix.
- **Hechtgebonden asbest**: asbest in een product waarvan de asbestvezels zijn ingesloten in een matrix.
- **Asbesthoudend materiaal**: materiaal dat asbest bevat.
- **Asbestverdacht materiaal**: alle vezelhoudend materiaal dat op basis van voorkennis en/of een beoordeling met het blote oog mogelijk asbest bevatten waarvoor geen zekerheid bestaat over de afwezigheid van asbest.
- **Asbestverdachte locatie/zone**: locatie/zone waar op basis van historisch onderzoek asbest verwacht wordt en er asbest of asbestverdachte materialen aanwezig zijn ter hoogte van het

¹De opleiding bestaat uit minstens volgende onderdelen: materiaalherkenning (waaronder ook het herkennen van asbesthoudend materiaal), veiligheid (specifiek gericht op asbest), wet- en regelgeving, CMA's rond monsterneming van vaste materialen, terreininspectie in praktijk, monsterneming in praktijk.

oppervlak (visuele inspectie). Lichtmicroscopie in gepolariseerd licht (polarisatiemicroscopie) zal uitwijzen of het materiaal daadwerkelijk asbest bevat (zie CMA/2/II/C.3).

- Niet asbestverdacht materiaal/locatie/zone: materiaal/locatie/zone waar op basis van historisch onderzoek geen asbest verwacht wordt en er geen asbest of asbestverdachte materialen aanwezig zijn ter hoogte van het oppervlak (visuele inspectie).
- Asbestverontreiniging: resultaat van het proces waarbij asbestverdachte materialen op of in de verhardings- en/of, funderingslagen is terecht gekomen.
- Homogene deellocatie: een zone waar eenzelfde ruimtelijke verdeling van de asbestverontreiniging verwacht wordt (beperkte variatie in asbestverontreiniging)

4 APPARATUUR EN BENODIGDHEDEN VOOR VELDONDERZOEK

- Gemechaniseerde (dril)boor voor het breken van verhardingslagen;
- Apparatuur voor het graven van gaten/sleuven (laadschop of vergelijkbaar gemechaniseerde apparatuur voor graaf- en grondwerken, een schop en/of steekspade, ...)
- GPS-logger
- Zeef met maaswijdte 20 mm
- Zeeftoestel (facultatief)
- (mobiele) balans of weeghaak, die toelaat om gewichten te bepalen met een nauwkeurigheid van min. 2 beduidende cijfers
- Stevig zeil of folie om sleuf(/gat)monster uit te leggen, kwarteren,...
- Spleetverdeler of benodigdheden om te kwarteren
- Meetlint en/of meetwiel
- Sproei- of vernevelaar (indien stofvorming tijdens het onderzoek optreedt)
- Werkwater (voldoende zuiver water: drinkwater of gelijkwaardig)
- Plattegrond van de locatie
- Hersluitbare plastic zakken (zip lock) voor het verpakken van asbestverdachte materialen bij de visuele inspectie (verzamelmonsters)
- Emmers met deksel voor het labomonster
- Veldformulier
- Fototoestel
- Metaal- of leidingdetectoren (facultatief)
- Waarschuingsstickers "asbestverdacht" en "asbesthoudend"
- Mond- of halfgelaatmasker met FP3-stoffilter
- Afspoelbare laarzen of wegwerpbare schoenvertrekken
- Wegwerpoverall

5 VERKENNEND ONDERZOEK

Het verkennend onderzoek bestaat uit een voorstudie en een bemonsteringsluik. Op basis van de bemonsteringsstrategie worden monsters samengesteld, die door een laboratorium geanalyseerd worden op aanwezigheid en gehalte van asbest. Het laboratorium berekent de asbestgehalten. Op basis van de toetsing van deze gehalten in de stalen, kan de aanwezigheid van de asbestverontreiniging bevestigd worden, de hoeveelheid asbest op de onderzochte (deel)locatie of terrein (ruw) geschat worden en is de plaats van voorkomen van de asbestverontreiniging (verticaal en horizontaal) bij benadering gekend en wordt beslist of een nader onderzoek nodig is.

5.1 VOORSTUDIE

Het doel van de voorstudie is om op basis van een historisch onderzoek en visuele vaststellingen tijdens het terreinbezoek de mogelijke oorzaken van de verontreiniging met asbest te identificeren, de asbestverdachte zone(s) af te bakenen, de soort asbest (hechtgebonden, niet-hechtgebonden,...) vast te stellen en een zicht te hebben op de ruimtelijke verdeling van de verontreiniging met asbest. In dit stadium worden nog geen asbestverdachte materialen verzameld of monsters genomen.

Indien op basis van het historisch onderzoek en het terreinbezoek (visuele inspectie van het oppervlak) er geen indicaties zijn dat er asbestverdachte materialen aanwezig zijn, kan het onderzoek naar asbestverdacht materiaal afgesloten worden op basis van het verslag van de voorstudie. In alle andere gevallen dient een bemonsteringsstrategie van de te onderzoeken (deel)locatie uitgevoerd te worden (zie §5.2).

5.1.1 HISTORISCH ONDERZOEK

In een historisch onderzoek, worden zowel administratieve als historische gegevens verzameld.

Het administratief onderzoek levert gegevens over de onderzoekslocatie op zoals het adres, de kadastrale gegevens, de huidige of eventueel toekomstige gebruikssituatie van de onderzoekslocatie, de bestemming van de onderzoekslocatie, de totale oppervlakte van de onderzoekslocatie, de infrastructuur (ligging van gebouwen en verhardingen), het onderzoeksdoel,...

Het historisch onderzoek bestaat uit het verzamelen van informatie over het voormalige en huidige gebruik en/of inrichtingen van de onderzoekslocatie, schadegevallen, vergunningen, ophogingen, aanbrengen van funderingen en/of verhardingen, ...

Informatie over de historie van de onderzoekslocatie verkrijgt men bij de opdrachtgever, de huidige en/of vorige eigenaars/gebruikers en bij de gemeente- en/of provinciediensten. Eventueel kan ook informatie bekomen worden via luchtfoto's, omwonenden, (voormalige) werknemers, enz.

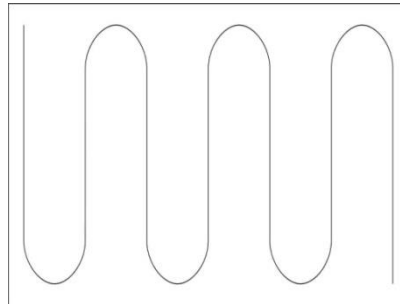
Indien de ligging van de nutsleidingen en rioleringsnetwerken niet gekend is, kunnen liggingsplannen opgevraagd worden via "KLIP" (i.e. Kabel en Leiding Informatie Portaal).

De gegevens bekomen op basis van het historisch onderzoek en eventueel relevante informatie over de ligging en dikte van de asbestverdachte funderings- en/of verhardingslagen worden opgenomen in het verslag van de voorstudie.

5.1.2 TERREINBEZOEK (VISUELE INSPECTIE VAN HET OPPERVLAK)

Het terreinbezoek en meer bepaald de visuele inspectie van het oppervlak van het terrein, is een essentieel onderdeel in het onderzoek naar asbest.

Tijdens het terreinbezoek wordt het volledige terrein afgelopen voor een visuele inspectie van het oppervlak. Het aflopen van het terrein gebeurt in een slingerpatroon (Figuur 1), waarbij de stroken maximaal 20 m uit elkaar liggen. De focus van de visuele inspectie naar asbest ligt op het vaststellen van de soort asbest (hechtgebonden, niet-hechtgebonden,...), de samenstelling en de toestand van de aanwezige verhardingen het vaststellen van de aanwezigheid van asbestverdachte materialen ter hoogte van het oppervlak van het terrein.



Figuur 1: Slingerpatroon bij visuele inspectie oppervlak

Het aflopen van het terrein en de asbestverdachte locaties wordt tijdens de visuele inspectie van het oppervlak van het terrein geregistreerd via een GPS-logger. Eventueel kunnen verdachte punten/locaties op het terrein in dit stadium al geregistreerd worden via de GPS-logger als 'point of interest' (zonder deze punten/locaties te bemonsteren of verdachte materialen te beroeren of verzamelen).

Tijdens het terreinbezoek wordt ook bijkomende informatie bekomen over het type verharding, en/of fundering en mogelijke wijzigingen hierin, aanwezigheid van ophogingen, herinrichtingen, de ligging van leidingen, ...Niet alleen de toestand en het gebruik van de onderzoekslocatie zelf wordt geverifieerd tijdens het terreinbezoek maar ook de toestand en het gebruik van de directe omgeving en de (mogelijke) aanwezigheid van asbestverdachte materialen op deze aangrenzende terreinen.

De informatie bekomen tijdens het terreinbezoek wordt toegevoegd aan het verslag van de voorstudie en aangeduid op een detailplan (plattegrond) van de onderzoekslocatie. Het verslag wordt ook aangevuld met foto's van de onderzoekslocatie, de asbestverdachte punten/locaties en materialen en van de omgeving (aangrenzende terreinen).

5.1.3 VERSLAG VAN DE VOORSTUDIE

In het verslag van de voorstudie moeten volgende gegevens vermeld worden:

- een verwijzing naar deze CMA methode met aanduiding 'voorstudie';
- naam van de uitvoerder van de voorstudie;
- het adres van de onderzoekslocatie en de naam van de eigenaar;
- kadastrale gegevens (i.e. perceelnummer) van de onderzoekslocatie (facultatief);
- de totale oppervlakte van de onderzoekslocatie;
- datum van het terreinbezoek (visuele inspectie van het oppervlak van het terrein);
- het voormalige, huidige en ev. toekomstige bestemmingstype;

- het voormalige, huidige en ev. toekomstige terreingebruik (weg, erf, bedrijfsterrein, parking, etc.);
- de mate van bedekking (verhardingen, bebouwing, ophoging, demping, ...);
- aanwezigheid van nutsleidingen en rioleringen;
- informatie over de ligging, de soort, de toestand, de structuur (gebonden of ongebonden), de samenstelling (korrelgrootte), en ev. de opbouw (dikte) van de aanwezige asbestverdachte verhardings-, en/of funderingslag(en);
- soort van de aangetroffen gerecycleerde granulaten (beton, metselwerk, mengpuin, ...) en/of onbewerkt bouw- en sloopafval;
- de herkomst van het aangetroffen gerecycleerde granulaten, puin en/of bouw- en sloopafval (bijv. onder de vorm van afleverbon, ...);
- het oplijsten van alle voormalige en huidige activiteiten, functies en inrichtingen die de verontreiniging met asbest kunnen veroorzaken - bv. de sloop van een naburig gebouw, het storten van afval, etc.);
- het oplijsten van alle relevante informatie van de omliggende terreinen m.b.t. asbestverdachte activiteiten en/of visuele vaststellingen;
- fotoreportage;
- detailplan van de voorstudie.

De fotoreportage bevat zeker foto's van de onderzoekslocatie, van alle asbestverdachte zones en puntlocaties (point of interest) en van de aangetroffen asbestverdachte materialen. Er wordt ook aangeraden om enkele foto's van de omgeving op te nemen. Op het detailplan dient aangeduid te worden waar en in welke richting de foto's gemaakt werden.

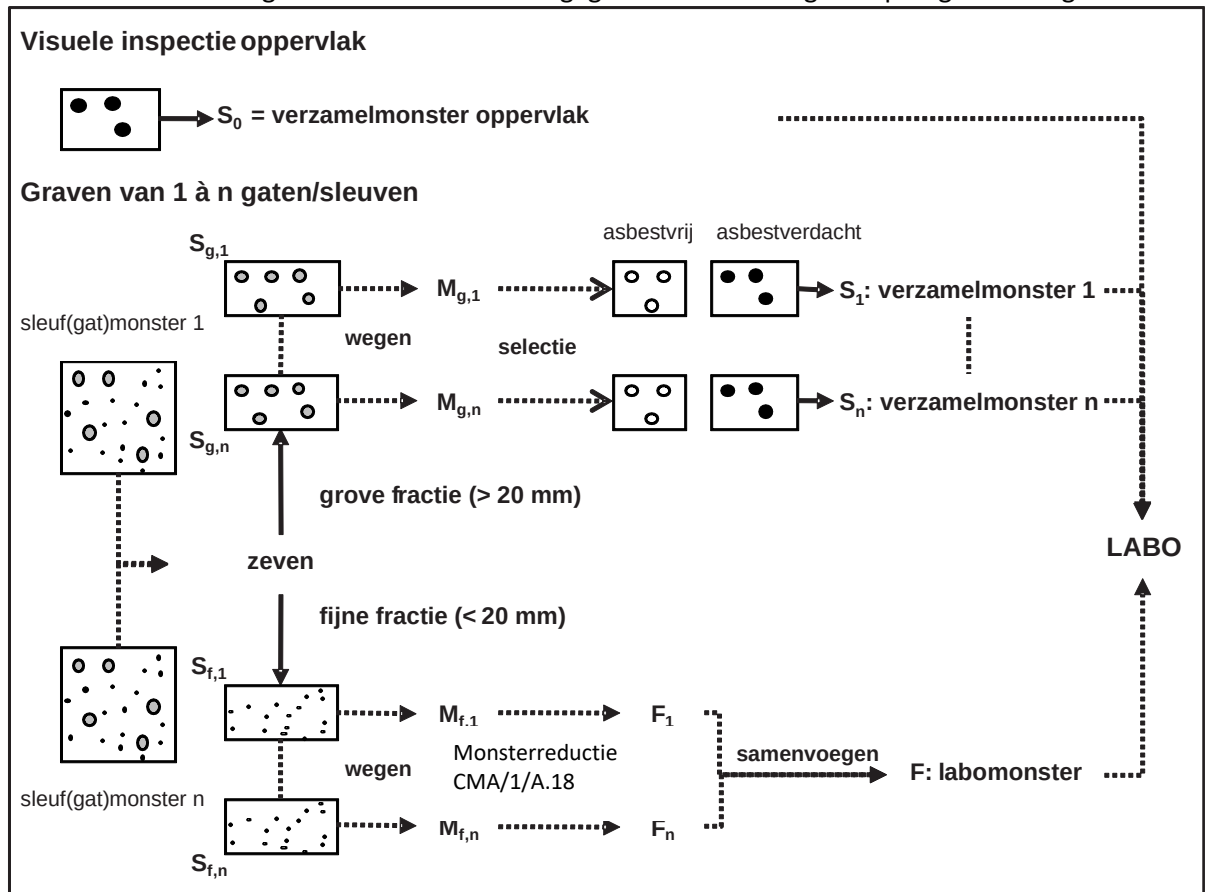
Het detailplan van de voorstudie is een plattegrond waarop alle relevante informatie m.b.t. de aanwezige infrastructuur wordt aangeduid alsook alle asbestverdachte zones en (potentiële) verontreinigende asbestactiviteiten. Het detailplan moet zeker volgende informatie weergeven:

- de grenzen van de onderzoekslocatie (ev. ook het perceelnummer);
- de aanwezige infrastructuur (gebouwen, verhardingen, opslagtanks, leidingen, ...);
- alle relevante voormalige en huidige potentiële belastende asbestactiviteiten;
- het type bedekking (verharding, ophogingen, aanvulling, vegetatie, ...) of fundering en ev. relevante wijzigingen of herinrichtingen (verandering van infrastructuur, ...);
- de asbestverdachte zones, het slingerpatroon en de (punt)locaties waar asbestverdachte materialen werden aangetroffen (i.e. informatie van de GPS-logger eventueel aangevuld met informatie uit het historisch onderzoek);
- locatie en richting waarin de foto's (opgenomen in de fotoreportage) gemaakt zijn;
- een schaallat en een noordpijl.

5.2 BEMONSTERINGSLUIK

5.2.1 PRINCIPE

De visuele inspectie en bemonstering van een deellocatie in het kader van een verkennend onderzoek wordt in Figuur 2 schematisch weergegeven en in de volgende paragrafen toegelicht.



Figuur 2: Schema van de visuele inspectie van het oppervlak en de bemonsteringsstrategie ter hoogte van een asbestverdachte deellocatie tijdens het verkennend onderzoek

5.2.2 VASTLEGGEN VAN DE ASBESTVERDACHTEZONE(S) EN INDELING IN DEELLOCATIES

Op basis van de voorstudie wordt de volledige onderzoekslocatie opgedeeld in asbestverdachte en niet-asbestverdachte zones.

Een **niet-asbestverdachte zone** is een zone waar op basis van historisch onderzoek geen asbest verwacht wordt en er geen asbest of asbestverdachte materialen aanwezig zijn ter hoogte van het oppervlak (visuele inspectie).

Een **asbestverdachte zone** is een zone waar op basis van historisch onderzoek asbest verwacht wordt en/of er asbest of asbestverdachte materialen aanwezig zijn ter hoogte van het oppervlak (visuele inspectie). De asbestverdachte zones worden verder opgedeeld in 'homogene' deellocaties van maximaal 1000 m² op basis van de te verwachten ruimtelijke verdeling met asbest (asbestverontreiniging). Een asbestverdachte homogene deellocatie is een zone waar eenzelfde ruimtelijke verdeling van de asbestverontreiniging verwacht wordt (beperkte variatie in asbestverontreiniging).

De asbestverdachte en niet-asbestverdachte zones en alle asbestverdachte homogene deellocaties worden aangeduid op het detailplan van het verkennend onderzoek.

Het aantal te onderzoeken deellocaties per asbestverdachte zone wordt op basis van de voorstudie vastgelegd.

5.2.3 VISUELE INSPECTIE EN BEMONSTERING VAN HET OPPERVAK VAN EEN DEELLOCATIE

Ter hoogte van een deellocatie gebeurt de bemonstering van het oppervlak door middel van een visuele inspectie van 2 inspectiestroken. Bij de visuele inspectie moeten een aantal randvoorwaarden in acht genomen worden en wordt een inspectie-efficiëntie (%E) bepaald.

De oppervlakte van een deellocatie wordt bepaald door zowel de lengte als de breedte van de deellocatie af te stappen en/of op te meten met een meetlint of meetwiel. De lengte (L_D , in m), de breedte (B_D , in m) en de oppervlakte (O_D) wordt gerapporteerd in het bemonsteringsverslag.

a) Randvoorwaarden visuele inspectie oppervlak

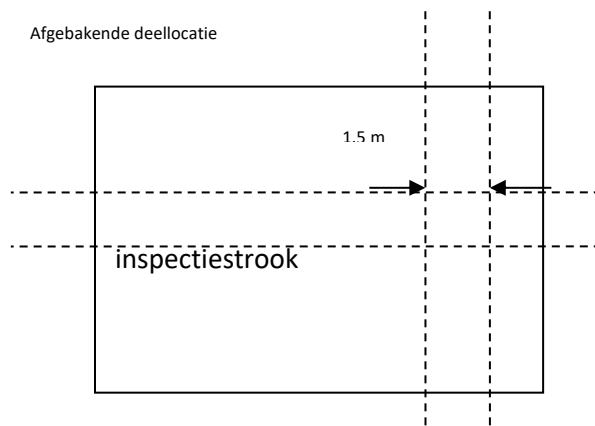
De inspectie en bemonstering van de inspectiestroken wordt bij voorkeur uitgevoerd bij voldoende daglicht en kan niet worden uitgevoerd bij hevige regenval, bij hagel- of sneeuwval, tussen zonsondergang en zonsopkomst, en bij een slechte zichtbaarheid (minder dan 50 meter).

Er dient steeds een visuele inspectie van het oppervlak uitgevoerd te worden, tenzij de voorstudie heeft aangetoond dat de te onderzoeken deellocatie volledig (>90%) afgedekt of verhard is met een niet-asbestverdachte, vormgegeven laag (bijv. asfalt, beton, klinkers, etc.).

Indien meer dan 50 % van het oppervlak van een asbestverdachte deellocatie bedekt is met hinderlijke vegetatie (bv. gras, bladeren, struiken, etc.) en/of hinderlijke objecten die de visuele inspectie verhinderen (bv. opgeslagen goederen, grote stukken afval, etc.), kan de visuele inspectie en bemonstering van het oppervlak niet uitgevoerd worden. In samenspraak met de opdrachtgever en/of andere betrokken partijen dient (een deel van) het oppervlak van deze asbestverdachte deellocatie inspecteerbaar te worden gemaakt door verwijdering van de hinderlijke vegetatie en/of objecten. Hierbij mogen geen asbestverdachte objecten beschadigd worden, zodat geen asbestvezels in de lucht komen. Als er op de deellocatie niet-hechtgebonden asbestverdachte materialen zichtbaar aanwezig zijn, wordt aangeraden om geen vegetatie en/of hinderlijke objecten te verwijderen. In deze gevallen wordt aangeraden om een monster te nemen van de aangetroffen verdachte materialen. Een analyse (lichtmicroscopie) zal dan uitsluitsel geven over de aanwezigheid van asbest en de soort asbest. Het asbestonderzoek van zulke deellocaties kan (tijdelijk) stopgezet worden en nadien hervat worden met de gepaste veiligheidsmaatregelen.

b) Inspectiestroken

De visuele inspectie van het oppervlak wordt uitgevoerd door een deellocatie doelmatig af te zoeken naar de aanwezigheid van asbestverdachte materialen door middel van 2 inspectiestroken van 1,5 m breed, welke in twee richtingen haaks op elkaar worden afgelopen (zie Figuur 3).



Figuur 3: Ligging van de inspectiestroken voor een afgebakende deellocatie

De visuele inspectie wordt geregistreerd met behulp van een GPS-logger en de inspectiestroken worden aangeduid op het detailplan van het verkennend onderzoek.

Facultatief kan het gehalte (concentratie) asbest ter hoogte van het oppervlak berekend worden. Hiervoor wordt de oppervlakte van de inspectiestroken (O_0 , in m^2), de laagdikte (d_0 , in cm) en het geïnspecteerde volume (V_0 , in m) bepaald en doorgegeven aan het analyselaboratorium. De laagdikte (d_0) van het geïnspecteerde oppervlak wordt geschat en uitgedrukt in cm. Voor gerecycleerde granulaten (korrelgrootte doorgaans 0-40 mm) wordt een laagdikte van 2 cm aangehouden, en voor onbewerkt bouw- en sloopafval (korrelgrootte doorgaans 40-100 mm) een laagdikte van 5 cm.

$$O_0 = 1,5 \times (L_D + B_D)$$

$$V_0 = O_0 \times d_0 / 100$$

c) Inspectie-efficiëntie ter hoogte van asbestverdachte deellocaties (%E)

De inspectie-efficiëntie (%E) is sterk afhankelijk van de condities van het oppervlak. Het voorkomen van plassen, sneeuw of ijslagen, de aanwezigheid van een (matig) verdichte verhardingslaag, het voorkomen van vegetatie, de vermenging van asbestverdacht materiaal met grond en het type grond kan de visuele inspectie in zekere mate belemmeren. In kleigrond is de herkenbaarheid van stukjes asbestverdacht materiaal immers kleiner dan in zandgrond omwille van aangehechte gronddeeltjes.

De inspectie-efficiëntie (%E) ligt meestal tussen 50 en 100 %, waarbij volgende richtpercentages worden aangehouden:

Conditie oppervlak asbestverdachte deellocatie	%E
Droog oppervlak, losgestorteverhardingslaag, geen vegetatie en geen vermenging met grond, zand	90 – 100 %
Matig vochtig oppervlak, een matig verdichte verhardingslaag, matige vegetatie (~10 % van O_D) en/of matige vermenging met grond, zand	75 – 90 %
Vochtig terrein (plassen), sterk verdichte verhardingslaag, sterke vegetatie (~10 tot 50 % van O_D) en sterke vermenging met grond, zand of klei	50 – 75 %

De vastgestelde inspectie-efficiëntie (%E) wordt gerapporteerd in het bemonsteringsverslag.

d) Monsterneming van asbestverdachte materialen ter hoogte van het oppervlak

De selectie van asbestverdachte materialen mag enkel uitgevoerd worden door opgeleide personen.

In

Tabel 2 van Bijlage 1 wordt een leidraad gegeven met opsomming van uiterlijke kenmerken van asbestverdachte bouwmaterialen.

Alle asbestverdachte materialen die werden opgeraapt tijdens de visuele inspectie van de inspectiestroken van de deellocatie, worden samengevoegd tot één verzamelmonster (S_0 ; verzamelmonster oppervlak). Het verzamelmonster S_0 wordt op een geschikte wijze verpakt en aangeboden bij het analyselaboratorium.

5.2.4 VISUELE INSPECTIE EN MONSTERVERORBEHANDELING VAN OPGEGRAVEN MATERIAAL UIT GATEN OF SLEUVEN

Per deellocatie worden ook gaten of sleuven gegraven en wordt een visuele inspectie en bemonstering van het opgegraven materiaal (het zogenaamde sleuf(gat)monster) ter plaatse uitgevoerd (zie punt c) en punt d). Indien de monsterveroorbehandling ter plaatse niet kon worden uitgevoerd², kan deze ook in het laboratorium worden uitgevoerd. In dat geval moet het volledige sleuf(gat)monster aan het analyselaboratorium bezorgd worden, en moeten vooraf duidelijke afspraken met het laboratorium gemaakt worden (zie ook 5.2.5). Indien niet het volledige sleuf(gat)monster aan het labo geleverd werd, moet dit bovendien gemotiveerd en gedocumenteerd worden in het monsternamingsverslag.

Het aantal te graven gaten/sleuven en de dimensies van de gaten/sleuven worden per deellocatie vastgelegd.

Alvorens het veldwerk (graven van gaten/sleuven) uit te voeren is het noodzakelijk om over de nodige toelatingen voor de uitvoering van het terreinwerk te beschikken en de nodige signalisatie aan te brengen.

Op basis van de aard van de verhardings- en/of funderingslagen en de toegankelijkheid van het terrein (bv. de aanwezigheid van hinderlijke vegetatie en objecten), wordt beslist welk materieel (graafmachine, schop, ...) en welke persoonlijke beschermingsmiddelen het meest geschikt zijn voor het graven van de gaten of sleuven. Tijdens het veldwerk dienen de nodige maatregelen genomen te worden om de veiligheid van zowel de uitvoerders van het veldwerk, de gebruikers van het terrein en eventueel derden (buren, voorbijgangers, ...) te verzekeren. Alle werkzaamheden dienen te gebeuren in overeenstemming met de welzijns- en veiligheidswetgeving (waaronder ARAB, AREI, CODEX, verkeersreglement).

a) Aantal gaten/sleuven per deellocatie

Op een representatief aantal locaties worden gaten of sleuven gegraven tot onder de asbestverdachte verhardings- en/of funderingslaag. Het aantal te onderzoeken en te graven gaten/sleuven is afhankelijk van de oppervlakte van de deellocatie en wordt gegeven in Tabel 1.

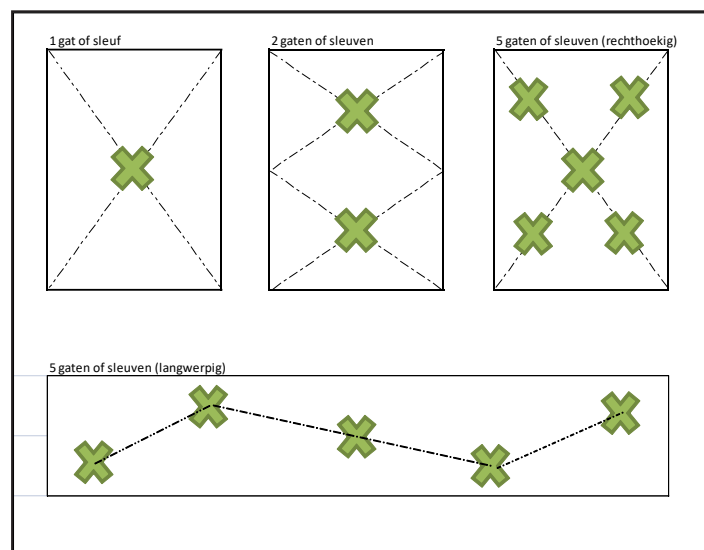
² bijv. zeven ter plaatse niet wenselijk bij voorkomen niet-hechtgebonden asbest

Oppervlakte asbestverdachte deellocatie	# te onderzoeken gaten/sleuven
< 25 m ²	1
26 m ² – 500 m ²	2
501 m ² – 1000 m ²	5

Tabel 1: Aantal te onderzoeken gaten / sleuven per asbestverdachte deellocatie

De gaten/sleuven worden gelijkmatig over de deellocatie verdeeld volgens de patronen weergegeven in Figuur 4.

Indien het oppervlak van de deellocatie verhard is met een niet-asbesthoudende vormgegeven verharding (beton, asfalt, klinker, ...) en/of de asbestverdachte laag voorkomt op een diepte van meer dan 0,5 m, wordt toegestaan dat slechts 1 gat/sleuf wordt gegraven voor de bepaling van het asbestgehalte in de opgegraven asbestverdachte laag om het risico op blootstelling van asbestvezels tijdens de veldwerken beperkt te houden ten opzichte van de situatie voor de bemonstering (i.e. asbestverdachte laag die bedekt is). Dit wordt als afwijking gerapporteerd en gemotiveerd op het verslag.



Figuur 4: Verdelingspatroon gaten/sleuven per deellocatie

b) Dimensies gaten/sleuven

Verontreiniging met asbest kan voorkomen onder de vorm van relatief grote stukken asbestcement, en is bovendien vaak heterogeen verspreid in de partij of perceel. Omdat bij een representatieve monsterneming de monstergrootte in grote mate gerelateerd is aan de korrel- of stukgrootte van het bemonsterde materiaal (i.e. gerecycleerde granulaten, puindelen), moeten, relatief gezien, grote hoeveelheden materiaal per sleuf opgegraven worden. Het graven van relatief grote gaten of sleuven is daarom noodzakelijk voor een representatieve bemonstering.

Een gat moet een minimale oppervlakte hebben van 80 cm x 80 cm en een sleuf een minimale oppervlakte van 200 cm x 30 cm. Qua diepte wordt er steeds gegraven tot net onder de asbestverdachte verhardings- en/of funderingslaag. Dit wil zeggen dat de diepte van een gat of sleuf afhankelijk is van de dikte van verhardingslaag of van de dikte en de ligging van de funderingslaag.

Alle gaten of sleuven moeten ongeveer even groot en diep gegraven worden, zodat de bijdrage van elke gat/sleuf tot het resultaat gelijk blijft. Het door elkaar gebruiken van gaten en sleuven (wat kan

resulteren in verschillende hoeveelheden opgegraven materiaal uit een sleuf of gat), introduceert afwijkingen en moet vermeden worden.

Indien ter hoogte van de te graven gaten/sleuven nutsleidingen gelegen zijn, dient de veldwerker/monsternemer op basis van de liggingplannen en gebruikmakend van metaal- en/of leidingdetectoren (al dan niet met signaal) de effectieve locatie van aanwezige ondergrondse nutsleidingen te bepalen (kabeldetectie).

Indien in de asbestverdachte verhardings-/funderingslaag meerdere lagen kunnen onderscheiden worden met een sterk variërende asbestverontreiniging, wordt een asbestanalyse voor elk van deze lagen uitgevoerd. De lagen worden dus afzonderlijk bemonsterd, waarbij de gaten/sleuven laag per laag uitgegraven worden, en de diktes van de verschillende lagen vermeld worden in het bemonsteringsverslag.

Het graven van gaten of sleuven moet voorzichtig uitgevoerd worden, waarbij stofvorming zo veel mogelijk wordt vermeden. Eventueel wordt het oppervlak waar het gat/sleuf gegraven wordt, voordien bevochtigd. Bij het graven moet er absoluut op gelet worden dat asbestverdachte materialen door het graven niet (verder) degraderen (i.e. breken, verpulveren, ...), waardoor de blootstelling van (vrije) asbestvezels aan de omgeving verhoogd wordt.

Bij het aantreffen van een significante hoeveelheid niet-hechtgebonden of gedegradeerde hechtgebonden (bv. verweerde asbestcement) asbestmateriaal wordt, omwille van veiligheidsredenen, niet verder gegraven. Indien mogelijk wordt een puntmonster van de aangetroffen verdachte materialen genomen. Een analyse (lichtmicroscopie) zal dan uitsluitsel geven over de aanwezigheid van asbest en de soort asbest. Het asbestonderzoek van zulke deellocaties kan (tijdelijk) stopgezet worden.

De X,Y-coördinaten en de diepte(s) van alle gaten/sleuven en/of lagen per gat/sleuf worden opgemeten of geregistreerd via GPS-logger en gerapporteerd. Op het detailplan van het verkennend onderzoek worden alle gaten/sleuven aangeduid. Wanneer geen visuele inspectie van het oppervlak van een deellocatie mogelijk is, wordt de reden gerapporteerd in het bemonsteringsverslag.

c) Monstervoorbehandeling ter plaatse van het sleuf(gat)monster: afscheiding grove en fijne fractie en massabepaling

Bij asbestverdachte lagen die zich niet aan het oppervlak bevinden, maar op een zekere diepte (bijvoorbeeld van 0,25 tot 0,45 m), kan enkel de 0,2 m dikke asbestverdachte laag als sleuf(gat)monster beschouwd worden en dient dus enkel het opgegraven materiaal van de 0,2 m dikke asbestverdachte laag verder in bewerking genomen te worden. In dat geval wordt de asbestverdachte laag duidelijk gescheiden van de andere (puin)lagen op een zeil gelegd.

De afscheiding van grove en fijne fractie van een sleuf(gat)monster uitsluitend uitgevoerd worden via zeven over 20 mm. De volledige hoeveelheid sleufmateriaal dient in principe gezeefd te worden³.

³ Indien (evt. reeds vooraf ingeschat wordt dat) de hoeveelheid sleufmateriaal > 0.5 m³ per sleuf bedraagt, kan hiervan gemotiveerd afgeweken worden, op voorwaarde dat de toegepaste reducetechniek representatief is, en op voorwaarde dat de wijze van monsterreductie van het sleufmateriaal gedocumenteerd en gerapporteerd wordt. Een minimale hoeveelheid van 500 l dient gezeefd te worden.

Indien het opgegraven materiaal per gat/sleuf (het zogenaamde sleuf(gat)monster) niet rechtstreeks op een zeefdek wordt gestort, wordt het tot aan de zeving op een schone ondergrond of stevige folie gelegd zodat er geen vermenging met de ondergrond mogelijk is.

De grove fractie na zeven (zeefrest > 20 mm) wordt vervolgens visueel geïnspecteerd op de aanwezigheid van asbestverdachte delen (§5.2.4d).

De fijne fractie is de zeefdoorval (per gat/sleuf) van de zeefmethode. De fijne fractie wordt in hoeveelheid gereduceerd en samengevoegd met de fijne fracties van eventuele andere gaten/sleuven (§5.2.30).

Tijdens of na de scheiding van de grove en de fijne fractie wordt de massa van de grove fractie ($M_{g,n}$)⁴ en de massa van de fijne fractie ($M_{f,n}$)² bepaald. De massa's (natgewicht) worden bepaald aan de hand van een weeghaak of weegschaal en vermeld in het bemonsteringsverslag.

d) Visuele inspectie van de grove fractie van het sleuf(gat)monster

Tijdens het zeven wordt het materiaal op de zeef (zeefrest >20 mm) visueel geïnspecteerd op de aanwezigheid van asbestverdachte materialen. In

Tabel 2 van Bijlage 1 wordt een leidraad gegeven met opsomming van uiterlijke kenmerken van asbestverdachte bouwmaterialen.

De selectie van asbestverdachte materialen mag enkel uitgevoerd worden door opgeleide personen.

De visuele inspectie van de sleuf(gat)monsters wordt uitgevoerd bij voldoende daglicht en kan niet worden uitgevoerd bij hevige regenval (meer dan 10 mm/uur), bij hagel- of sneeuwval, tussen zonsondergang en zonsopkomst, en bij een slechte zichtbaarheid (minder dan 50 meter).

Indien de scheidingsstap tijdens de visuele inspectie van het sleuf(gat)monster niet ter plaatse kan uitgevoerd worden, moet de volledige hoeveelheid opgegraven materiaal per gat/sleuf naar het laboratorium gebracht worden. Hierbij moeten duidelijke afspraken met het laboratorium gemaakt worden.

Per gat/sleuf vormen de (eventueel gevonden) asbestverdachte materialen uit de grove fractie één verzamelmonster S_n . Er wordt een foto genomen van de geselecteerde materialen in het verzamelmonster. Het verzamelmonster worden verpakt, gelabeld en aan het laboratorium aangeboden ter bepaling van de asbestinhoud. In deze fase kunnen 1 tot 5 verzamelmonsters per deellocatie ($S_1, \dots, S_5$) gegenereerd worden, afhankelijk van de grootte van de onderzochte deellocatie en het aantal gegraven gaten/sleuven.

Alle verzamelmonsters S_n worden in het laboratorium afzonderlijk geanalyseerd.

e) Behandeling van de fijne fractie van het sleuf(gat)monster

De fijne fractie van elk sleuf(gat)monster (zeefdoorval) wordt gereduceerd conform CMA/1/A.18⁵ tot een labomonster F van 10 liter (min. 10 kg veldvochtig materiaal) wordt bekomen. Bij grote

⁴met n wordt het volgnummer van de sleuf bedoeld; 1 tot eventueel 5 (afhankelijk van de grootte van de deellocatie)

⁵ ~~Bij gebruik van een geautomatiseerd zeefdek en/of bij grote hoeveelheden fijne fractie (> 500 l per sleuf), kan hiervan gemotiveerd afgeweken worden, op voorwaarde dat de toegepaste reduceertechniek representatief is (bijv. gebaseerd op technieken in CMA/1/A.15 en op de principes in CMA/1/A.14), en op voorwaarde dat de monsterreductie gedocumenteerd en gerapporteerd wordt.~~

hoeveelheden fijne fractie ($> 250 \mu\text{m}$) mag een alternatieve reduceertechniek toegepast worden op voorwaarde dat de monsterreductie representatief is - d.w.z. gebaseerd op technieken in CMA/1/A.15 en op de principes in CMA/1/A.14 - en op voorwaarde dat de toegepaste monsterreductie gerapporteerd wordt. In het geval dat er 3 of 5 gaten/sleuven werden gegraven, betekent dit dat de fijne fractie van elk sleuf(gat)monster gereduceerd wordt tot een hoeveelheid van respectievelijk 3 en 2 liter zodat een gezamenlijk labomonster F van 10 liter (min. 10 kg veldvochtig materiaal).

De gereduceerde fijne fracties uit elk gat/sleuf(F_n) worden vervolgens samengevoegd in één recipiënt en vormen samen het labomonster (F) van 10 liter. Het ter plaatse homogeniseren van het labomonster is niet nodig. Het niet gehomogeniseerde labomonster wordt veilig (luchtdicht, scheurbestendig) verpakt in een gelabelde emmer aan het laboratorium overgemaakt. Gekoeld transport m.b.t. de analyse van asbest is niet noodzakelijk.

In het laboratorium zal het labomonster gehomogeniseerd worden alvorens het asbestgehalte bepaald wordt.

5.2.5 BEMONSTERINGSVERSLAG EN OVERDRACHT VAN MONSTERS EN GEGEVENS AAN HET LABO

Tijdens de visuele inspectie en bemonstering van de deellocaties dienen een aantal gegevens geregistreerd te worden voor de berekening van het asbestgehalte in de verschillende monsters. Deze gegevens worden opgenomen in het bemonsteringsverslag 'verkenkend onderzoek' en aangevuld met een detailplan van de bemonsteringsstrategie en een overzicht van de uit te voeren analyses (i.e. de analyseaanvraag). Foto's kunnen facultatief toegevoegd worden.

Het bemonsteringsverslag, het detailplan, de analyseopdracht en de monsters worden gelijktijdig aan het laboratorium overgemaakt.

De nummering van alle monsters moet eenduidig zijn, zodat achteraf geen misverstanden kunnen ontstaan m.b.t. de herkomst (deellocatie/ruimtelijke eenheid) en/of onderling verband (F , S_0 , S_n) van de monsters binnen de deellocatie/ruimtelijke eenheid. Het monsterbeheersysteem moet toelaten om iedere informatie met betrekking tot een individueel monster éénduidig te traceren. De gegevens die noodzakelijk zijn voor de identificatie (labeling) van de monsters zijn o.a. de projectcode en/of een verwijzing naar de onderzoekslocatie, de analysecode, het monsternummer, ... Elk monster moet ook voorzien zijn van een waarschuwingsticker i.v.m. asbest (asbesthoudend of asbestverdacht).

Naast de te rapporteren gegevens in CMA/6/E, dienen in het bemonsteringsverslag 'verkenkend onderzoek' dienen **per deellocatie** verder nog volgende gegevens vermeld te worden:

- perceelsidentificatie (perceelnummer facultatief).
- datum van het uitgevoerde veldwerk en de bemonstering;
- lengte (L_D), breedte (B_D) en oppervlakte (O_D) van de deellocatie;
- reden waarom geen visuele inspectie van het oppervlak werd uitgevoerd ($> 90\%$ verhard of aanwezigheid van niet-hechtgebonden asbest);
- volume V_0 (i.e. geïnspecteerde volume tijdens de visuele inspectie van het oppervlak);
- de onderzoeksomstandigheden/condities van het oppervlak tijdens de monsterneming (inspectie-efficiëntie %E);
- de dikte(s) van de asbestverdachte la(a)g(en) en indien ze niet aan het oppervlak voorkomen eveneens de diepte waarop ze voorkomen;
- het aantal gaten/sleuven per deellocatie, hun nummering, hun X- en Y-coördinaten (in Lambert 1972; ev. via GPS-logger) alsook de diepte van de gaten/sleuven;

- de totale massa (M_{sx}), de massa van de grove fractie ($M_{g,n}$)⁶ en de massa van de fijne fractie ($M_{f,n}$)⁶ en dit voor elk sleuf(gat)monster (natgewicht).
- eventuele afwijkingen van deze procedure

Alle uitgevoerde stappen in de monstervoorbehandeling en visuele inspectie moeten tevens gerapporteerd worden (zelfs indien deze op een andere locatie, bijv. door asbestlaboratorium of andere erkende monsternemingsinstantie). Volgende gegevens moeten minimaal gerapporteerd worden m.b.t. de monstervoorbehandeling:

- erkende instantie die de monstervoorbehandeling uitvoert (erkenning MA.7.2 of A.7)
- datum ontvangst van het (veld)monster
- datum uitvoering monstervoorbehandeling
- "Resultaten" van de voorbehandeling
 - gewicht(en) M_f , M_g en/of M_t
 - aantal/hoeveelheid labomonster(s) F_n (bijv. 1 x 10 liter emmer) of sleuf(gat)monster(s)
 - aantal/hoeveelheid verzamelmonster S , incl. foto van materialen in verzamelmonster.

De analyseaanvraag geeft een overzicht van alle uit te voeren analyses en bestaat m.a.w. uit een lijst met alle monsternummers van de te analyseren verzamelmonsters (oppervlak en gat/sleuf) en alle monsternummers van de te analyseren labomonsters.

Een aantal monsternamegegevens moeten worden overgedragen aan het laboratorium voor de berekening van het asbestgehalte door het laboratorium, zoals het natgewicht van de grove fractie (M_g) en van de fijne fractie (M_f). Indien géén monstervoorbehandeling ter plaatse kon worden uitgevoerd, wordt het totaalgewicht van het overgedragen monster (M_t) geregistreerd, en wordt expliciet aan het labo aangegeven op welke gewichtsbasis (veld- of labobepaald) de berekeningen moeten worden uitgevoerd (indien o.b.v. sleufmonster wordt het veldgewicht overgedragen; indien o.b.v. labomonster is het niet noodzakelijk om het veldgewicht van het labomonster over te dragen). Het volume V_0 van het geïnspecteerde oppervlak of de oppervlakte (O_0) en de laagdikte d_0 van het geïnspecteerde oppervlak en de aard van de geïnspecteerde laag (gerecycleerde granulaten, verdicht/niet-verdicht onbewerkt puin) met een geschatte dichtheid n_s en de vastgestelde inspectie-efficiëntie %E, moeten worden overgedragen indien het asbestgehalte ter hoogte van het oppervlakte/maaiveld moet bepaald worden.

Op het detailplan van de bemonsteringsstrategie van het verkennend onderzoek wordt het uitgevoerde veldwerk (i.e. de visuele inspectie en de uitgevoerde boringen/gaten/sleuven) aangeduid. Alle stappen van de bemonsteringsstrategie worden op het plan aangeduid, zijnde:

- de asbestverdachte en niet-asbestverdachte zones;
- de onderzochte deellocatie(s) van 1000 m², 500 m² en/of 25 m²;
- de inspectiestroken (ev. geregistreerd via GPS-logger);
- de gaten/sleuven van het verkennend onderzoek (nummering; ev. geregistreerd via GPS-logger);
- en ev. de relevante informatie m.b.t. het voorkomen van asbest (bv. puntlocaties van asbestverdachte materialen) en relevante inspectieresultaten

⁶met n wordt het volgnummer van de sleuf bedoeld; 1 tot eventueel 5 (afhankelijk van de grootte van de deellocatie)

5.3 ASBESTANALYSE

In het laboratorium worden het labomonster F en, indien beschikbaar, de verzamelmonsters S_0 en S_{1-n} , genomen volgens bovenstaande bemonsteringsstrategie (§ 0), verder behandeld en geanalyseerd conform CMA/2/II/C.3.

De massa en het gehalte van asbest ter hoogte van het oppervlak (S_0)(in massa-eenheden of in mg/kg ds) wordt afzonderlijk berekend per deellocatie en gerapporteerd, inclusief de inspectie-efficiëntie.

Het asbestgehalte per deellocatie (in mg/kg ds) wordt door het labo berekend op basis van de gegraven gaten/sleuven (S_n en F)

Deze asbestgehalten worden nadien door het laboratorium gebundeld (analyseverslag) en overgemaakt aan de opdrachtgever.

5.4 EVALUATIE ASBESTVERONTREINIGING

De door het laboratorium berekende en overgemaakte asbestgehalten worden door de opdrachtgever getoetst aan de waarde voor asbestvezels van 100 mg/kg ds. Op het detailplan van de bemonsteringsstrategie van het verkennend onderzoek wordt voor de onderzochte deellocaties aangeduid of het asbestgehalte de norm voor asbestvezels al dan niet overschrijdt. Indien gekend worden ook de contouren van de asbestverontreiniging en/of de informatie over de ruimtelijke verdeling van asbest over de deellocatie op dit plan aangeduid.

Op basis van de voorstudie, de bemonstering en de toetsing uitgewerkt in het kader van het verkennend onderzoek wordt duidelijk of er een asbestverontreiniging aanwezig is ter hoogte van een onderzochte deellocatie en kan de hoeveelheid asbest voor elke onderzochte deellocatie (ruw) geschat worden. Ook de plaats van voorkomen (verticaal en horizontaal) van de asbestverontreiniging ter hoogte van de onderzochte deellocatie(s) is bij benadering gekend.

Op basis van de bekomen informatie voor een deellocatie (i.e. het asbestgehalte en informatie over de ruimtelijke verdeling van asbest) kan beslist worden of een nader onderzoek van deze deellocatie al dan niet nodig/nuttig is (zie § 5.4.1).

Wanneer niet alle deellocaties van een asbestverdachte zone onderzocht werden, kan op basis van de informatie van de al onderzochte deellocaties beslist worden om het verkennend onderzoek uit te breiden naar andere deellocaties (zie § 5.4.2).

5.4.1 NOODZAAK TOT NADER ONDERZOEK VAN EEN DEELLOCATIE

Een deellocatie dient niet nader onderzocht te worden indien het asbestgehalte ter hoogte van de deellocatie kleiner is dan 0,1 keer de norm voor asbestvezels (i.e. 10 mg/kg ds).

Indien het asbestgehalte ter hoogte van een deellocatie groter is dan 2 keer de norm voor asbestvezels (i.e. 200 mg/kg ds) en de asbestverontreiniging homogeen verdeeld is over de deellocatie (zoals verondersteld op basis van de voorstudie), dient de deellocatie niet nader onderzocht te worden. In zulke gevallen dient de asbestverontreiniging wel geregistreerd te worden.

Een nader onderzoek van een deellocatie is nodig indien het asbestgehalte groter is dan 0,1 keer de norm en er nog onzekerheid is over de ruimtelijke verdeling van asbest ter hoogte van de deellocatie. Door voor elk sleuf(gat)monster het asbestgehalte in de grove fractie te bepalen, wordt bijkomende

informatie bekomen over de ruimtelijke verdeling van asbest. Mogelijk wordt op basis van deze informatie duidelijk dat de asbestverontreiniging ter hoogte van de deellocatie niet 'homogeen' verdeeld is, zoals in eerste instantie (op basis van de voorstudie) verondersteld werd. Omdat deze vaststelling een over- of onderschatting van de omvang van de asbestverontreiniging tot gevolg kan hebben en/of een impact kan hebben op het te saneren volume, worden zulke deellocaties verder onderzocht in het nader onderzoek.

Om dezelfde reden is ook een nader onderzoek van een deellocatie nodig indien het asbestgehalte tussen 0,1 en 2 keer de norm ligt en er nog onzekerheid is over de horizontale en/of verticale afperking van de asbestverontreiniging.

5.4.2 NOODZAAK TOT TOEPASSEN VAN HET VERKENNEND ONDERZOEK OP ANDERE DEELLOCATIES

Wanneer niet alle deellocaties van een asbestverdachte zone onderzocht werden, kan op basis van de informatie van de al onderzochte deellocaties beslist worden om bijkomend nog een aantal deellocaties te onderzoeken om bijvoorbeeld de contouren van de asbestverontreiniging beter te kunnen bepalen, de ruimtelijke verspreiding van asbest beter te kennen, een betere risicoanalyse te kunnen uitvoeren en/of om het te saneren volume beter te kunnen bepalen.

De bijkomend te onderzoeken deellocaties worden steeds onderzocht volgens het verkennend onderzoek. Op basis van de evaluatie van de asbestverontreiniging zal ook voor deze onderzochte deellocaties beslist worden of een nader onderzoek nodig/nuttig is.

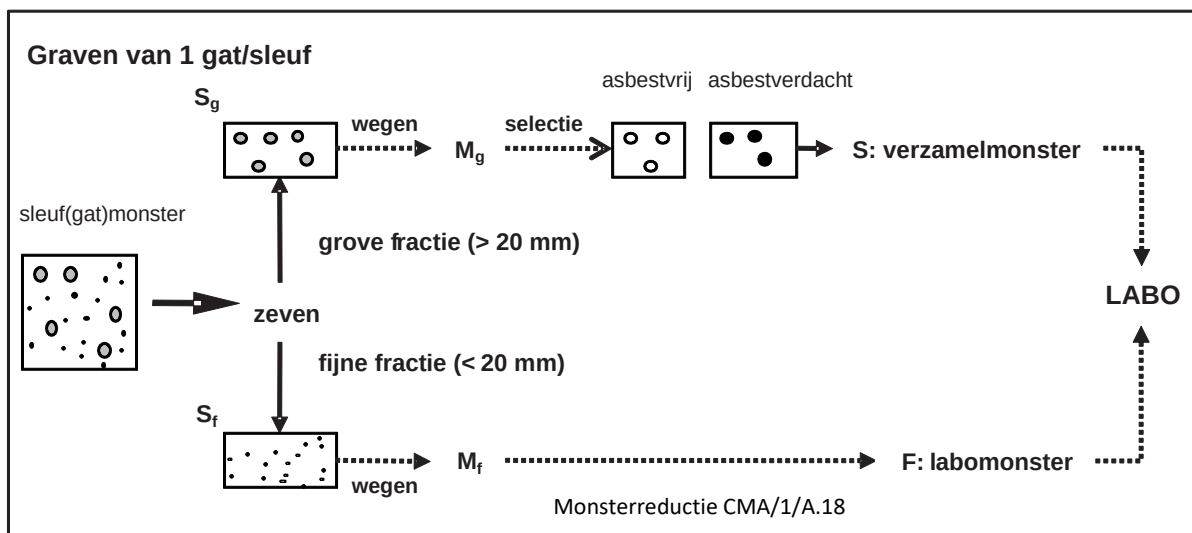
6 NADER ONDERZOEK

In het nader onderzoek wordt aangegeven op welke wijze deellocaties, waarvoor de informatie over de ruimtelijke verdeling van asbest, bekomen tijdens het verkennend onderzoek, onvoldoende betrouwbaar is (bv. sterk variërende asbestgehalten tussen de verschillende gaten/sleuven van een deellocatie), verder onderzocht worden. Een nader te onderzoeken deellocatie wordt hierbij opgesplitst in kleinere ruimtelijke eenheden. Ook hiaten met betrekking tot de horizontale en verticale afperking van de asbestverontreiniging ter hoogte van een deellocatie worden in het nader onderzoek opgevangen. Het doel van het nader onderzoek is om op basis van de bijkomende bemonsteringen en asbestanalyses de ernst en omvang van de asbestverontreiniging ter hoogte van een deellocatie beter in te schatten.

6.1 BEMONSTERINGSSTRATEGIE

6.1.1 PRINCIPE

De visuele inspectie en bemonstering van een deellocatie in het kader van een nader onderzoek wordt in Figuur 5 schematisch weergegeven, en in de volgende paragrafen toegelicht.



Figuur 5: Schema van de bemonsteringsstrategie ter hoogte van een asbestverdachte ruimtelijke eenheid tijdens het nader onderzoek

6.1.2 ONDERZOEKSINSPANNING

De onderzoeksinspanning wordt bepaald in functie van de doelstelling van het bijkomend onderzoek.

Indien enkel de omvang (horizontale en verticale afperking) van de asbestverontreiniging te hoogte van de deellocatie verder in kaart gebracht dient te worden en er geen extra informatie nodig is over het exacte asbestgehalte van de asbestverdachte laag, kan beslist worden om de asbestverontreiniging horizontaal en verticaal af te perken aan de hand van geïsoleerde gaten/sleuven. Op basis van het verkennend onderzoek van de deellocatie(s) is de dikte van de asbestverdachte laag en de diepte waarop ze voorkomt al bij benadering gekend. Tijdens de visuele inspectie van de geïsoleerde gaten/sleuven wordt steeds nagegaan of de asbestverdachte laag nog wordt aangetroffen en wordt de diepte en het diepte-interval waarover de asbestverdachte laag voorkomt geregistreerd. Het aantal gaten/sleuven nodig voor de horizontale afperking wordt geregistreerd en toegevoegd aan het bemonsteringsverslag van het nader onderzoek alsook de dieptes en diepte-intervallen waarover de asbestverdachte laag voorkomt. Ook de visuele inspectie van de gaten/sleuven wordt toegevoegd.

Indien nog extra informatie nodig is over het asbestgehalte van de asbestverdachte laag, kan de deellocatie ingedeeld te worden in ruimtelijke eenheden (§ 0) en dient ter hoogte van elke geselecteerde ruimtelijke eenheid één gat/sleuf gegraven te worden. De visuele inspectie en bemonstering van het opgegraven materiaal van het sleuf(gat)monster gebeurt volgens § 6.1.4.

6.1.3 INDELING IN RUIMTELIJKE EENHEDEN

In het nader onderzoek wordt een deellocatie, waarvoor de informatie over de ruimtelijke verdeling van asbest onvoldoende betrouwbaar is, verder onderzocht door deze verder in te delen in kleinere ruimtelijke eenheden.

De oppervlakte van een dergelijke ruimtelijke eenheid is steeds een veelvoud van 50 m² en is maximaal 200 m². De oppervlakte wordt bepaald in functie van de 'te verwachten' omvang en de 'te verwachten' ruimtelijke verdeling van asbest over de deellocatie.

Indien de opdrachtgever van oordeel is dat op basis van het verkennend onderzoek te weinig informatie beschikbaar is voor een goede indeling van de deellocatie in ruimtelijke eenheden, kunnen over de volledige lengte en breedte van de deellocatie lange sleuven gegraven worden die ter plaatse visueel geïnspecteerd worden. Het graven van zulke sleuven is niet mogelijk/toegestaan indien de deellocatie niet goed toegankelijk is, de deellocatie grotendeels verhard is met een niet-asbesthoudende vormgegeven verharding (beton, asfalt, klinker, ...) en/of door het veldwerk bijkomende blootstelling van asbest wordt veroorzaakt. Op basis van de visuele inspectie van het opgegraven materiaal van de 2 lange sleuven wordt een beter beeld verkregen van de ruimtelijke verdeling van asbest ter hoogte van de deellocatie en kan de indeling in kleinere ruimtelijke eenheden van 50 m² tot maximaal 200 m² vastgelegd worden.

Na indeling in ruimtelijke eenheden wordt beslist welke verder onderzocht worden om een beter beeld te krijgen van de ruimtelijke verdeling van asbest en de horizontale/verticale afperking ter hoogte van de onderzochte deellocatie.

Alle nader te onderzoeken ruimtelijke eenheden en eventueel de 2 lange sleuven worden aangeduid op het detailplan van het nader onderzoek.

6.1.4 VISUELE INSPECTIE EN MONSTERNEMING VAN OPGEGRAVEN MATERIAAL UIT GATEN/SLEUVEN

Indien ter hoogte van een te onderzoeken ruimtelijke eenheid één gat/sleuf gegraven dient te worden, dient ook een visuele inspectie en bemonstering van het opgegraven materiaal (het zogenaamde sleuf(gat)monster) uitgevoerd te worden. De gat/sleufdimensies worden per ruimtelijke eenheid vastgelegd.

Alvorens het veldwerk (graven van gaten/sleuven) uit te voeren is het noodzakelijk om over de nodige toelatingen voor de uitvoering van het terreinwerk te beschikken en de nodige signalisatie aan te brengen.

Op basis van de aanwezigheid van verhardings- en/of funderingslagen en de toegankelijkheid van het terrein (bv. de aanwezigheid van hinderlijke vegetatie en objecten) wordt beslist welk materieel (graafmachine, machinale (hand)boor, schop, ...) en welke persoonlijke beschermingsmiddelen het meest geschikt zijn voor het graven van de gaten of sleuven. Tijdens het veldwerk dienen de nodige maatregelen genomen te worden om de veiligheid van zowel de uitvoerders van het veldwerk, de gebruikers van het terrein en eventueel derden (buren, voorbijgangers, ...) te verzekeren. Alle werkzaamheden dienen te gebeuren in overeenstemming met de welzijns- en veiligheidswetgeving (waaronder ARAB, AREI, CODEX, verkeersreglement).

a) Eén gat/sleuf per ruimtelijke eenheid

Per nader te onderzoeken ruimtelijke eenheid wordt één gat of sleuf gegraven (80 cm x 80 cm of 200 cm x 30 cm) of wordt een representatief deel van de lange sleuf (i.e. minstens 200 cm) geselecteerd voor verder onderzoek (i.e. visuele inspectie en bemonstering van het sleuf(gat)monster).

b) Dimensie gat/sleuf en visuele inspectie en bemonstering sleuf(gat)monster

Het graven van de gaten/sleuven, de dimensies van de gaten/sleuven en de visuele inspectie en bemonstering van het opgegraven materiaal is gelijkaardig aan de werkwijze beschreven in punten b), c), d) en e) van § 5.2.4. Per ruimtelijke eenheid worden op deze wijze (maximaal) 2 monsters

bekomen: één (mogelijk) verzamelmonster (S) met asbestverdachte materialen uit de grove fractie van het(de) gat/sleuf, en één labomonster (F).

Indien de monstervoorbehandeling ter plaatse niet kon worden uitgevoerd⁷, kan deze ook in het laboratorium worden uitgevoerd. In dat geval moet het volledige sleuf(gat)monster aan het analyselaboratorium bezorgd worden, en moeten vooraf duidelijke afspraken met het laboratorium gemaakt worden (zie ook 6.1.5). Indien niet het volledige sleuf(gat)monster aan het labo geleverd werd, moet dit bovendien gemotiveerd en gedocumenteerd worden in het monsternameverslag.

De monsters worden veilig (luchtdicht, scheurbestendig) verpakt, gelabeld en samen met het bemonsteringsverslag aan het laboratorium aangeboden.

Gekoeld transport m.b.t. de analyse van asbest is niet noodzakelijk.

6.1.5 BEMONSTERINGSVERSLAG EN OVERDRACHT VAN MONSTERS EN GEGEVENS AAN HET LABO

Het bemonsteringsverslag van het nader onderzoek wordt aangevuld met een detailplan van de bemonsteringsstrategie en een overzicht van de uit te voeren analyses (i.e. de analyseaanvraag). Foto's kunnen facultatief toegevoegd worden.

Tijdens de visuele inspectie en bemonstering van het sleuf(gat)monster (ter hoogte van een nader te onderzoeken ruimtelijke eenheid) dienen een aantal gegevens geregistreerd te worden voor de berekening van het asbestgehalte in de verschillende monsters. Deze gegevens worden opgenomen in het bemonsteringsverslag 'nader onderzoek' en aangevuld met een detailplan van de bemonsteringsstrategie en een overzicht van de uit te voeren analyses (i.e. de analyseaanvraag). Foto's kunnen facultatief toegevoegd worden.

Het bemonsteringsverslag, het detailplan, de analyseopdracht en de monsters worden gelijktijdig aan het laboratorium overgemaakt.

De nummering van alle monsters moet eenduidig zijn, zodat achteraf geen misverstanden kunnen ontstaan m.b.t. de herkomst van de monsters. Het monsterbeheersysteem van het laboratorium moet immers toelaten om achteraf iedere informatie met betrekking tot een individueel monster éénduidig te traceren. De gegevens die noodzakelijk zijn voor de identificatie van de monsters zijn o.a. de projectcode en/of een verwijzing naar de onderzoekslocatie, de analysecode, het monsternummer, , ... Elk monster moet ook voorzien zijn van een waarschuwingssticker i.v.m. asbest (asbesthoudend of asbestverdacht).

Naast de te rapporteren gegevens in CMA/6/E, dienen in het bemonsteringsverslag 'nader onderzoek' nog volgende gegevens vermeld te worden:

- perceelsidentificatie (perceelnummer facultatief);
- datum van het uitgevoerde veldwerk en de bemonsteringen;
- het aantal ruimtelijke eenheden, de nummering van de gaten/sleuven, hun X- en Y-coördinaten (in Lambert 1972; ev. via GPS-logger) alsook de diepte van de gaten/sleuven;
- de dikte(s) van de asbestverdachte (bemonsterde) la(a)g(en) en indien ze niet aan het oppervlak voorkomen eveneens de diepte waarop ze voorkomen;
- de massa van de grove fractie (M_g) en van de fijne fractie (M_f), of de totale massa (M_t)⁸, van het sleuf(gat)monster (natgewicht).

⁷ bijv. zeven ter plaatse niet wenselijk bij voorkomen niet-hechtgebonden asbest

⁸ Indien de monstervoorbehandeling niet ter plaatse werd uitgevoerd

- eventuele afwijkingen van deze procedure

Alle uitgevoerde stappen in de monstervoorbehandeling ter plaatse en visuele inspectie moeten tevens gerapporteerd worden (zelfs indien deze op een andere locatie, bijv. door asbestlaboratorium of andere erkende monsternemingsinstantie). Volgende gegevens moeten minimaal gerapporteerd worden m.b.t. de monstervoorbehandeling:

- Erkende instantie die de monstervoorbehandeling uitvoert (erkenning MA.7.2 of A.7)
- Datum monsternamen of ontvangst van het sleuf(gat)monster
- Datum uitvoering monstervoorbehandeling
- “Resultaten” van de voorbehandeling
 - gewicht(en) M_f , M_g en/of M_t
 - aantal/hoeveelheid labomonster F (bijv. 1 x 10 liter emmer) of sleuf(gat)monster
 - aantal/hoeveelheid verzamelmonster S, incl. foto van materialen in verzamelmonster.

De analyseaanvraag geeft een overzicht van alle uit te voeren analyses en bestaat m.a.w. uit een lijst met alle monsternummers van de te analyseren gat/sleuf verzamelmonsters en alle monsternummers van de te analyseren labomonsters.

Een aantal monsternamengegevens moeten worden overgedragen aan het laboratorium voor de berekening van het asbestgehalte door het laboratorium, zoals het natgewicht van de grove fractie (M_g) en van de fijne fractie (M_f). Indien géén monstervoorbehandeling ter plaatse kon worden uitgevoerd, wordt het totaalgewicht van het overgedragen monster (M_t) geregistreerd, en wordt expliciet aan het labo aangegeven op welke gewichtsbasis (veld- of labobepaald) de berekeningen moeten worden uitgevoerd (indien o.b.v. sleufmonster wordt het veldgewicht overgedragen; indien o.b.v. labomonster is het niet noodzakelijk om het veldgewicht van het labomonster over te dragen).

Op het detailplan van de bemonsteringsstrategie van het nader onderzoek wordt het uitgevoerde veldwerk (i.e. de visuele inspectie en de uitgevoerde gaten/sleuven) aangeduid. Alle stappen van de bemonsteringsstrategie worden op het plan aangeduid, zijnde:

- de asbestverdachte en niet-asbestverdachte zones;
- de onderzochte deellocatie(s) van 1000 m², 500 m² en/of 25 m²;
- de kleinere ruimtelijke eenheden van 50 m² tot 200 m²;
- de ligging van de lange sleuven (facultatief);
- de gaten/sleuven van het verkennend onderzoek;
- de gaten/sleuven van het nader onderzoek;
- en ev. de relevante informatie m.b.t. het voorkomen van asbest (bv. puntlocaties van asbestverdachte materialen) en relevante inspectieresultaten.

6.2 ASBESTANALYSE

In het laboratorium worden het labomonster F en, indien beschikbaar, het verzamelmonster S, genomen volgens bovenstaande bemonsteringsstrategie (§6.1), verder behandeld, geanalyseerd en wordt het asbestgehalte berekend per deellocatie/ruimtelijke eenheid(in mg/kg ds) conform CMA/2/II/C.3.

6.3 EVALUATIE ASBESTVERONTREINIGING

De door het laboratorium berekende en overgemaakte asbestgehalten worden door de opdrachtgever getoetst aan de waarde voor asbestvezels van 100 mg/kg ds. Op het detailplan van de bemonsteringsstrategie van het nader onderzoek wordt voor de onderzochte ruimtelijke

eenheden aangeduid of het asbestgehalte de norm voor asbestvezels al dan niet overschrijdt. Indien gekend worden ook de contouren van de asbestverontreiniging en/of de informatie over de ruimtelijke verdeling van asbest over de deellocatie op dit plan aangeduid.

Op basis van de informatie uit het verkennend onderzoek en de extra informatie bekomen tijdens het nader onderzoek kan de plaats van voorkomen van de asbestverontreiniging alsook de ruimtelijke verdeling van asbest over de onderzochte deellocatie(s) en ruimtelijke eenheden beter geschat worden.

7 AFRONDEN VAN HET VELDONDERZOEK

Zowel tijdens als na de veldwerken moet voldoende aandacht worden besteed aan de staat van het terrein. De afwerking moet op een dusdanige manier gebeuren dat deze geen hinder vormt voor de activiteiten op het terrein. Steeds wordt het terrein in ordelijke staat achtergelaten.

Nadat een gat/sleuf visueel geïnspecteerd en bemonsterd is, wordt deze terug in haar oorspronkelijke staat gebracht door het opgegraven materiaal zo veel mogelijk in de oorspronkelijke volgorde terug in de sleuf/gat te brengen. Ook de toestand van het oppervlak dient teruggebracht te worden tot de oorspronkelijke toestand (i.e. voldoende verdichten en eventueel het herstellen van de aanwezige verharding).

Spoel onmiddellijk ter plaatse de gebruikte materialen (inclusief laarzen, handschoenen, (laad)schop, schep, zeil) af met water ter voorkoming van verspreiding van asbestvezels na opdrogen.

Voer wegwerpmateriaal (handschoenen, overal, doekjes,...) en ander afval dat mogelijk asbest bevat, af in een gesloten plastic zak voorzien van een waarschuwingssticker "asbesthoudend/asbestverdacht afval".

8 REFERENTIES

- CMA/2/II/C.3 Anorganische analysemethoden – Vaste stoffen – Bepaling van vezels - Analyse van asbest in funderings- en verhardingslagen
- CMA/2/II/C.2 Anorganische analysemethoden – Vaste stoffen – Bepaling van vezels - Asbest in gerecycleerde granulaten en bodem
- CMA/6/E, Voorwaarden voor rapportering van monsternamingsgegevens en analyseresultaten door een erkend laboratorium
- MHHS 77: 1999 : Asbestos in Bulk Materials - Sampling and Identification by Polarised Light Microscopy (PLM).
- CMA/1/A.14 Monsterneming – Afvalstoffen/secundaire grondstoffen – Algemene richtlijnen monsterneming
- CMA/1/A.18 Monsterneming – Afvalstoffen/secundaire grondstoffen – Monstervoorbehandeling ter plaatse
- OBO asbest
- BBO asbest
- ISO 22262-2, Air Quality – Bulk Materials – Part 2: Quantitative determination of asbestos by gravimetric and microscopical methods
- Communicatie Eternit
- www.asbestkaart.nl

BIJLAGE A

Tabel 2 : Overzicht asbesthoudende materialen met beschrijving van uiterlijke kenmerken als hulpmiddel bij de selectie van asbestverdachte materialen, en richtwaarden voor de massapercentages aan asbest in het materiaal

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestcement, golfplaat	Grijze of zwarte golfplaat (soms ook rood) in diverse diktes, vaak aan één kant een wafelstructuur en soms aan één kant een geëmailleerde of gespoten coating	<ul style="list-style-type: none"> dakbedekking industriële gevelpanelen 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 - 15 % chrysotiel Soms 2 % - 5 % crocidoliet (voor de iets dikkere plaat) toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent <p><i>Opmerking: golfplaten met een veiligheidsstrip zijn steeds asbestvrij.</i></p>
Asbestcement, vlakke plaat	Grijze vlakke plaat in diverse diktes voor binnen- en buitentoeepassingen, vaak aan één kant een wafelstructuur en soms aan één kant een geëmailleerde of gespoten coating, met steenslag (bijv. granitex, gevantex), metalen platen aan één of 2 zijden (bijv. glasal).	<ul style="list-style-type: none"> onderdakplaten (bijv. menuiserite) scheidingsmuren, wandpanelen traphallen keukens als steun voor bekabeling dakbedekking gecoate gevelpanelen en -raampanelen (als onderdeel van) balustrades 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 -15 % chrysotiel, soms tot 50% (bijv. ferobestos), afhankelijk van product/producent Bij dikke platen soms 2 - 5 % crocidoliet toegevoegd aan het chrysotiel Brandwerende platen altijd meer dan 10-15% (afhankelijk van product/producent) Soms 10% amosiet, afhankelijk van product/producent (bijv. durasteel)
	Dunne vlakke plaat in klein formaat, 3 mm - 6 mm dik, aan één zijde gecoat	<ul style="list-style-type: none"> leien (dakbedekking) dakshingles (dakbedekking, gevelbekleding) 	10 - 15 % chrysotiel
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestcement met cellulosevezels (asbestboard)	Geelbruine, dunne plaat, 3 mm – 6 mm dik, lijkt op hardboard		meestal 10 % – 15 % chrysotiel Soms met spoor (0,1 % - 2 %) crocidoliet, afhankelijk van product/ producent
Asbestcement Cementleiding, pijp	Dikke grijze plaat, rond, 50 – 60 mm dik (soms ook tot 300 mm dik). Ook vierkante leidingen, 50 - 600 mm dik Vaak binnen met wafelstructuur en buitenkant glad	<ul style="list-style-type: none"> – drink- en afvalwaterleidingen – gasleiding – In- en uitlaatpijpen of -producten – kabelgoten 	meestal 10 - 15 % chrysotiel Soms tot 5% amosiet toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent Soms met 2- 5 % of 5 - 10 % crocidoliet toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent
Asbest gietproducten		<ul style="list-style-type: none"> - standaard asbakken - kroon- en lijstwerk, friezen - bloembakken - tuinproducten - beelden 	meestal 10 - 12 % chrysotiel
Harde asbesthoudende vinyltegels (o.a. colovinyl)	Harde (vloer)tegels enkele mm dik, in diverse kleuren/decoraties maar vaak met een wit gevlamd motief (soms ook als wandtegels gebruikt)	– harde vloer- of wandtegels	meestal 2 - 5 % chrysotiel (homogeen verdeeld)

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>niet-hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
(Afdicht)koord	Wit tot vuilgrijs pluizig koord		Alle typen asbest, meestal chrysotiel, soms ook crocidoliet . Het gehalte kan variëren van 60 tot 100 %, afhankelijk van product/producent.
Asbesttextiel, Asbest pakkingsmateriaal	Thermische isolatie en isolatiebedekking, verpakkingsmaterialen, -	<ul style="list-style-type: none"> - afdichting of afdichtstrips op vuurbestendige lichtgewicht tussenmuren, plafond(panelen), vloer, voegen tussen verschillende elementen, eindstrip van wandpanelen - afdichting tussen leidingen en kanaaldoorgangen door muren en plafonds - afdichting tussen flenzen van ventilatiekanalen - afdichtingen van hittebestendige beglazing, beschermplaatsen, en roetluiken van schoorstenen - afdichting en isolatiemateriaal bij hitte-opwekkende systemen en warme leidingen en kranen - branddekens - vuurbestendige kleding, vuurbestendige handschoenen - bekleding van bevestigingsmateriaal voor warm water-, sproei- of stoomleidingen - lonten - mantel van gaslampen 	<ul style="list-style-type: none"> • Meestal chrysotiel, het gehalte kan variëren tot 100% (vaak 80 – 100%). • Voor zuurbestendige toepassingen soms ook crocidoliet.
Asbesthoudend isolatiemateriaal	Losse vezelmassa, soms vermengd met gips of kalk	<ul style="list-style-type: none"> – kartonachtige leidingisolatie – 85% magnesium plaat- en leidingisolatie – calciumsilicaat plaat en leidingisolatie 	Alle typen asbest. Het gehalte is zeer variabel afhankelijk van product/producent variëren (bijv. 6-8 % in Ca-silikaat bedekkingen, 100 % in dekens, vilt enz.).
Brandwerend board (bijv. Nobrand, Pical, Pical-A)	Vlakke plaat, 6 mm – 25 mm dik, lichtbruin tot geel, zachtboardachtig		Meestal 15-30 % of 30-60% amosiet, afhankelijk van product/producent Mengsels van amosiet (0-35%) en chrysotiel (5-25%) zijn tevens mogelijk, afhankelijk van product/producent.

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestkarton	Lichtgrijs, kartonachtig	<ul style="list-style-type: none"> – thermische en elektrische isolatie en brandbescherming. – golfkarton voor leidingisolatie – dakbedekkingvilt en dampschermen. – asbestpapier onder PVC vloerbedekking – afdichting of afdichtstrips op vuurbestendige lichtgewicht tussenmuren, plafond(panelen), vloer, voegen tussen verschillende elementen, eindstrip van wandpanelen – in lichtarmaturen – onderste coating van vensterbanken boven een radiator 	<p>Van 1900 tot 1965 werd veelal crocidoliet verwerkt in kartonpanelen.</p> <p>Later alleen chrysotiel. Het gehalte kan variëren tot 100 % (afhankelijk van product of producent).</p>
Asbestschuim		<ul style="list-style-type: none"> – dichting van voegen – afdichting van branddeuren en vuurbestendige producten 	Meestal 50% chrysotiel, afhankelijk van product/producent.
Spuitasbest	Asbestvezels vermengd met minerale wol als cementbinder en coating. Grijze (of blauwe) vezelmasa	<ul style="list-style-type: none"> • Contourbedekkende brand- en condensatiebescherming van staalconstructies • Thermische en/of akoestische isolatie van theater- of muziekzalen, kerken, garages, en industriële lokalen (bijv. stoomturbines) • Afdichten van muuropeningen met brandbestendige kabel-, leiding- of pijpdoorgangen • Omkasting van ventilatiekanalen 	<ul style="list-style-type: none"> • Meestal 40 - 85 % amosiet (afhankelijk van product of producent) Mengsels van 20% amosiet met minerale wol zijn ook mogelijk. • Soms chrysotiel (40-70%, afhankelijk van product of producent), ook mengsels tot 30% chrysotiel met minerale wol <p>Ook andere mengsels mogelijk van 15% chrysotiel met ofwel perliet of vermiculiet, en kalk</p> <ul style="list-style-type: none"> • Soms 40 - 85 % crocidoliet (afhankelijk van product of producent)

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Gespoten decoratieve of textuur coatings**	Textuurlaag van muren plafonds om oneffenheden		Tot 5% chrysotiel. Sommige bestanddelen kunnen ook tremoliet bevatten.
Voegsel voor gipsplaten			Tot 5% chrysotiel. Sommige bestanddelen kunnen ook kleine hoeveelheden tremoliet bevatten.
Cement- of pleister of –voeg lagen met asbestvezels		<ul style="list-style-type: none"> – Cementeren van geprefabriceerde betononderdelen – Afdichting van voegen – Pijpdoorgangen in muren en plafonds – Deuromkasting van branddeuren – Coating van onderwaterbouwelementen – (geluidswerende) coating bij carrosseriewerken – coating op onderste deel van gevels/muren 	tot 20% chrysotiel, afhankelijk van het product/producent
Vinylzeil met asbesthoudende onderlaag (bijv. Novilon)	flexibele vinylvloer met een grijze karton- of viltachtige onderlaag	<ul style="list-style-type: none"> – als versteviging in flexibele stroken vloerbekleding – rotbestendige onderlaag van vinylvloerbedekking 	Chrysotiel met variabel gehalte naargelang de toepassing of product/producent: typisch 30 % - 50 % chrysotiel in de onderlaag, ook wel 10-20%, 80-100% chrysotiel.
Bitumen, asfalt	Zwart teerachtig materiaal		Meestal 2 % - 5 % of 5 - 10 % chrysotiel Tot 35% chrysotiel in asfalt
Rubberen asbestdichtingen		pakking voor pijpflenzen	50-90% chrysotiel
Asbesthoudende wrijvingsproducten		Bekleding van remmen en koppelingen	10-70% chrysotiel
Zuurbestendige containers		<ul style="list-style-type: none"> – behuizing loodbatterijen – drum voor zuren 	10-50% crocidoliet
Filtermedia		<ul style="list-style-type: none"> – luchtfilter – vloeistoffilter – steriele en aseptische filters – diafragma voor chlooralkali elektrolyse 	95% chrysotiel soms ook amosiet

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Talk		<ul style="list-style-type: none">– smeermiddel vor elektische bekabeling of rubberproducten– smeermiddel in de– kleermakerskrijt– papierindustire– medicijnen, cosmetica	chrysotiel en/of actinoliet/tremoliet**

Monstername van eindproducten bij de verwerking van dierlijke bijproducten

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	APPARATUUR EN MATERIAAL	4
4	MONSTERNEMINGSTECHNIEKEN	5
4.1	<i>Clostridium perfringens</i>	5
4.1.1	DB1: (ogenblikkelijke) monsterneming van vaste materialen aan het einde van de warmtebehandeling	5
4.1.2	DB2: (ogenblikkelijke) monsterneming van vetten aan het einde van de warmtebehandeling	6
4.2	<i>Salmonella spp. en Enterobacteriaceae</i>	7
4.2.1	DB3: puntmonsters van vaste materialen (meel) in voorraadhoppen	7
4.2.2	DB4: puntmonsters van vaste materialen (meel) in silo's (stortstroom)	8
4.2.3	DB5: puntmonsters van vetten in opslageenheden (silo's)	9
5	AANDACHTSPUNTEN BIJ DE MONSTERNEMING VAN DIERLIJKE BIJPRODUCTEN	10

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/1/A.21 van december 2014. Dierlijke bijproducten zijn een brede groep van producten, die zowel grondstoffen als afvalstoffen kunnen omvatten. Deze procedure omvat de monsternaming van de eindproducten bij de verwerking van dierlijke bijproducten bestemd voor microbiologische analyses. De methode is toepasbaar voor de monsterneming van afgeleide producten die vrijkomen bij verwerkers van dierlijke bijproducten: vaste fracties (beendermeel, verenmeel, bloedmeel,) en vloeibare fracties (vet).

Deze methode wordt uitgevoerd conform de implementatie Verordening (EU) nr. 142/2011 van de Commissie van 25 februari 2011 en de Verordening (EG) Nr. 1069/2009 van 21 oktober 2009 tot vaststelling van gezondheidsvoorschriften inzake niet voor menselijke consumptie bestemde dierlijke bijproducten en afgeleide producten:

- bijlage X hoofdstuk I van Verordening 142/2011, voor de algemene microbiële normen voor afgeleide producten
- bijlage IV hoofdstuk III G voor validatie van methode 7

Voor de definities inzake monsterneming wordt verwezen naar CMA/1/A.13.

Voor de algemene richtlijnen en instructies voor het bemonsteren van afvalstoffen en andere materialen wordt verwezen naar CMA/1/A.14. De specifieke instructies bij de monsterneming m.b.t. microbiologische parameters worden in deze procedure vermeld.

Voor de monstervoorbereiding en de bepaling van het aantal *Enterobacteriaceae*, de detectie van *Salmonella spp.* en de bepaling van *Clostridium perfringens* wordt verwezen naar CMA/4/A.

2 PRINCIPE

In tegenstelling tot de monsternemingstechnieken voor andere milieuparameters, zoals beschreven in CMA/1/A.14, wordt bij de monsterneming van dierlijke bijproducten m.b.t. microbiologische parameters, afgeweken van het principe dat er één mengmonster (cfr. veldmonster) wordt samengesteld uit verschillende puntmonsters.

Bij de monsterneming van dierlijke bijproducten wordt er namelijk één of meerdere enkelvoudige puntmonsters afzonderlijk van elkaar genomen (géén mengmonster(s)). Zo'n puntmonster wordt in één handeling op één welbepaalde locatie in de partij (monsternamepunt) of moment in de materiaalstroom, genomen.

Het aantal puntmonsters dat moet genomen worden, alsook de situering van de monsternaming in de verwerkingsmethode, worden per parameter vastgelegd door de implementatie Verordening voor dierlijke bijproducten. Volgens de voormelde Verordening keurt de bevoegde autoriteit de verwerkingsmethode goed waarvoor aan haar is aangetoond dat het eindproduct, gedurende één maand dagelijks bemonsterd, voldoet aan de volgende microbiologische normen:

- a) Materiaalmonsters die onmiddellijk na de warmtebehandeling worden genomen:
Clostridium perfringens: geen in 1 g.
- b) Materiaalmonsters die tijdens de opslag of bij de uitslag (vrijgave) van de producten worden genomen:

Salmonella spp.: geen in 25 g: $n = 5$, $c = 0$, $m = 0$, $M = 0$

Enterobacteriaceae: $n = 5$, $c = 2$, $m = 10$, $M = 300$ in 1 g

waarbij

- n = aantal te testen (punt)monsters;
- m = drempelwaarde voor het aantal bacteriën; het resultaat wordt als bevredigend beschouwd als het aantal bacteriën in geen enkel monster groter is dan m ;
- M = maximumwaarde voor het aantal bacteriën; het resultaat wordt als onbevredigend beschouwd als het aantal bacteriën in één of meer monsters gelijk is aan of hoger ligt dan M ; en
- c = aantal (punt)monsters waarvoor de bacterietelling een resultaat tussen m en M te zien mag geven en waarbij het monster nog als aanvaardbaar wordt beschouwd als het resultaat van de bacterietelling voor de overige monsters niet hoger is dan m .

Gezien de implementatie Verordening voor de afzonderlijke puntmonsters een drempelwaarde (m) en een maximumwaarde (M) voor het aantal bacteriën vermeldt, mogen de puntmonsters, verspreid over de partij, niet worden samengesteld. Het samenstellen van individuele puntmonsters kan een verdunning van het aantal aanwezige bacteriën tot gevolg hebben, waardoor een puntmonster dat oorspronkelijk de normen overschrijdt door de verdunning onder de normen wordt vastgesteld.

In deze Verordening staan ook specifieke hygiëne-eisen voor het verwerken en het in handel brengen van verwerkte dierlijke eiwitten en andere afgeleide producten die als voedermiddel gebruikt kunnen worden. In bijlage X, hoofdstuk I staan dezelfde microbiologische normen beschreven waaraan afgeleide producten, bestemd voor voedermiddelen, moeten voldoen.

De monsterneming wordt uitgevoerd volgens de in §4 beschreven monsternemingstechnieken.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

Een selectie van veel gebruikte monsternemingsapparatuur en benodigheden wordt hieronder opgelijst. Meer details en werking kunnen geraadpleegd worden in Bijlage A van CMA/1/A.15.

De gebruikte apparatuur moeten (aantoonbaar) steriel zijn: steriel aangekocht, gesteriliseerd door natte of droge sterilisatie, of vlak voor de monsterneming met een desinfectans (3.5) worden gereinigd en ontsmet. De monsterrecipiënten moeten (aantoonbaar) steriel zijn via een nat of droog sterilisatieproces.

- 3.1. (Hand)schep* met opstaande randen, gekend volume (minimaal 200 ml) en met opening minimaal 3 keer groter dan de maximale korrelgrootte in de partij (D95)
- 3.2. Steekboor of gutsboor* met boorlichaam dia 30 mm en nuttige lengte 30 à 60 cm (inhoud minimaal 200 ml). Eventueel met spatel om de inhoud uit de boor te schrapen.
- 3.3. Afsluitbare steriele plastic monsternamezakken of monsterrecipiënten met deksel met een inhoud welke 200 ml droog materiaal (meel) of vloeibaar materiaal (vet) kan bevatten*. Deze dienen tevens water- en vetbestendig, onoplosbaar, bestand tegen hoge temperatuur en niet-absorberend te zijn.

- 3.4. Afsluitbare steriele monsterrecipiënt met deksel met een inhoud welke 1 liter vloeibaar materiaal (vet) kan bevatten*. Dit recipiënt dient tevens water- en vetproef, onoplosbaar, bestand tegen hoge temperatuur en niet-absorberend te zijn.
- 3.5. Ethanol, vochtige ethanoldoekjes of gelijkwaardig*
- 3.6. (RVS) opvangschaal of -emmer voor monsterneming van vetten*
- 3.7. Persoonlijke beschermingsmiddelen, afhankelijk van de omstandigheden van de bemonstering: wegwerphandschoenen, warmtebestendige handschoenen*, laarzen, indien vereist veiligheidsschoenen en of helm
- 3.8. Koelbox met ijs of koelelementen, of gekoeld transport conform CMA/1/B *
- 3.9. Adsorberend papier

* basisuitrusting¹

4 MONSTERNEMINGSTECHNIKEN

In deze paragraaf worden de monsternemingstechnieken van de meest voorkomende bemonsteringssituaties voor dierlijke bijproducten besproken.

Indien een voorkomende bemonsteringssituatie niet herleid kan worden naar één van de beschreven situaties/technieken, moeten alle bepalende parameters bij de monsterneming (d.w.z. informatie m.b.t. partij, monstergrootte, aantal (punt)monsters / bemonsteringslocaties) als afwijking beschreven worden in monsternemingsformulier en -verslag.

De hoeveelheid monster in de beschreven technieken is voldoende groot om de vereiste analyses minstens twee maal te kunnen doen.

4.1 CLOSTRIDIUM PERFRINGENS

Clostridium perfringens moet worden bepaald op het materiaal aan de afvoer van de warmtebehandeling. Het materiaal kan hier bij verhoogde temperatuur voorkomen; gebruik van warmtebestendige handschoenen is hier noodzakelijk.

Omdat deze monsterneming beperkt is tot het nemen van één of twee puntmonsters uit de materiaal- of stortstroom, spreekt men hier van een “ogenblikkelijk monster”.

4.1.1 DB1: (OGENBLIKKELIJKE) MONSTERNEMING VAN VASTE MATERIALEN AAN HET EINDE VAN DE WARMTEBEHANDELING (OF MOGELIJKS IETS VERDER IN HET PRODUCTIEPROCES)

Werkwijze:

1. Lokaliseer in het productieproces de materiaalstroom onmiddellijk aan de uitgang van de warmtebehandeling.
2. Vraag aan de exploitant of productieverantwoordelijke om de schroef of transportband op die locatie stil te zetten, of vraag naar een monstername punt waar veilig kan worden bemonsterd. Indien deze locatie van de hete materiaalstroom niet als veilig beschouwd wordt, neem dan

¹ Deze basisuitrusting moet ter beschikking zijn van elke bevoegde monsternemer, en kan aangewend worden in functie van de geplande monsternames.

één ongescheiden of twee puntmonsters (meel en vet apart) na een persing verder in het productieproces.

3. Neem met een (hand)schepje (dat steriel verpakt is, of vlak voor de monstername gedesinfecteerd wordt met ethanol(doekjes)) één puntmonster van minimaal 200 ml uit de schroef of van de transportband. Verwijder het overtollige materiaal op de schep (bijv. door afschrappen met gedesinfecteerde spatel). De monstername kan ook uitgevoerd worden rechtstreeks met een steriele monsternamereciënt (monsternamezak of monsternamepot, zie 3.3).

Opmerking 1:

Indien in een plastic zak wordt bemonsterd kan de zak met de buitenkant als een soort handschoen over de hand worden geschoven, en kan op die wijze een puntmonster rechtstreeks in de zak genomen worden. Het materiaal vlak na de warmtebehandeling kan nog wel een hoge temperatuur hebben.

Bij gebruik van een (hand)schep: breng het monster onmiddellijk over in een monsterreциënt, en sluit de reциënt onmiddellijk af.

4. Indien er ook een monster voor tegenanalyse moet worden genomen, wordt de hoeveelheid vast materiaal voor tegenanalyse vlak naast het monster voor analyse genomen. Dit mag met eenzelfde schepje uitgevoerd worden. De uitvoering is dezelfde als beschreven onder punt 3.

Opmerking 2:

Monsters voor analyse en tegenanalyse kunnen ook genomen worden door één groot puntmonster op een schep in de lengte op te splitsen: de ene helft wordt opgevangen in een reциënt voor analyse, de andere helft wordt opgevangen in een reциënt voor tegenanalyse.

5. Noteer het exacte tijdstip van de ogenblikkelijke monstername.
6. Laat de schroef of transportband opnieuw opstarten.
7. Koel (3.8) de monsters onmiddellijk na de monstername.

4.1.2 DB2: (OGENBLIKKELIJKE) MONSTERNEMING VAN VETTEN AAN HET EINDE VAN DE WARMTEBEHANDELING

Werkwijze

1. Lokaliseer in het productieproces het bemonsteringspunt (kraan) met de vetstroom onmiddellijk na de uitgang van de warmtebehandeling. Indien dit punt niet aanwezig is en productieproces, noteer deze afwijking op het monsternemingsformulier.
2. Identificeer en noteer eenduidig de te bemonsteren situatie (leidingcircuit, opslageenheid,...) en het exacte tijdstip van monstername.
3. Indien het een buitenopslag van vetten betreft, wordt de kraan vlak voor de monsterneming geflambeerd, op voorwaarde dat de exploitant of productieverantwoordelijke toelating heeft gegeven voor deze handeling. Zoniet wordt zoals altijd in binnenopslag van vetten de kraan schoongemaakt en gedesinfecteerd met ethanol(doekjes).
4. Open de kraan en vang een hoeveelheid vet op in een emmer ('spoelen'); deze hoeveelheid maakt géén deel uit van de monstername.
5. Vang vervolgens een puntmonster van minimaal 200 ml op, rechtstreeks in een steriele monsternamereciënt.

Opmerking 3:

Indien het debiet van of druk op de kraan te hoog is, kan eventueel een grotere hoeveelheid vet opgevangen worden in een (gedesinfecteerde) opvangschaal of -emmer, van waaruit met een (gedesinfecteerde) scheplepel minimaal 200 ml wordt overgeschept in een (steriele) monsterreциënt. Door deze bijkomende handelingen wordt de kans op bacteriële contaminatie tijdens de monstername mogelijk verhoogd.

6. Indien er ook monsters voor tegenanalyse moeten worden genomen, worden het puntmonster voor tegenanalyse vlak na elk puntmonster voor analyse genomen volgens de richtlijn in punt 5. Tussen het nemen van een monster en monster voor tegenanalyse dient de vetkraan open gelaten te worden.
7. Koel (3.8) de monsters onmiddellijk na de monstername.
8. Voer de spoelvolumes op gepaste wijze af.

4.2 *SALMONELLA* SPP. EN *ENTEROBACTERIACEAE*

Salmonella spp. en *Enterobacteriaceae* worden bepaald op materiaalmonsters die tijdens de opslag bij het verwerkingsbedrijf of bij de vrijgave ervan uit het verwerkingsbedrijf worden genomen. Om de evaluatie van de voorwaarden opgesteld in de Verordening mogelijk te maken, wordt van elke stroom geproduceerde eindproducten van verwerkt dierlijke bijproducten voor de *Enterobacteriaceae* en *Salmonella* spp. analyses, vijf onafhankelijke en afzonderlijke puntmonsters genomen.

Het bemonsteren van afgesloten of half afgesloten opslageenheden zoals vrachtwagens, containers, bunkers of silo's, zorgt voor een extra moeilijkheid inzake toegankelijkheid / bereikbaarheid en homogene spreiding van de puntmonsters. Vrachtwagens, trailers, containers zijn slechts langs één zijde toegankelijk (dikwijls de bovenkant). Deze kunnen bereikbaar worden met behulp van een ladder.

4.2.1 DB3: PUNTMONSTERS VAN VASTE MATERIELEN (MEEL) IN VOORRAADHOPEN

Werkwijze:

1. Noteer het lotnummer van de te bemonsteren partij en bepaal de grootte, uitgedrukt in volume (in m³).
Beschrijf desgevallend de voor de monsterneming onbereikbare of afgesloten delen van de partij of duid deze aan op een schets bij het monsternemingsformulier.
2. Verdeel de partij (denkbeeldig) in 5 volumetrisch gelijke segmenten (horizontaal of verticaal). Duid de segmenten aan op een schets bij het monsternemingsformulier.
3. Neem centraal per segment één puntmonster van minimaal 200 ml. De monstername kan uitgevoerd worden rechtstreeks met een steriele monsternamereciënt (monsternamezak of monsternamepot, zie 3.3) of met een schep (3.1) of een steekboor (3.2) (dat steriel verpakt is, of vlak voor de monstername gedesinfecteerd wordt met ethanol(doeekjes)).
Het steriele monsterreciënt, schep of steekboor wordt in het materiaal gedrukt, zonder dat het oppervlakkige materiaal wordt weggeschept. Verwijder het overtollige materiaal op de schep of gutsboor (bijv. door afschrapen met gedesinfecteerde spatel).

Opmerking 4:

Indien in een plastic zak wordt bemonsterd kan de zak met de buitenkant als een soort handschoen over de hand worden geschoven, en kan op die wijze een puntmonster rechtstreeks in de zak genomen worden.

Bij gebruik van een (hand)schep of steekboor: breng het puntmonster onmiddellijk over in een monsterreciënt, en sluit de reciënt onmiddellijk af.

Duid de locatie van het puntmonster aan op de schets.

4. Herhaal punt 3 voor de overige 4 segmenten. Gebruik telkens een nieuw monsterreciënt, schep (3.1) of steekboor (3.2) (rein en steriel).
5. Indien er ook monsters voor tegenanalyse moeten worden genomen, worden de puntmonsters voor tegenanalyse in elk segment vlak naast het puntmonster voor analyse genomen. Dit mag met eenzelfde schepje uitgevoerd worden. De uitvoering is dezelfde als beschreven onder punt 3.

Opmerking 5:

Monsters voor analyse en tegenanalyse kunnen ook genomen worden door één puntmonster op een schep in de lengte op te splitsen: de ene helft wordt opgevangen in een recipiënt voor analyse, de andere helft wordt opgevangen in een recipiënt voor tegenanalyse.

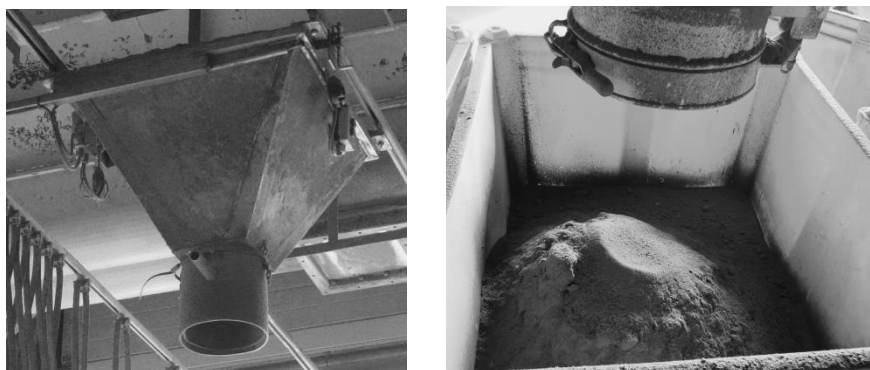
6. Koel (3.8) de monsters onmiddellijk na de monstername.

4.2.2 DB4: PUNTMONSTERS VAN VASTE MATERIALEN (MEEL) IN SILO'S (STORTSTROOM)

Het bemonsteren van afgesloten opslageenheden zoals tankwagens, bunkers of silo's, zorgt voor een extra moeilijkheid inzake toegankelijkheid / bereikbaarheid en homogene spreiding van de puntmonsters.

Werkwijze:

1. Identificeer eenduidig de te bemonsteren silo, tankwagen, etc.: kenmerk (bijv. silonummer, nummerplaat wagen, ...) en tijdstip.
Noteer tevens de inhoud, en indien relevant (bijv. silo), de vulgraad van de partij, uitgedrukt in volume (in m³).
2. Open de losklep van de silo, tankwagen, etc., en vang een hoeveelheid materiaal (minstens 50 à 100 liter) op in een schone opvangbak (hoeft niet gesteriliseerd te worden) (zie Figuur 1).

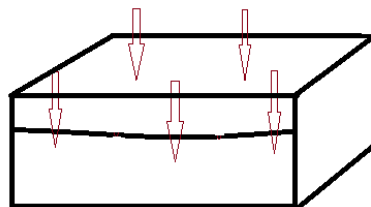


Figuur 1: locatie van wraklozing met opvang in bak

3. Neem 5 afzonderlijke puntmonsters van minimaal 200 ml (in geen geval mogen puntmonsters gemengd worden met elkaar). De monstername kan uitgevoerd worden rechtstreeks met een monsternamerecipiënt (monsternamezak of monsternamepot, zie 3.3) of met een steriele schep (zie 3.1). Spreid de 5 puntmonsters ruimtelijk gelijkmatig over het bovenoppervlak van het materiaal in de opvangbak (zie Figuur 2). Vermijd hierbij aanraking met de bodem en de randen van de (mogelijk gecontamineerde) opvangbak.

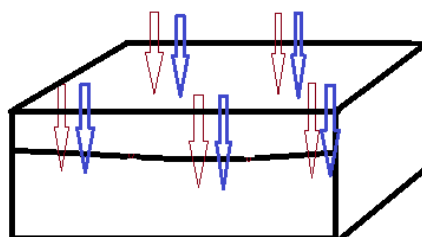
Opmerking 6:

Indien in een plastic zak wordt bemonsterd kan de zak met de buitenkant als een soort handschoen over de hand worden geschoven, en kan op die wijze een puntmonster rechtstreeks in de zak genomen worden.



Figuur 2: Locaties van puntmonsters bij bemonstering van één partij.

4. Bij gebruik van een schep: breng het puntmonster onmiddellijk over in een monsterrecipiënt, en sluit af. Gebruik voor elk puntmonster een nieuwe monsterrecipiënt; de schep wordt tussen 2 puntmonsters schoongemaakt en gedesinfecteerd met ethanol(doeekjes), of gebruik een sterile voorverpakte schepje.
5. Indien er ook monsters voor tegenanalyse moeten worden genomen, worden de puntmonsters voor tegenanalyse vlak naast elk puntmonster voor analyse genomen (zie Figuur 3). Dit mag met eenzelfde schepje uitgevoerd worden. De uitvoering is dezelfde als beschreven onder punt 3 en 4.



Figuur 3: locaties aangegeven door pijltjes van puntmonsters te nemen bij bemonstering van één partij voor analyse (bruine pijltjes) en tegenanalyse (blauwe pijltjes).

Opmerking 7:

Monsters voor analyse en tegenanalyse kunnen ook genomen worden door één puntmonster op een schep in de lengte op te splitsen: de ene helft wordt opgevangen in een recipiënt voor analyse, de andere helft wordt opgevangen in een recipiënt voor tegenanalyse.

6. Koel (3.8) de monsters onmiddellijk na de monstername.

4.2.3 DB5: PUNTMONSTERS VAN VETTEN IN OPSLAGEENHEDEN (SILO'S)

Vetten kunnen tijdens de opslag bij verhoogde temperatuur voorkomen. Het gebruik van warmtebestendige handschoenen is hier **noodzakelijk**.

Werkwijze

1. Identificeer eenduidig de te bemonsteren opslageenheid: kenmerk (bijv. silonummer) en tijdstip.
Noteer tevens de inhoud, en indien relevant (bijv. silo), de vulgraad van de partij, uitgedrukt in volume (in m³).
2. Indien het een buitenopslag van vetten betreft, wordt de kraan vlak voor de monsterneming geflambeerd, op voorwaarde dat de exploitant of productieverantwoordelijke toelating heeft gegeven voor deze handeling. Zoniet wordt zoals altijd in binnenopslag van vetten de kraan schoongemaakt en gedesinfecteerd met ethanol(doeekjes).
3. Open de kraan en vang een hoeveelheid vet op in een emmer ('spoelen'); deze hoeveelheid maakt géén deel uit van de monstername.

4. Vang vervolgens een eerste puntmonster van minimaal 200 ml op, rechtstreeks in een steriele monsternamereciënt.

Opmerking 8:

Indien het debiet van of druk op de kraan te hoog is, kan eventueel een grotere hoeveelheid vet opgevangen worden in een (gedesinfecteerde) opvangschaal of -emmer, van waaruit met een (gedesinfecteerde) scheplepel minimaal 200 ml wordt overgeschept in een (steriele) monsterreciënt. Door deze bijkomende handelingen wordt de kans op bacteriële contaminatie tijdens de monstername mogelijk verhoogd.

5. Indien er ook monsters voor tegenanalyse moeten worden genomen, worden het puntmonster voor tegenanalyse vlak na elk puntmonster voor analyse genomen volgens de richtlijn in punt 4 (zonder spoelen tussen het eerste koppel reciënten, dan wel spoelen vóór het volgende koppel reciënten enz.). Tussen het nemen van een monster en monster voor tegenanalyse dient dus de vetkraan open gelaten te worden.
6. Herhaal punt 4 t.e.m. 5 voor de overige 4 puntmonsters. Gebruik voor elk puntmonster een nieuwe steriele monsterreciënt.

Opmerking 9:

Indien het niet mogelijk is om tussen de 5 puntmonsters te spoelen, wordt in één keer een hoeveelheid van 1 liter opgevangen in een grotere monsterreciënt (3.4). Op het monsternemingsformulier en monsternemingsverslag moet de vermelding "ogenblikkelijke monstername" als opmerking/afwijking vermeld worden. Tevens dient de monsternemer duidelijke instructies aan het analyselabo over te maken i.v.m. deelmonstername en analyse van 5 deelmonsters uit de 1 liter monsterreciënt.

Indien het debiet van of druk op de kraan te hoog is, kan eventueel een grotere hoeveelheid vet opgevangen worden in een (gedesinfecteerde) opvangschaal of -emmer, van waaruit met een (gedesinfecteerde) scheplepel minimaal 1000 ml wordt overgeschept in een (steriele) monsterreciënt. Door deze bijkomende handelingen wordt de kans op bacteriële contaminatie tijdens de monstername mogelijk verhoogd.

7. Koel (3.8) de monsters onmiddellijk na de monstername.
8. Voer de spoelvolumes op gepaste wijze af.

5 AANDACHTSPUNTEN BIJ DE MONSTERNEMING VAN DIERLIJKE BIJPRODUCTEN

De maximale bewaartermijn van 24 uur van monsters bestemd voor bacteriologische analyses is van toepassing vanaf het tijdstip (datum/uur) van de bemonstering. De monsters dienen dan ook tijdig aan het analyselaboratorium geleverd te worden zodat de houdbaarheid gerespecteerd kan worden.

Monsterconservering en –bewaring

INHOUD

1	Inleiding	3
2	Opmerkingen	3
3	Bodem	4
4	Grondwater	5
5	Pasteuze bodemmaterialen	6
6	Meststof – bodemverbeterende middelen	6
7	Shredder	7
8	Hout	7
9	Bouwstoffen	8
10	Olie en vetten	8
11	Eindproducten bij de verwerking van dierlijke bijproducten	9
12	Luier- en incontinentiematerialen	9
13	Referentie	33

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt de procedure van CMA/1/B van **november 2020**.

De methode beschrijft de monsterconservering en –bewaringscondities voor diverse matrices waaronder bodem, waterbodem, grondwater, shredder, hout, meststof en bodemverbeterende middelen, bouwstof, olie en vetten, verwerkte dierlijk bijproducten.

De methode volgt op de procedures rond monsterneming CMA/1/A.0 t.e.m. CMA/1/A.21.

2 OPMERKINGEN

Monsters kunnen ten gevolge van fysische, chemische of biologische reacties wijzigingen ondergaan, tussen het ogenblik waarop ze worden genomen en de analyse. Om dit te voorkomen moeten de nodige voorzorgsmaatregelen getroffen worden zodanig dat het monster representatief blijft en verkeerde interpretaties worden uitgesloten. De conservering en de gebruikte recipiënten zijn hiervoor van essentieel belang.

Bij de analyse van monsters, waar gezocht wordt naar componenten op een laag concentratieniveau, is het van essentieel belang dat de gebruikte recipiënten zuiver zijn.

De conserveringstermijn vangt aan onmiddellijk na monsterneming en de monsternemingsdatum wordt aan het laboratorium gerapporteerd. Wanneer een monster wordt geanalyseerd na de maximale conserveringstermijn, dient dit te worden vermeld op het analyserapport.

Indien de datum van de staalname onbekend is, wordt op het analyserapport vermeld dat de maximale conserveringstermijn niet kan gegarandeerd worden omwille van het niet rapporteren van monsternamedatum.

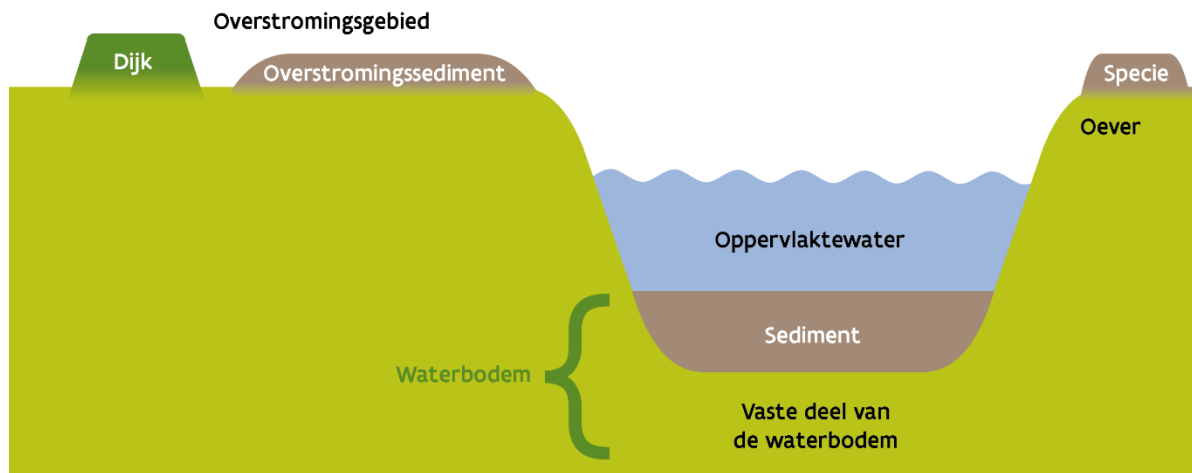
Indien de datum van de staalname bekend is maar op de datum van de monsterontvangst door het laboratorium is de maximale conserveringstermijn reeds voorbij, wordt op het analyserapport vermeld dat de maximale conserveringstermijn overschreden is omwille van het laattijdig aanleveren van het monster.

Indien bij het aanleveren van het laboratoriummonster niet voldaan wordt aan de minimale vereiste monsterhoeveelheid, dient dit te worden vermeld op het analyserapport.

Controle monsterhoeveelheden en conservering bij uitbesteding: Als 1^{ste} lab voor bepaalde parameters uitbesteedt aan 2^{de} lab, dan dient 1^{ste} lab de monstervoorbehandeling cfr CMA/5 uit te voeren zodat een representatief en voldoende groot analysemonster voor de te bepalen parameters wordt bekomen. Bij het doorsturen van het analysemonster naar 2^{de} lab moet 1^{ste} lab het volledige monsternamen niet meesturen, maar wel de monsternamedatum doorgeven zodat 2^{de} lab ten minste de conserveringstermijn kan controleren cfr CMA/1/B.

Waterbodem (zie Figuur 1) is samengesteld uit:

- het ongeconsolideerde deel van de waterbodem (=sediment), dus het mengsel van fijne anorganische en organische deeltjes dat ontstaan is door sedimentatie van zwevende deeltjes uit het waterlichaam;
- geconsolideerde deel van waterbodem (het vaste deel van waterbodem). Dit deel wordt behandeld als een bodemmonster.



Figuur 1: Schematische weergave samenstelling waterbodem

3 BODEM

Onder bodem wordt verstaan: (uitgegraven) bodem en het vaste deel van de waterbodem.

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix bodem zijn gebaseerd op:

- ISO 18512:2007 Soil quality - Guidance on long and short term storage of soil samples.
- NBN EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples (ISO 5667-15:2009).

Voor de matrices bodem en waterbodem werd, indien relevant en mogelijk, een harmonisatie van de conserveringsmethoden en bewaartermijnen doorgevoerd. In Tabel 1 is per parameter de toegepaste referentie opgenomen.

In Tabel 1 zijn de parameters opgenomen die relevant zijn in uitvoering van het materialendecreet en het bodemsaneringsdecreet. Voor de parameters welke niet vermeld staan in onderstaande lijst, kunnen steeds de betreffende normmethoden worden geraadpleegd.

Voor bodemonderzoeken in het kader van oriënterend bodemonderzoek (OBO), beschrijvend bodemonderzoek (BBO) en bodemsaneringsprojecten (BSP) (standaard analysepakket, SAP) dient een monsterhoeveelheid van minimaal 375 ml (glazen pot met inhoud van 375 ml volledig vullen!) aangeleverd te worden aan het laboratorium.

Indien er een VOC bepaling dient te gebeuren, moet het staal ofwel in een afgesloten liner, ofwel in een afgesloten steekbus, ofwel in een glazen recipiënt onder methanol aangeleverd te worden.

Indien het standaard analysepakket (SAP) en de VOC op hetzelfde monster bepaald moeten worden, dient het staal in een afgesloten steekbus of liner genomen te worden. In het laboratorium wordt dan eerst de testportie voor de VOC-bepaling uit de steekbus/liner genomen. Op de resterende hoeveelheid kunnen de andere parameters bepaald worden.

Voor analyses van uitgegraven bodem en het vaste deel van de waterbodem voor gebruik als bodem dient voor de bepaling van het standaard analysepakket (SAP) een monsterhoeveelheid van minimaal 375 ml (glazen pot met inhoud van 375 ml volledig vullen!) aangeleverd te worden aan het laboratorium.

Indien er een VOC bepaling dient te gebeuren, moet het staal ofwel in een afgesloten liner, ofwel in een afgesloten steekbus, ofwel in een glazen recipiënt onder methanol aangeleverd te worden. Indien het standaard analysepakket (SAP) en de VOC op hetzelfde monster bepaald moeten worden, dient het staal in een afgesloten steekbus of liner genomen te worden. In het laboratorium wordt dan eerst de testportie voor de VOC-bepaling uit de steekbus/liner genomen. Op de resterende hoeveelheid kunnen de andere parameters bepaald worden.

Indien uitgegraven bodem **en het vaste deel van de waterbodem** dient beoordeeld te worden voor bouwkundig bodemgebruik of in vormvast product, moeten de totaalconcentraties bepaald worden op dezelfde bodemfractie als voor gebruik als bodem (i.e. bodemfractie < 4 mm). Een monsterhoeveelheid van minimaal 375 ml (glazen pot met inhoud van 375 ml volledig vullen!) dient aangeleverd te worden aan het laboratorium. Indien er een VOC bepaling dient te gebeuren, moet het staal ofwel in een afgesloten liner, ofwel in een afgesloten steekbus, ofwel in een glazen recipiënt onder methanol aangeleverd te worden.

Voor het uitvoeren van de schudtest van uitgegraven bodem **en het vaste deel van de waterbodem** voor bouwkundig bodemgebruik of in vormvast product dient een monster van minimaal 2 liter (e.g. plastieken recipiënt) aangeleverd te worden. De schudproef moet gebeuren op een afzonderlijk voorbehandeld monster, aangezien bij het bodemmonster voor de bepaling van de totaalconcentratie de zeefrest (> 4 mm) werd verwijderd ongeacht het massapercentage van deze rest.

De procedure voor de monstervoorbehandeling van bodemmonsters is beschreven in CMA/5/B.4.

4 GRONDWATER

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix grondwater zijn gebaseerd op:

- ISO 5667-3:2003 Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.
- NBN EN ISO 5667-3 2013 Water quality - Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples (ISO 5667-3:2012)
- NBN EN ISO 12846:2012 Water quality – Determination of mercury – Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment (ISO 12846:2012).
- VITO rapport 2011/MANT/R/021, *Monsterconservering en -bewaring van anorganische parameters*, C. Vanhoof, K. Duyssens en K. Tirez.
- Method 1631, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry

In Tabel 2 zijn de parameters opgenomen die relevant zijn in uitvoering van het materialendecreet en het bodemsaneringsdecreet. Voor de parameters welke niet vermeld staan in onderstaande lijst, kunnen steeds de betreffende normmethoden worden geraadpleegd.

Voor de bepaling van de anorganische parameters in grondwater moet het monster te velde gefiltreerd worden over een membraanfilter van 0.45 µm.

De aangeleverde hoeveelheid grondwater dient vastgelegd te worden in overleg met het laboratorium, maar mag nooit lager zijn dan

- 100 ml voor minerale olie, PAK, VOC (inclusief MAK, hexaan, heptaan, octaan en MTBE), matig-vluchtige chloorkoolwaterstoffen (chloorbenzenen, PCB en organochloorpesticiden), organofosforpesticiden, organostikstofpesticiden, chloorfenolen en

- per- en polyfluorverbindingen
- 500 ml voor EOX

Opmerking: indien de PAK en de matig-vluchtige chloorkoolwaterstoffen gecombineerd geanalyseerd worden volgens methode CMA/3/T, dan dient slechts 1 staal van minimum 100 ml aangeleverd te worden en geen aparte flessen voor enerzijds PAK en anderzijds matig-vluchtige.

5 PASTEUZE BODEMMATERIALEN

Onder pasteuze bodemmateriaal wordt verstaan: sediment, bagger-en ruimingsspecie, grondbrij en bentonietlib.

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix waterbodembodem zijn gebaseerd op:

- NBN EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples (ISO 5667-15:2009).
- ISO 18512:2007 Soil quality - Guidance on long and short term storage of soil samples.

In Tabel 4 zijn de parameters opgenomen die relevant zijn in uitvoering van het materialendecreet en het bodemsaneringsdecreet. Voor de parameters welke niet vermeld staan in onderstaande lijst, kunnen steeds de betreffende normmethoden worden geraadpleegd.

Een monsterhoeveelheid van 10L niet gemengd staal of 1L gemengd staal (cfr CMA/1/A.4) dient aangeleverd te worden aan het laboratorium.

Indien er een VOC bepaling dient te gebeuren, moet er een afzonderlijk monster voorzien worden.

De procedure voor de monstervoorbehandeling van waterbodemonsters (sediment) is beschreven in CMA/5/B.3.

6 MESTSTOF – BODEMVERBETERENDE MIDDELEN

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix meststof-bodemverbeterende middelen zijn gebaseerd op:

- NBN EN 13040:2007 Soil improvers and growing media. Sample preparation for chemical and physical tests, determination of dry matter content, moisture content and laboratory compacted bulk density.
- NBN EN 16087-1 2011 Soil improvers and growing media - Determination of the aerobic biological activity - Part 1: Oxygen uptake rate (OUR)
- NBN EN 16087-2 2011 Soil improvers and growing media - Determination of the aerobic biological activity - Part 2: Self heating test for compost
- NBN EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples (ISO 5667-15:2009).

Voor de organische parameters kon op basis van houdbaarheidsexperimenten afgeleid worden dat geen andere bewaarvoorschriften van toepassing zijn als voor waterbodembodem. De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor deze parameters in de matrix meststof-bodemverbeterende middelen zijn dan ook gebaseerd op:

- NBN EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples (ISO 5667-15:2009).

In Tabel 5 zijn de parameters opgenomen die relevant zijn in uitvoering van het materialendecreet.

Een monsterhoeveelheid van minimaal 5 liter, oa. afhankelijk van de korrelgrootte van het materiaal, dient aangeleverd te worden aan het laboratorium. Richtlijnen voor de grootte van het laboratoriummonster zijn beschreven in CMA/1/A.18 *Afvalstoffen/ secondaire grondstoffen – Monstervoorbehandeling ter plaatse*.

Voor de bepaling van de vluchtige organische parameters dient een afzonderlijke glazen recipiënt van minstens 200 ml voorzien te worden. Voor de bepaling van de andere parameters dan vluchtige organische verbindingen kan de monsternemer gebruik maken van plastic recipiënten zoals emmers of zakken voor een monstervolume van minimaal 5 liter. Indien emmers gebuikt worden dienen ze een inhoud te hebben van minimum 8 à 10 liter en ze worden maximum 2/3 gevuld (i.v.m. mogelijke drukontwikkeling).

De procedure voor de monstervoorbehandeling van compostmonsters is beschreven in CMA/5/B.1.

7 SHREDDER

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix shredder zijn gebaseerd op:

- CEN/TR 15310-4:2006 Characterization of waste - Sampling of waste material - Part 4: Information on sample packaging, storage, preservation, transport and delivery.
- ISO 18512:2007 Soil quality - Guidance on long and short term storage of soil samples.
- NBN EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples (ISO 5667-15:2009).

In het laatste geval wordt ervan uitgegaan dat geen strengere bewaarvoorschriften van toepassing dienen te zijn voor shredder dan voor waterbodem.

In Tabel 6 zijn de parameters opgenomen die relevant zijn in uitvoering van het materialendecreet. Een monsterhoeveelheid van minimaal 1 à 10 liter, oa. afhankelijk van de korrelgrootte van het materiaal, dient aangeleverd te worden aan het laboratorium. Richtlijnen voor de grootte van het laboratoriummonster zijn beschreven in CMA/1/A.18 *Afvalstoffen/ secondaire grondstoffen – Monstervoorbehandeling ter plaatse*.

De procedure voor de monstervoorbehandeling van shredders is beschreven in CMA/5/B.5.

8 HOUT

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix hout zijn gebaseerd op:

- CEN/TR 15310-4:2006 Characterization of waste - Sampling of waste material - Part 4: Information on sample packaging, storage, preservation, transport and delivery.
- NBN EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples (ISO 5667-15:2009).

In het laatste geval wordt ervan uitgegaan dat geen strengere bewaarvoorschriften van toepassing dienen te zijn voor hout dan voor waterbodem.

In Tabel 7 zijn de parameters opgenomen die relevant zijn in uitvoering van het materialendecreet.

Een monsterhoeveelheid van minimaal 1 à 10 liter, oa. afhankelijk van de korrelgrootte van het materiaal, dient aangeleverd te worden aan het laboratorium. Richtlijnen voor de grootte van het laboratoriummonster zijn beschreven in CMA/1/A.18 *Afvalstoffen/ secundaire grondstoffen – Monstervoorbehandeling ter plaatse*.

De procedure voor de monstervoorbehandeling van shredders is beschreven in CMA/5/B.2.

9 BOUWSTOFFEN

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix bouwstoffen zijn gebaseerd op:

- CEN/TR 15310-4:2006 Characterization of waste - Sampling of waste material - Part 4: Information on sample packaging, storage, preservation, transport and delivery.
- ISO 18512:2007 Soil quality - Guidance on long and short term storage of soil samples.
- NBN EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples (ISO 5667-15:2009).

In het laatste geval wordt ervan uitgegaan dat geen strengere bewaarvoorschriften van toepassing dienen te zijn voor bouwstoffen dan voor waterbodem.

In Tabel 8 zijn de parameters opgenomen die relevant zijn in uitvoering van het materialendecreet.

Een monsterhoeveelheid van minimaal 1 à 10 liter, oa. afhankelijk van de korrelgrootte van het materiaal, dient aangeleverd te worden aan het laboratorium. Richtlijnen voor de grootte van het laboratoriummonster zijn beschreven in CMA/1/A.18 *Afvalstoffen/ secundaire grondstoffen – Monstervoorbehandeling ter plaatse*. Voor de bepaling van (niet-)vlootende verontreinigingen dient de monsterhoeveelheid in overeenstemming te zijn met CMA/2/II/A.22 of CMA/2/II/A.23.

De procedure voor de monstervoorbehandeling van granulaten/as en slakken is beschreven in CMA/5/B.6.

10 OLIE EN VETTEN

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix olie en vetten zijn gebaseerd op:

- CEN/TR 15310-4:2006 Characterization of waste - Sampling of waste material - Part 4: Information on sample packaging, storage, preservation, transport and delivery.
- NBN EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples (ISO 5667-15:2009).

In het laatste geval wordt ervan uitgegaan dat geen strengere bewaarvoorschriften van toepassing dienen te zijn voor olie en vetten dan voor waterbodem.

In Tabel 9 zijn de parameters opgenomen die relevant zijn in uitvoering van het materialendecreet.

Standaard wordt een monsterhoeveelheid van minimaal 1 liter aangeleverd te worden aan het laboratorium. Richtlijnen voor de grootte van het laboratoriummonster zijn beschreven in CMA/1/A.18 *Afvalstoffen/ secundaire grondstoffen – Monstervoorbehandeling ter plaatse*.

De procedure voor de monstervoorbehandeling van olie en vetten is beschreven in CMA/5/B.7.

11 EINDPRODUCTEN BIJ DE VERWERKING VAN DIERLIJKE BIJPRODUCTEN

De conserveringsmethoden en bewaartermijnen voor de parameters in de matrix dierlijke bijproducten zijn gebaseerd op:

- ISO 21528-2:2017 Bacteriology of the food chain -- Horizontal method for the detection and enumeration of *Enterobacteriaceae* -- Part 2: Colony-count technique
- ISO 6579-1:2017 Bacteriology of the food chain -- Horizontal method for the detection, enumeration and serotyping of *Salmonella* -- Part 1: Detection of *Salmonella* spp.
- Ter informatie: ISO/CD 15213-2 (under development) Bacteriology of the food chain -- Horizontal method for the detection and enumeration of *Clostridium* spp. -- Part 2: Enumeration of *Clostridium perfringens* by colony-count technique
- NBN EN ISO 7937:2004 Microbiology of food and animal feeding stuffs - Horizontal method for the enumeration of *Clostridium perfringens* - Colony-count technique (ISO 7937:2004)

In Tabel 10 zijn de parameters opgenomen die relevant zijn in uitvoering van in de Verordening (EG) Nr. 1069/2009 van 21 oktober 2009 tot vaststelling van gezondheidsvoorschriften inzake niet voor menselijke consumptie bestemde dierlijke bijproducten en afgeleide producten en tot intrekking van Verordening (EG) nr. 1774/2002 (verordening dierlijke bijproducten) en Verordening (EU) Nr. 142/2011 van de Commissie van 25 februari 2011 tot uitvoering van voornoemde Verordening

- bijlage X hoofdstuk I van Verordening 142/2011, voor de algemene microbiële normen voor afgeleide producten
- bijlage IV hoofdstuk III G voor validatie van methode 7

Afkortingen van toepassing voor onderstaande tabellen:

- P: plastics (bv. polyethyleen, PFTE (polytetrafluoroethyleen), PET (polyethyleen terephthalaat), PP (polypropyleen), HDPE (high density polyethyleen) en Teflon (PFA, FEP)
- G: glas
- RVS: roestvrij staal

12 LUIER- EN INCONTINENTIEMATERIALEN

Luier- en incontinentiemateriaal is samengesteld uit verschillende materialen die een verschillende voorbehandeling vereisen.

Volgende matrices kunnen worden onderscheiden:

- Cellulose/SAP (super absorbent polymer)
- Plastiek materiaal
- Slurry of organisch materiaal

Voor de te analyseren organische parameters (medicijnresten en hormonen) werden de conserveringsmethoden en bewaartermijnen gebaseerd op:

- NBN EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples (ISO 5667-15:2009).

Tabel 1 Monsterconservering – en bewaring van bodemonsters (incl. vaste deel van de waterbodem)

Parameter	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Receptiënt ⁽¹⁾	Opmerkingen
Droge stof	T 1-5°C, luchtdicht	7 dagen	P of G	Cfr waterbodem
pH	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	P of G	
pH op gedroogd monster	Kamertemperatuur, luchtdicht, donker	3 jaar	P of G	
Kleigehalte	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	Cfr waterbodem
TOC	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
TOC (gedroogd monster)	Kamertemperatuur, luchtdicht, donker	3 jaar	P of G	
Cyanide (vrij,totaal)	T <-18°C	1 maand	P	Cfr waterbodem
	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	G, gekleurd	
Metalen inclusief kwik	T 1-5°C, luchtdicht, donker	6 maanden	P of G	
Schudtest voor de bepaling van polluenten (i.e. metalen)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand		
Chloorbenzenen	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	Cfr PCBs, OCPs
Chloorfenolen	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	P of G	
EOX	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	P of G	
	T 1-5°C, luchtdicht, donker, chemisch gedroogd	1 maand	P of G	
Minerale olie	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	P of G	
	T 1-5°C, luchtdicht, donker, chemisch gedroogd	1 maand	P of G	
	T <-18°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
Organochloorpesticiden (OCP)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
	T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden	P of G	

Parameter	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Receptiënt ⁽¹⁾	Opmerkingen
Organofosforpesticiden (OPP)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	P of G	
Organostikstofpesticiden (ONP)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	P of G	
Polychloorbifenylen (PCB)	T 1-5°C, luchtdicht, donker T <-18°C, luchtdicht, donker	1 maand 6 maanden	P of G P of G	
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK)	T 1-5°C, luchtdicht, donker T 1-5°C, luchtdicht, donker, chemisch gedroogd T <-18°C, luchtdicht, donker	14 dagen 14 dagen 6 maanden	P of G P of G P of G	
Per- en polyfluorverbindingen	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G G, PP of HDPE; dop met PP of HDPE inlage; Liner (PVC) ⁽³⁾	Cfr PCBs, OCPs
Vluchtige chloorkoolwaterstoffen (VOCI)	T 1-5°C of T -18°C, luchtdicht, donker Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C of T -18°C, luchtdicht, donker	4 dagen 1 maand	Liner of steekbus (RVS, PTFE, PE, PVC) ⁽³⁾ G	
Monocyclische aromatische koolwaterstoffen (MAK)	T 1-5°C, luchtdicht, donker T -18°C, luchtdicht, donker Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C of T -18°C, luchtdicht, donker	4 dagen 1 week 1 maand	Liner of steekbus (RVS, PTFE, PE, PVC) ⁽³⁾ Liner of steekbus (RVS, PTFE, PE, PVC) ⁽³⁾ G	
Hexaan, heptaan, octaan	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	Liner of steekbus	Cfr MAKs

Parameter	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Recipiënt ⁽¹⁾	Opmerkingen
MTBE	T -18°C, luchtdicht, donker	1 week	(RVS, PTFE, PE, PVC) ⁽³⁾ Liner of steekbus (RVS, PTFE, PE, PVC) ⁽³⁾	
	Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C of T -18°C, luchtdicht, donker	1 maand	G	
	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	Liner of steekbus (RVS, PTFE, PE, PVC) ⁽³⁾	Cfr MAKs
	T -18°C, luchtdicht, donker	1 week	Liner of steekbus (RVS, PTFE, PE, PVC) ⁽³⁾	
Asbest	Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C of T -18°C, luchtdicht, donker	1 maand	G	
		10 jaar (i.v.m. hechtgebondenheid)	p ⁽²⁾ (gelabelde emmer en/of zak), veilig verpakt (luchtdicht, scheurbestendig)	bevat waarschuwings-sticker met asbest-symbool

ISO 18512:2007 biedt voor bodemmonsters weinig concrete informatie over de te gebruiken recipiënten. Er wordt een voorkeur gegeven voor glas, maar dit is gericht op langdurige bewaring van de bodemmonsters. Daarnaast wordt specifiek voor vluchtige organische verbindingen glas (G), PTFE (polytetrafluoroethyleen) of roestvrij staal (RVS) geadviseerd. Bij uitvoeren van bv. een schudtest is het volume van het monster dusdanig dat verpakking in glas niet meer mogelijk is en dat de plasticen recipiënten toegestaan zijn. Bijgevolg is er voor gekozen, vergelijkbaar met SIKB 3001 versie 3, om bij bodemmonsters zowel glazen als plasticen recipiënten op te nemen.

(1) Recipiënt conform afspraken CMA/5/B.4.

(2) Recipiënt conform afspraken CMA/1/A.20

- (3) De boven- en onderkant van de liner dient aangeduid te worden zoals onderling afgesproken tussen monsternemer/laboratorium.

Tabel 2 Monsterconservering – en bewaring van grondwater monsters en eluaten (anorganische parameters)

Parameter	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Recipiënt	Opmerking
pH	T 1-5°C	1 dag	P of G	Bij voorkeur analyse ter plaatse.
Geleidbaarheid	T 1-5°C	1 dag	P of G	Bij voorkeur analyse ter plaatse.
Opgeloste zuurstof	Zuurstof ter plaatse fixeren (cfr ISO 5813), monsters in het donker bewaren	4 dagen	P of G	
	De electrochemische methode moet ter plaatse worden uitgevoerd.	1 dag		
As, Ba, Cd, Cr, Cu, Pb, Mo, Ni, Sb, Se, Zn	pH 1-2 met HNO ₃ , T 1-5°C	1 maand	P of G	
As, Sb, Se	pH 1-2 met HNO ₃ of HCl, T 1-5°C	1 maand	P of G	
Chroom (VI)	T 1-5°C	1 dag	P of G	Reductie en oxidatie tijdens bewaring kan de monsterconcentratie wijzigen.
Kwik	pH 1-2 met HNO ₃ of HCl	Na toevoeging stabilisator, 1 maand	P of G	Bij aankomst in labo en binnen 3 dagen na monsternamen stabilisator (1% HCl + 0,009 mM KBrO ₃ of 1% HCl + 2 mg/l Au) toevoegen ⁽²⁾ . Bij toepassing van CV-AAS/AFS wordt aan een deelmonster extra BrCl oplossing ⁽¹⁾ toegevoegd. ^(3, 4)
Cyanide totaal	pH>12 met NaOH en T 1-5°C en donker	7 dagen	P	Glazen recipiënten zijn ook toegestaan.

Parameter	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Receptiënt	Opmerking
Chloride	T 1-5°C	1 maand	P of G	
Fluoride	T 1-5°C	1 maand	P (geen PTFE)	
Sulfaat	T 1-5°C	1 maand	P of G	
Ammonium	T 1-5°C	1 dag	P of G	
	Aanzuren tot pH 1-2 met H ₂ SO ₄ , T (1 - 5°C)	21 dagen		
	Diepvries (<-18°C) ⁽⁵⁾	1 maand		
Nitriet	T 1-5°C	1 dag	P of G	
Total dissolved solids (droogrest)	T 1-5°C	1 dag	P of G	
Fenolindex	aanzuren tot pH < 4 met H ₃ PO ₄ of H ₂ SO ₄ , T 1-5°C	21 dagen	G	
DOC	Aanzuren tot pH 1-2 met H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄ of HCl,	7 dagen	P of G	
	Diepvries (<-18°C) ⁽³⁾	1 maand		

- (1) 0.1 N KBr/KBrO₃ oplossing cfr ISO 12846:2012: Los 1.39 g KBrO₃ op in 250 ml water. Los 5.95 g KBr op in 250 ml water. Meng gelijke delen van KBrO₃ oplossing met KBr oplossing. Aan 100 ml monster wordt 2 ml 0.1 N KBr/KBrO₃ oplossing toegevoegd (en eventueel 1 ml HCl). Varianten op de concentratie van de reagentia zijn mogelijk.

Opmerking 1: indien het monster niet geconserveerd werd met HCl, dient bij toevoeging van KBr/KBrO₃ oplossing eveneens HCl toegevoegd te worden.

Opmerking 2: De additie van BrCl-oplossing tot 6 dagen na bemonstering wordt enkel in uitzonderlijke gevallen toegestaan.

- (2) Eén recipiënt voor de bepaling van de elementen én Hg
- (3) Referentie: ISO 12846 en VITO rapport 2011/MANT/R/021 (C. Vanhoof, K. Duyssens en K. Tirez, Monsterconservering en -bewaring van anorganische parameters).
- (4) Indien een afzonderlijk recipiënt voor Hg is voorzien, aangezuurd tot pH 1-2 met HNO₃ of HCl, kan bij aankomst in het labo onmiddellijk en binnen 3 dagen na monsternamen BrCl-oplossing⁽¹⁾ worden toegevoegd.
- (5) Het invriezen van het monster wordt enkel in uitzonderlijke gevallen toegestaan.

Tabel 3 Monsterconservering – en bewaring van grondwater monsters (organische parameters)

Parameter	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Receptiënt	Opmerking
Chloorbenzenen	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	G met PTFE lined dop	
Chloorfenolen	T 1-5°C, pH<4 met H ₃ PO ₄ of H ₂ SO ₄	21 dagen	G met PTFE lined dop	
Minerale olie	T 1-5°C, pH 1-2 met H ₂ SO ₄ of HCl	1 maand	G met PTFE lined dop	
Organochloorpesticiden (OCP)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	G met PTFE lined dop	
Organofosforpesticiden (OPP)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	G met PTFE lined dop	
Organostikstofpesticiden (ONP)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	G met PTFE lined dop	
Polychloorbifenylen (PCB)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	G met PTFE lined dop	
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	G met PTFE lined dop	
Vluchtige chloorkoolwaterstoffen (VOCI)	(1) 50 g/l ascorbinezuur, T 1-5°C, volledig afvullen (2) pH 1-2 met H ₂ SO ₄ of HCl, T 1-5°C, volledig afvullen (3) 50 mg/l Na ₂ S ₂ O ₃ , T 1-5°C, volledig afvullen ⁽²⁾	(1) 14 dagen (2) 7 dagen (3) 7 dagen	G met PTFE lined dop	
Monocyclische aromatische koolwaterstoffen (MAK)	(1) 50 g/l ascorbinezuur, T 1-5°C, volledig afvullen (2) pH 1-2 met H ₂ SO ₄ of HCl, T 1-5°C, volledig afvullen ⁽¹⁾ (3) 50 mg/l Na ₂ S ₂ O ₃ , T 1-5°C, volledig afvullen	(1) 14 dagen (2) 7 dagen (3) 7 dagen	G met PTFE lined dop	

Parameter	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Receptiënt	Opmerking
Hexaan, heptaan, octaan	(1) 50 g/l ascorbinezuur, T 1-5°C, volledig afvullen (2) pH 1-2 met H ₂ SO ₄ of HCl, T 1-5°C, volledig afvullen (3) 50 mg/l Na ₂ S ₂ O ₃ , T 1-5°C, volledig afvullen	(1) 14 dagen (2) 7 dagen (3) 7 dagen	G met PTFE lined dop	Cfr MAKs
MTBE	(1) 50 g/l ascorbinezuur, T 1-5°C, volledig afvullen (2) pH 1-2 met H ₂ SO ₄ of HCl, T 1-5°C, volledig afvullen ⁽¹⁾ (3) 50 mg/l Na ₂ S ₂ O ₃ , T 1-5°C, volledig afvullen	(1) 14 dagen (2) 7 dagen (3) 7 dagen	G met PTFE lined dop	Cfr MAKs
Methaan, ethaan, etheen	ascorbinezuur (0.5 g per 10 ml staal), T 1-5°C, volledig afvullen, omgekeerd bewaren (met septum naar beneden)	7 dagen	G met PFTE lined dop	
Per- en polyfluorverbindingen	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G G, PP of HDPE; dop met PP of HDPE inlage	

- (1) Styreen en MTBE breken af in aanwezigheid van HCl of H₂SO₄ in combinatie met NaCl als uitzoutreagens; indien deze componenten bepaald moeten worden dient het staal geconserveerd te worden met ascorbinezuur (50 gram per liter; de pH die aldus bekomen wordt kan hoger liggen dan 1-2).
- (2) Bij conservering met natriumthiosulfaat kan afbraak optreden van 2,2-dichloorpropaan en 1,3-dichloorpropeen

Tabel 4 Monsterconservering – en bewaring van pasteuze bodemmaterialen ~~waterbodems~~

Parameter	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Recipiënt ⁽¹⁾	Opmerkingen
Droge stof	T 1-5°C, luchtdicht	7 dagen	P of G	
Kleigehalte (Particle size distribution)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
Metalen (incl. Hg)	T 1-5°C, luchtdicht, donker T <-18°C, luchtdicht, donker	1 maand 6 maanden	P or G	
Organische stof	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	Cfr bodem
pH	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	P of G	Cfr bodem
pH op gedroogd monster	T 1-5°C, luchtdicht, donker	3 jaar	P of G	Cfr bodem
TOC/TIC	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	G met PTFE lined dop	Cfr CMA/5/B.3 <i>Monsterneming</i> zijn plastieken recipiënten toegestaan
	T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden		
Cyaniden (vrij, totaal)	T <-18°C	1 maand	P	Cfr bodem
	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	G, gekleurd	
Kolomtest	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P	Cfr bodem
Chloorbenzenen	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	Cfr OCPs, PAKs, PCBs
Chloorfenolen	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	P of G	Cfr bodem
EOX	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	P of G	
Minerale olie	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
	T 1-5°C, luchtdicht, donker, chemisch gedroogd	6 maanden		
	T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden		
Organochloorpesticiden (OCP)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	

Parameter	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Recipiënt ⁽¹⁾	Opmerkingen
Organofosforpesticiden (OPP)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
Organostikstofpesticiden (ONP)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
Polychloorbifenylen (PCB)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
	T 1-5°C, luchtdicht, donker, chemisch gedroogd	6 maanden		
	T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden		
Per- en polyfluorverbindingen	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G PP of HDPE; geen teflon liner!	Cfr PCBs, OCPs
Vluchtige chloorkoolwaterstoffen (VOCI)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	G, RVS, PE of PVC, met PTFE lined dop ⁽³⁾	
	Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand		
	Gesuspendeerd in methanol, T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden		
Monocyclische aromatische koolwaterstoffen (MAK)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	G, RVS, PE of PVC, met PTFE lined dop ⁽³⁾	
	Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand		
	Gesuspendeerd in methanol, T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden		

Parameter	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Recipiënt(1)	Opmerkingen
Hexaan, heptaan, octaan	T 1-5°C, luchtdicht, donker Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C, luchtdicht, donker Gesuspendeerd in methanol, T <-18°C, luchtdicht, donker	4 dagen 1 maand 6 maanden	G, RVS, PE of PVC, met PTFE lined dop ⁽³⁾	Cfr MAKs
MTBE	T 1-5°C, luchtdicht, donker Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C, luchtdicht, donker Gesuspendeerd in methanol, T <-18°C, luchtdicht, donker	4 dagen 1 maand 6 maanden	G, RVS, PE of PVC, met PTFE lined dop ⁽³⁾	Cfr MAKs
Asbest		10 jaar (i.v.m. hechtgebondenheid)	P ⁽²⁾ (gelabelde emmer en/of zak, veilig verpakt [luchtdicht, scheurbestendig])	bevat waarschuwingsticker met asbest-symbool

(1) Recipiënt conform afspraken CMA/1/A.18 en CMA/5/B.3

(2) Recipiënt conform afspraken CMA/1/A.20

(3) De boven- en onderkant van de liner dient aangeduid te worden zoals onderling afgesproken tussen monsternemer/laboratorium.

Tabel 5 Monsterconservering – en bewaring van meststof - bodemverbeterende middelen

Parameter	Conserverings-methode	Conserverings-termijn	Recipiënt ⁽¹⁾	Opmerkingen
pH	T 1-5°C	5 dagen	P	
Vocht/droogrest	T 1-5°C	5 dagen	P	
Organische stof	T 1-5°C	5 dagen	P	
Totale stikstof	T 1-5°C	5 dagen	P	
Nitraat- en ammoniakale stikstof	T 1-5°C	5 dagen	P	
Difosforpentoxide	T 1-5°C	5 dagen	P	
Geleidbaarheid	T 1-5°C	5 dagen	P	
Metalen – As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn en Hg	T 1-5°C	1 maand	P	
Steentjes, groter dan 5 mm	T 1-5°C	1 maand	P	
Graad van verontreiniging (glas, metaal, kunststoffen) groter dan 2 mm	T 1-5°C	1 maand	P	
Kiemkrachtige zaden	T 1-5°C	5 dagen	P	
Fytotoxiciteit	T 1-5°C	5 dagen	P	
Rijpheidsgraad	T 1-5°C	3 dagen	P	
Stabiliteit met gesloten respirometer	T 1-5°C	3 dagen	p	
Dichtheid	T 1-5°C	2 weken	P	
Minerale olie	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
	T 1-5°C, luchtdicht, donker, chemisch gedroogd	6 maanden		

Parameter	Conserverings-methode	Conserverings-termijn	Recipiënt ⁽¹⁾	Opmerkingen
	T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden		
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
	T 1-5°C, luchtdicht, donker, chemisch gedroogd	6 maanden		
	T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden		
Polychloorbifenylen (PCB)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
Chloorbenzenen (tetra, penta, hexa)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	Cfr OCPs, PAKs, PCBs
Per- en polyfluorverbindingen	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G PP of HDPE; geen teflon liner!	Cfr PCBs, OCPs
Monocyclische aromatische koolwaterstoffen (MAK)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	G met PTFE lined dop of RVS	
	Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand		
	Gesuspendeerd in methanol, T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden		
Vluchtige chloorkoolwaterstoffen (VOCl)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	G met PTFE lined dop of RVS	
	Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand		
	Gesuspendeerd in methanol, T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden		
Hexaan, heptaan, octaan	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	G met PTFE lined dop of RVS	Cfr MAKs
	Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand		
	Gesuspendeerd in methanol, T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden		

Parameter	Conserverings-methode	Conserverings-termijn	Recipiënt ⁽¹⁾	Opmerkingen
EOX	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	P of G	

(1) Recipiënt conform afspraken CMA/1/A.18 en CMA/5/B.1

Tabel 6 Monsterconservering – en bewaring van shredder

Parameter	Conserveringsmethode	Conserverings-termijn	Recipiënt ⁽²⁾	Opmerkingen
Droge stof	T 1-5°C	7 dagen ⁽¹⁾	P	
Gloeiverlies	T 1-5°C	1 maand	P	
TOC	T 1-5°C	1 maand	P	Ook van toepassing voor zuiveringsslib
Fluoriden	T 1-5°C	1 maand	P	Ook van toepassing voor zuiveringsslib
Cyaniden (vrij)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	P	Ook van toepassing voor zuiveringsslib
	T <-18°C	1 maand	P	Ook van toepassing voor zuiveringsslib
Calorische waarde	T 1-5°C	1 maand	P	Ook van toepassing voor zuiveringsslib
Chloriden	T 1-5°C	1 maand	P	Ook van toepassing voor zuiveringsslib
Fluoriden	T 1-5°C	1 maand	P	Ook van toepassing voor zuiveringsslib
Zwavel	T 1-5°C	1 maand	P	Ook van toepassing voor zuiveringsslib
Metalen	T 1-5°C	1 maand	P	Ook van toepassing voor zuiveringsslib
1-stapsschudtest	T 1-5°C	1 maand	P	Ook van toepassing voor zuiveringsslib
1-staps schudtest-fenolindex	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	P	Cfr chloorfenolen in bodem Ook van toepassing voor zuiveringsslib
Kolomtest	T 1-5°C	1 maand	P	

Parameter	Conserveringsmethode	Conserverings-termijn	Recipiënt ⁽²⁾	Opmerkingen
Minerale olie	T 1-5°C, luchtdicht, donker T 1-5°C, luchtdicht, donker, chemisch gedroogd T <-18°C, luchtdicht, donker	1 maand 6 maanden 6 maanden	P of G	cfr waterbodem
Oplosmiddelen aspecifiek	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	G met PTFE lined dop of RVS	cfr waterbodem
EOX	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	P of G	cfr waterbodem
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	cfr waterbodem
Polychloorbifenylen (PCB)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	cfr waterbodem

(1) Maximum periode van bewaring voor niet-vluchtige anorganische componenten

(2) Recipiënt conform afspraken CMA/1/A.18 en CMA/5/B.5.

Tabel 7 Monsterconservering - en bewaring van houtmonsters

Parameter	Conserveringsmethode	Conserverings-termijn	Recipiënt ⁽²⁾	Opmerkingen
Droge stof	T 1-5°C	7 dagen ⁽¹⁾	P	
Calorische waarde	T 1-5°C	1 maand	P	
Chloride	T 1-5°C	1 maand	P	
Fluoride	T 1-5°C	1 maand	P	
Zwavel	T 1-5°C	1 maand	P	
cadmium, thallium, kwik, antimoon, arseen, lood, chroom, kobalt, koper, mangaan, nikkel, vanadium en tin	T 1-5°C	1 maand	P	
B(a)P en PCP	T 1-5°C, luchtdicht, donker T <-18°C, luchtdicht, donker	1 maand 6 maanden	P of G	Cfr waterbodem

(1) Maximum periode van bewaring voor niet-vluchtige anorganische componenten

(2) Recipiënt conform afspraken CMA/1/A.18 en CMA/5/B.2.

Tabel 8 Monsterconservering – en bewaring van bouwstoffen

Parameter	Conserveringsmethode	Conserverings-termijn	Recipiënt ⁽²⁾	Opmerkingen
Droge stof	T 1-5°C	7 dagen ⁽¹⁾	P	
Gloeiverlies	T 1-5°C	1 maand	P	
TOC	T 1-5°C	1 maand	P	
Fluoriden	T 1-5°C	1 maand	P	
Cyaniden (vrij)	T 1-5°C, luchtdicht, donker T <-18°C	4 dagen 1 maand	P P	
Metalen	T 1-5°C	1 maand	P	
1-staps schudtest	T 1-5°C	1 maand	P	
1-staps schudtest-fenolindex	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	P	Cfr chloorfenolen in bodem
Kolomproef	T 1-5°C	1 maand	P	
Vlottende, niet-vlottende verontreinigingen en glas	luchtdicht	3 maanden	p ⁽⁴⁾	emmer en/of zak, veilig verpakt [luchtdicht, scheurbestendig]
Monocyclische aromatische koolwaterstoffen (MAK)	T 1-5°C, luchtdicht, donker Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C, luchtdicht, donker Gesuspendeerd in methanol, T <-18°C, luchtdicht, donker	4 dagen 1 maand 6 maanden	G met PTFE lined dop of RVS	
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
Hexaan, heptaan, octaan	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	G met PTFE lined dop of RVS	Cfr MAKs

Parameter	Conserveringsmethode	Conserverings-termijn	Recipiënt ⁽²⁾	Opmerkingen
	Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	Gesuspendeerd in methanol, T 1-5°C, luchtdicht, donker	
	Gesuspendeerd in methanol, T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden	Gesuspendeerd in methanol, T <-18°C, luchtdicht, donker	
Minerale olie	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
	T 1-5°C, luchtdicht, donker, chemisch gedroogd	6 maanden		
	T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden		
Oplosmiddelen aspecifiek	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	G met PTFE lined dop of RVS	
EOX	T 1-5°C, luchtdicht, donker	7 dagen	P of G	
Polychloorbifenylen (PCB)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
Asbest		10 jaar (i.v.m. hechtgebondenheid)	P ⁽³⁾ (gelabelde emmer en/of zak), veilig verpakt (luchtdicht, scheurbestendig)	bevat waarschuwings- sticker met asbest- symbool

(1) Maximum periode van bewaring voor niet-vluchtige anorganische componenten

(2) Recipiënt conform afspraken CMA/1/A.18 en CMA/5/B.6.

(3) Recipiënt conform afspraken resp. CMA/1/A.19 of CMA/1/A.20

(4) Recipiënt conform afspraken CMA/2/II/A.22 of A.23

Tabel 9 Monsterconservering - en bewaring van olie en vetten

Parameter	Conserveringsmethode	Conserverings-termijn	Recipiënt ⁽²⁾	Opmerkingen
Watergehalte	T 1-5°C	7 dagen ⁽¹⁾	G	
Vlampunt	T 1-5°C	1 maand	G	
Calorische waarde	T 1-5°C	1 maand	G	
Chloride, fluoride, zwavel	T 1-5°C	1 maand	G	
Metalen	T 1-5°C	1 maand	G	
Oplosmiddelen aspecifiek	T 1-5°C, luchtdicht, donker	4 dagen	G met PTFE lined dop of RVS	
EOX	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	G	
Polychloorbifenylen (PCB)	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	G	

(1) Maximum periode van bewaring voor niet-vluchtige anorganische componenten

(2) Recipiënt conform afspraken CMA/1/A.18 en CMA/5/B.7.

Tabel 10 Monsterconservering - en bewaring van eindproducten bij de verwerking van dierlijke bijproducten

Parameter	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Recipiënt ⁽¹⁾	Referentie	Opmerkingen
<i>Enterobacteriaceae</i>	gekoeld (1 – 5°C)	1 dag (24 uur van toepassing vanaf het tijdstip (datum/uur) van de monsterneming)	P of G Steriel	ISO 21528-2:2017	
<i>Salmonella spp</i>	gekoeld (1 – 5°C)	1 dag (24 uur van toepassing vanaf het tijdstip (datum/uur) van de monsterneming)	P of G Steriel	ISO 6579-1:2017	
<i>Clostridium perfringens</i>	gekoeld (1 – 5°C)	1 dag (24 uur van toepassing vanaf het tijdstip (datum/uur) van de monsterneming)	P of G Steriel	ISO 7937:2004	

(1) Recipiënt conform afspraken CMA/1/A.21.

Tabel 11 Monsterconservering – en bewaring van luijer-en incontinentiemateriaal

Parameter	Conserveringsmethode	Conserveringstermijn	Recipiënt⁽¹⁾	Opmerkingen
Droge stof	T 1-5°C, luchtdicht	7 dagen	P of G	
Medicijnresten	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
	T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden	P of G	
Hormonen	T 1-5°C, luchtdicht, donker	1 maand	P of G	
	T <-18°C, luchtdicht, donker	6 maanden	P of G	

13 REFERENTIE

- ISO 18512:2007 Soil quality - Guidance on long and short term storage of soil samples.
- NBN EN ISO 5667-15:2009 Water quality - Sampling - Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples (ISO 5667-15:2009).
- ISO 5667-3:2003 Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.
- NBN EN ISO 5667-3:2018 Water quality – Sampling – Part 3: Preservation and handling of water samples (ISO 5667-3:2018).
- NBN EN ISO 12846:2012 Water quality – Determination of mercury – Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment (ISO 12846:2012).
- VITO rapport 2011/MANT/R/021, *Monsterconservering en –bewaring van anorganische parameters*, C. Vanhoof, K. Duyssens en K. Tirez, https://reflabos.vito.be/onderzoeksrapporten/2010_Rapport_conservering_finaal.pdf
- Method 1631, Revision E: Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry
- NBN EN 13040:2007 Soil improvers and growing media. Sample preparation for chemical and physical tests, determination of dry matter content, moisture content and laboratory compacted bulk density.
- NBN EN 16087-1 2011 Soil improvers and growing media - Determination of the aerobic biological activity - Part 1: Oxygen uptake rate (OUR)
- NBN EN 16087-2 2011 Soil improvers and growing media - Determination of the aerobic biological activity - Part 2: Self heating test for compost
- CEN/TR 15310-4:2006 Characterization of waste - Sampling of waste material - Part 4: Information on sample packaging, storage, preservation, transport and delivery.
- ISO 21528-2:2017 Bacteriology of the food chain -- Horizontal method for the detection and enumeration of *Enterobacteriaceae* -- Part 2: Colony-count technique
- ISO 6579-1:2017 Bacteriology of the food chain -- Horizontal method for the detection, enumeration and serotyping of *Salmonella* -- Part 1: Detection of *Salmonella* spp.
- Ter informatie: ISO/CD 15213-2 (under development) Bacteriology of the food chain -- Horizontal method for the detection and enumeration of *Clostridium* spp. -- Part 2: Enumeration of *Clostridium perfringens* by colony-count technique
- NBN EN ISO 7937:2004 Microbiology of food and animal feeding stuffs - Horizontal method for the enumeration of *Clostridium perfringens* - Colony-count technique (ISO 7937:2004)
- SIKB-protocol 3001 Conserveringsmethoden en conserveringstermijnen voor milieumonsters, versie 3, 3 september 2009.

Veiligheidsmaatregelen

INHOUD

1	Inleiding	3
1.1	<i>Giftigheid</i>	3
1.2	<i>Brand- en explosiegevaar</i>	4
1.3	<i>Reactiviteit en agressiviteit</i>	4
1.4	<i>Gebruik van apparatuur</i>	4
1.5	<i>Ondergrondse leidingen</i>	4
1.6	<i>Plaatselijke omstandigheden</i>	5
2	Identificatie en detectie	5
2.1	<i>Identificatie</i>	5
2.2	<i>Detectie</i>	7
3	Individuele beschermingsmiddelen	7
4	Algemene veiligheidsmaatregelen	8

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt de procedure CMA/1/D van december 1991.

Om de veiligheid van het personeel maximaal te verzekeren is het nodig de risico's verbonden aan de monsternaming zo correct mogelijk in te schatten.

De mogelijke risico's worden wettelijk omschreven als (o.a. ARAB art. 723 bis 1 tot 5) en kunnen als volgt onderverdeeld worden:

- giftigheid van stoffen
- gebruikte apparatuur
- brand- en explosiegevaar
- ondergrondse leidingen
- reactiviteit van stoffen
- plaatselijke omstandigheden
- agressiviteit van stoffen

In dit hoofdstuk wordt een algemeen overzicht gegeven van veiligheidsmaatregelen met betrekking tot de hierboven opgegeven aspecten.

1.1 GIFTIGHEID

Toxisch betekent giftig. Een giftige of toxische stof kan door opname via mond of huid levensfuncties belemmeren. Een goede indicatie van deze bedreiging vormt de MAC waarde (maximaal aanvaardbare concentratie). De MAC waarden zijn op de chemiekaarten aangegeven. Men onderscheidt eenmalige (kortdurende) blootstelling en langdurige herhaalde blootstelling. Bij de eenmalige (kortdurende) blootstelling kan sprake zijn van een:

- acute plaatselijke werking (ogen, huid, longen)
- acute algemene werking (hele lichaam)

Bij de aard van de stoffen onderscheidt men nog:

- cancerogeen: ontregelen de celdeling waardoor kwaadaardige tumoren ontstaan
- teratogeen: verstoren de normale ontwikkeling van de vrucht in de moederschoot
- mutageen: veroorzaken wijzigingen in het erfelijk materiaal.

Daarnaast wordt er ook aandacht besteed aan het bepalen of weergeven van de aandoeningen die zich kunnen manifesteren als gevolg van accumulatie van toxische componenten (vetoplosbare pesticiden, zware metalen ...).

Door persoonlijke bescherming dient men zich te wapenen tegen deze bedreigingen. Bijvoorbeeld in het geval van vluchtige stoffen of fijn stof kan men gebruik maken van gasmaskers.

Daarnaast kan het ook mogelijk zijn dat er sprake is van pathogene risico's. Een pathogene stof wordt als volgt gedefinieerd: stof die microbiologisch is met onder meer bacteriën en of virussen (ziekenhuisafvalstoffen, afvalstoffen afkomstig van biologische labo's, ...)

1.2 BRAND- EN EXPLOSIEGEVAAR

Een aantal vloeistoffen ontbranden bij een zo lage temperatuur (vlampunt) dat ze spontaan kunnen ontbranden (zelfontbranding). Ook een kleine vonk kan het verbrandingsproces ontketenen.

Explosiegevaar bestaat met name wanneer een gas (bijvoorbeeld aardgas) in een bepaalde verhouding met zuurstof (uit de lucht) vermengd is.

Bij bodemsaneringen kan benzinedamp in putten blijven hangen.

Tolueen heeft een vlampunt van 4°C. Het betekent dat bij 4°C tolueen al zo sterk verdampt dat het met behulp van een vonk kan exploderen.

De zelfontbrandingstemperatuur van tolueen is 510°C. Dit betekent dat men onder zuivere omstandigheden het tolueen tot die temperatuur moet verhitten om het spontaan te laten ontbranden of exploderen.

1.3 REACTIVITEIT EN AGRESSIVITEIT

Met reactiviteit wordt bedoeld de mate waarmee een stof met een andere stof reageert. Aangezien er zoveel combinaties tussen stoffen mogelijk zijn is het moeilijk hierover nauwkeurige voorspellingen te doen.

Onder agressieve stoffen verstaat men stoffen die voornamelijk agressief zijn voor ogen, huid of luchtwegen (chloordamp e.d.).

Volgend onderscheid kan gemaakt worden:

- corrosief: producten die de kracht hebben levende weefsels zwaar te beschadigen en andere stoffen aan te tasten (loog, zuren, ...)
- irriterend: is een niet corrosieve stof of preparaat die door onmiddellijk, verlengd of herhaald contact met de huid of de slijmvliezen tot ontsteking kan leiden.

Bij reacties komt vaak warmte vrij. Dit kan ook een concreet gevaar betekenen.

1.4 GEBRUIK VAN APPARATUUR

Bij gebruik van mechanische of elektrische apparatuur dient men te werken volgens de bij het desbetreffende apparaat horende gebruiksaanwijzing of een daarvan afgeleid gecontroleerd kwaliteitsdocument.

Alleen ervaren personeel, bekend met de werking en de beperkingen van het apparaat, is bevoegd om met de desbetreffende apparatuur te werken.

Apparatuur dewelke vonken kan veroorzaken mag niet in een explosiegevaarlijke omgeving ingezet worden. De projectingenieur vergewist zich er op voorhand van dat het werken met bovengenoemde apparatuur tot de mogelijkheden behoort.

1.5 ONDERGRONDSE LEIDINGEN

In principe wordt niet geboord in de directe omgeving van kabels en leidingen. Indien echter geboord moet worden op plaatsen waar het verloop van leidingen verwacht wordt, dient dit op

voorhand gecontroleerd te worden door bijvoorbeeld raadpleging van plannen, contacten met de terreinverantwoordelijken of door specifieke metingen ter bepaling van de ligging van de ondergrondse leidingen.

1.6 PLAATSELIJKE OMSTANDIGHEDEN

Plaatselijke omstandigheden kunnen aanleiding geven tot aangepaste maatregelen.

Bij het werken in beperkte ruimtes dient men op voorhand na te gaan of dit mogelijk is. Indien men in een besloten ruimte werkt mag men nooit alleen werken. Een tweede (of derde persoon) dient steeds in contact te staan met de persoon of personen in de besloten ruimte.

Bij het werken langs of op een doorgaande weg zal rekening moeten worden gehouden met het verkeer en dient men te voorkomen dat zowel de veldwerkers als de verkeersdeelnemers gevaar lopen door het uitvoeren van de boorwerkzaamheden.

Bij het werken in een bouwvallig gebouw wordt het gebruik van ramgutsapparatuur ontraden. Men dient zich ten alle tijde te houden aan de ter plaatse geldende verordeningen en veiligheidsmaatregelen opgelegd door de overheid of opdrachtgever.

Bij het werken op locaties waar er op een of andere manier gevaar bestaat voor de veiligheid moeten er minstens twee personen aanwezig zijn voor het uitvoeren van het veldwerk.

Om gevolg te kunnen geven aan ARAB art. 54 quater zal het van groot belang zijn de risico's te evalueren. Dit betekent o.a. dat de nodige voorkennis moet worden opgedaan om identificatie mogelijk te maken van mogelijke risico's en aan de hand daarvan de nodige maatregelen te treffen qua beschermingsuitrusting en organisatie. Het zal duidelijk zijn dat voor elke bemonsteringssituatie een aangepaste uitrusting nodig is. Risico en beschermingsuitrusting bestaan uit individuele beschermingsmiddelen, een infrastructuur voor het manipuleren en bemonsteren van recipiënten die stoffen bevatten die gevaarlijk kunnen zijn voor de gezondheid van mens en leefmilieu en detectie en identificatieapparatuur. Hieronder volgt een gedetailleerde beschrijving van deze items.

2 IDENTIFICATIE EN DETECTIE

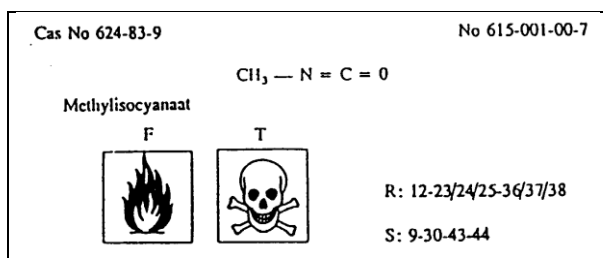
2.1 IDENTIFICATIE

Het inschatten en de identificatie van de onmiddellijke gevaren en de risico's kan nagegaan worden aan de hand van:

- detectieproeven: explosiometers, zuurstofmonitor, CO-monitor, toxiciteitsmeting door middel van Draegerbuisjes, pH-indicator, PID-detector, FID-Detector, stofmeter ...
- identificatienummer of naam (ARAB art. 723)
- scheikundige naam of formule
- handelsnaam
- VN-nummer (UNO-nummer)
- CAS-nummer (Chemical Abstract Service)
- ADR-nummer (enkel voor transport over de weg)
- RID-nummer (voor transport via spoorweg)

- de wijze van opslag, verpakking of de symbolen en de etikettering op de verpakking geven dikwijls al een eerste aanwijzing.

Een mogelijk voorbeeld wordt hieronder gegeven (voor meer verklaringen wordt verwezen naar de informatie gegeven in het ARAB):



De informatie op dit etiket omvat:

- identificatie van de stof door middel van
 - scheikundige naam en formule
 - Chemical Abstract Service (CAS)-identificatienummer
 - EEG-identificatienummer
- gevaarsklasse of gevaarsklassen waarin de stof is ingedeeld door opgave van de lettersymbolen en de overeenstemmende gevaarsymbolen
- specifieke gevaarsvermelding
 - R-zinnen: risico aanduiding
 - R 12: zeer licht ontvlambaar
 - R 23/24/25: giftig bij inademing, opname door de mond, aanraking met de huid
 - R 36/37/38: irriterend voor de ogen, de ademhalingswegen en de huid
 - S-zinnen: veiligheidsaanbeveling
 - S 9 : op een goed geventileerde plaats bewaren
 - S 30: nooit water op deze stof gieten
 - S 43: in geval van brand ... gebruiken (blusmiddel aan te duiden door de fabrikant)
 - S 44: indien men zich onwel voelt arts raadplegen (indien mogelijk hem het etiket tonen)

Wanneer slechts gedeeltelijke informatie beschikbaar is kan dikwijls verdere informatie nageetrokken worden via bestaande lijsten (zoals ARAB bijlage art. 723bis), de Chemiekaarten en databanken (Brandweer Informatiecentrum Geel of kort BIG) om zo kennis te verwerven over de mogelijke gevarengrenzen.

Afvalstoffen worden in de meeste gevallen geëtiketteerd volgens de ADR-codering.

Deze gegevens omvatten o.a.:

- TLV (threshold Limit Value)
- MAC (Max. Aanvaardbare Conc.)
- MAK (Max. Arbeitsplatzconc.)
- vlampunt
- LEL (Lower Explosieve Limit)
- UEL (Upper Explosieve Limit)
- zelfontbrandingtemperatuur.

Daar de bedrijven bij zware ongevallen onderworpen zijn aan de Meldingsplicht (Seveso-richtlijn) dienen zij de gemeentelijke instanties en het Ministerie van Binnenlandse zaken hiervan in kennis te stellen met o.a. gegevens over het ongeval en de aard van de eventuele verontreiniging. Als gevolg hiervan zijn de nodige gegevens dikwijls reeds ter beschikking, zodanig dat de nodige schikkingen, met betrekking tot de vereiste beschermingsmaatregelen bij eventuele bemonstering op voorhand kunnen genomen worden.

Databanken:

- Identificatie kan via de verwijzende coderingen. Naast de databanken die via internet toelaten om producten te identificeren wordt in Vlaanderen deze ter beschikking gesteld door het BIG veelvuldig gebruikt.

Literatuur:

- Er is voldoende literatuur beschikbaar om aan de hand van de detectieapparatuur en de eventuele etikettering de juiste voorzorgsmaatregelen te nemen. Voorbeelden zijn chemiekaarten of het ARAB.

2.2 DETECTIE

Identificatie van het risico kan in eerste instantie slechts uitgevoerd worden met specifieke detectieapparatuur o.a.:

- monitoring van de explosiviteit en van de zuurstofconcentratie tijdens bepaalde werkzaamheden. Bij een zuurstofconcentratie kleiner dan 17 vol % is het gebruik van een autonome ademhalingsbescherming reeds noodzakelijk
- om een zicht te krijgen op de aanwezigheid van andere schadelijke componenten maakt men gebruik van zogenaamde Draeger-buisjes. Dit is voor het ogenblik nog de meest eenvoudige en de goedkoopste oplossing om op een snelle manier een identificatie uit te voeren van eventueel aanwezige schadelijke componenten
- de mogelijke aanwezigheid van Beta-Gamma contaminatie moet gebeuren door specifiek bevoegde instanties (vb: SCK)
- voor de bepaling van de pH m.b.t. het catalogeren van zuren of basen zal het gebruik van een universele indicator voldoende zijn

3 INDIVIDUELE BESCHERMINGSMIDDELEN

Er moet steeds naar gestreefd worden dat handelingen, stockage of transport van monsters op een zodanige wijze gebeurt dat ongevallen ten allen prijze vermeden worden. De risico's moeten geminimaliseerd worden zowel voor het individu als voor de omgeving.

De individuele beschermingsmiddelen moeten contaminatie en intoxicatie met potentieel gevaarlijke producten voorkomen. Hiervoor wordt onder meer gedacht aan o.a. zuurbestendige veiligheidskleding, aangepaste ademhalingsbescherming (bvb. autonome ademhalingstoestellen), handschoenen, brillen en gelaatsbescherming.

De toe te passen individuele beschermingsmiddelen zijn afhankelijk van de werkomgeving. Algemeen kan het volgende als basisregels voor de individuele bescherming vooropgesteld worden:

- werkpak of overall met broekspijpen over de laarzen
- veiligheidslaarzen van een chemisch bestendige rubbersoort, vochtabsorberende sokken

- werkhandschoenen. Wanneer de verontreinigende stof onbekend is neemt men best werkhandschoenen vervaardigd uit neopreen. Wanneer de verontreinigende stof gekend is kan men de best bestendige handschoen nemen in functie van de eigenschappen van de stof. Bijvoorbeeld: indien de verontreiniging veroorzaakt werd door benzines of oliën draagt men best handschoenen vervaardigd uit Nitril-Butylrubber. Handschoenen moeten regelmatig verwisseld (en verwijderd) worden om 'doorslaan' te voorkomen. Een stevige vloeistofdichte bestendige handschoen slaat na bijvoorbeeld ongeveer 4 uur toch door (diffusie)
- veiligheidsbril en/of helm met gelaatsscherm
- gasmasker (halfgelaats) uitgerust met een adequaat filter. Er zijn universele filters beschikbaar die tegen de meeste dampen én tegen stof bescherming bieden
- stofmasker in stoffige omgeving. Informeer u over de aard van het stof. Fijnstof moet u met zogenaamd fijnstofmaskers tegenhouden. Let op een perfecte aansluiting van het stofmasker op het gezicht
- isolatiebewaking wanneer 220 Volt elektrische apparatuur in het veld gebruikt wordt in combinatie met een generator
- bij mogelijk contact met vloeistoffen moet vloeistofdichte kleding gebruikt worden, bijvoorbeeld een polyethyleen wegwerpooverall
- werkkleding dient afzonderlijk van de normale kleding (en/of ondergoed) te worden gewassen

4 ALGEMENE VEILIGHEIDSMATREGELEN

In gevaarsituaties en/of verdachte omstandigheden:

- op tijd (vooraf) deskundigen en handboeken raadplegen
- bovenwinds werken, letten op penetrante luchtjes, nooit verdachte stoffen mengen, vonkvrij werken
- nooit alleen werken. Vluchtweg? EHBO(er) in de buurt? Oogspoelfles / water / CO2 blusser in de buurt? Gegevens antigifcentrum?
- niet roken of eten, gasmasker, bril, veilige overall, handschoenen, laarzen dragen, na het werk: blootgestelde delen wassen
- bij ademhalingsproblemen frisse lucht opzoeken. Een halfmasker paraat hebben
- huidcontact → huid direct schoonspoelen met water en zeep
- contact met ogen → spoelen met veel water. Hiervoor dient een oogspoelfles direct beschikbaar te zijn
- inslikken → spoelen met water en drinken
- het chemiekaartenboek geeft snel aanwijzingen over eerste hulp
- water is onmisbaar, zorg dat u het direct bij de hand hebt

Referenties

- Aanpak van veldonderzoek bij gevallen van lokale bodemverontreiniging. Van Duyvenbouden W., Grootens J.P.A., Obdam A.N.M., Peeters A.J., Wever D.; Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, reeks Bodembescherming, no 56, (1986).
- Afvalstoffenanalysecompendium – OVAM (1991 - 1996).
- Algemeen Reglement Arbeidsbescherming (ARAB).
- Basisinformatie voor risico-evaluaties – OVAM (1996).
- Bemonstering van bodem en vegetatie ten behoeve van de chemische analyse. Keizer M.G., Houba V.J.G., Lexmond Th.M. Vakgroep Bodemkunde en Plantenvoeding, Landbouwuniversiteit Wageningen, (1984).
- Bodem - Boorsystemen en monsternemingstoestellen voor grond, sediment en grondwater ontwerp NPR 5741 (mei 1990).
- Bodem - Monsterneming van grond en sediment ten behoeve van de bepaling van metalen, anorganische verbindingen, matig-vluchtige organische verbindingen en fysisch-chemische bodemkenmerken. NEN 5742 (juni 1991).
- Bodem - Monsterneming van grond en sediment ten behoeve van de bepaling van vluchtige verbindingen NEN 5743.
- Bodem - Monstervoorbehandeling voor de bepaling van organische parameters in de grond. NVN 5730 (november 1991).
- Bodem - Onderzoeksstrategie bij verkennend bodemonderzoek. NVN 5740 (september 1991).
- Bodem - Plaatsing van peilbuizen en bepaling van stijghoogten van grondwater in verzadigde zone. NEN 5766 (mei 1990).
- Bouw en bodemverontreiniging, Standaard-opzet indicatief bodemonderzoek, rapport DHV, Raadgevend Ingenieursbureau B.V. tbv. Vereniging van Nederlandse gemeenten (sept. 1986).
- Chemiekaarten: Gegevens voor veilig werken met chemicaliën. Kluwer.
- Code van goede praktijk voor het uitvoeren van milieu-boringen en het plaatsen van peilbuizen OVAM (2001).
- Contaminant Hydrogeology. Fetter C.W. MacMillan publishing company, New York, USA. 458 pp. (1993).
- Decreet van 25 juli 1981 betreffende de voorkoming en het beheer van afvalstoffen (+ wijzigingen).
- Decreet van 22 februari 1995 betreffende de bodemsanering (wijziging dd. 26.05.1998).
- Drilling: The manual of methods, applications and management, Australina drilling industry training committee LTD, Lewis publishers (1997).
- Dynamic study of common well screen materials. Hewitt, Alan (1994). Groundwater Monitoring Review (14, nr. 1), p.87-94.
- Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells (1990). Lenhard R.J. and J.C. Parker. Ground Water vol.28, nr. 1. 57 pp.
- Echem Conference of Sampling strategies and techniques in environmental analysis, Book of abstracts, RIVM Bilthoven Nederland (jan. 1986).
- Evaluatie van modellen en meetmethoden voor bepaling van binnenluchtkwaliteit bij bodemverontreiniging (2000). Eindrapport, Vito -Taww (Provoost J. Cornelis C, Seuntjens P. Taww: Van Geert K., Lubbers R., Gevaerts W., Koolenbrander).
- Expedited site assessment tools for underground storage tanks. A guide for regulators. 1997, EPA.
- Geotechniek - Classificatie van onverharde grondmonsters, NEN 5104 (sept. 1989).
- Grondonderzoekmethoden, fysische veldmethoden, Adviesbureau Arnhem BV, reeks Bodembescherming no. 1 (1981).
- Groundwater. Freeze and Cherry. Prentice-Hall, Inc, New Jersey (1979).
- Groundwater and Wells, F. G. Driscoll, Minnesota, USA (1986).
- Ground Water Issue: Light Nonaqueous Phase Liquids. Newell, C.J., S.D. Acree, R.R. Ross, S.G. Hulling. 1995. EPA document EPA/540/S-95/500).

- Handboek voor de karakterisatie van de bodems van de Vlaamse waterlopen volgens TRIADE (2000). Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap, Departement leefmilieu en infrastructuur. AMINAL.
- How to effectively recover free product at leaking underground storage tanks. A guide for state regulators. 1996, EPA.
- Hydrogéologie quantitative 1981), de Marsily G, Ed. Masson, Paris.
- Leidraad bodembescherming. Deel B: Praktijk en uitvoering + bijlagen
- Sdu Uitgevers, 1996 - 1999, Den Haag.
- Monitoring wells and groundwater sampling – “recommended practice”. SIPM-MFSH/2 (maart 1992).
- NEN 5744: Monsterneming van grondwater ten behoeve van de bepaling van metalen, anorganische verbindingen, matig vluchtige organische verbindingen en fysisch chemische eigenschappen.
- NEN 5745: Monsterneming van grondwater ten behoeve van de bepaling van vluchtige verbindingen.
- Practical handbook of ground water monitoring; David M. Nielsen (1991), Lewis Publishers.
- Problemen met het gebruik van kunststof peilbuizen voor onderzoek van het kwaliteit van grondwater. Vreeken, C. & Driessen, A.. H2O (25), 1992, nr. 20, p. 561-563.
- Soil water and ground water sampling ; Neal Wilson, CRC-Lewis Publishers, Tokyo.
- Soil water and ground water sampling. Wilson, Neal (1995). Lewis Publishers.
- Standard handbook of solid and hazardous waste – facility assessments. Sara, Martin (1994).
- Standaardprocedure voor oriënterend bodemonderzoek – OVAM (1997).
- Standaardprocedure voor beschrijvend bodemonderzoek – OVAM (2000).
- Vlaams reglement betreffende de bodemsanering – Vlarebo (B.S. 27.03.1996).
- Vlaams Reglement inzake afvalvoorkoming en – beheer (VLAREA) – OVAM (1998)
- Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media (1990). Farr A.M., R.J. Houghtalen and D.B. McWhorter. Ground Water vol.28, nr. 1. 48 – 56 pp.
- Waterbemonstering, Algemene richtlijnen voor de bewaring en de behandeling van de monsters (1980), Belgische Norm, NBN T91-052, Brussel.

Enkele nuttige internet adressen:

- United States Geological Survey: <http://www.usgs.gov>
- Environmental protection Agency (USA): <http://www.epa.gov>
- American Petroleum Institute: <http://www.api.org>
- Nederlandse Normalisatie-Institute: <http://www.nni.nl/index.htm>
- Belgische Normalisatie-Institute: <http://www.ibn.be/>
- Guide D4700-91(1998)e1 Standard Guide for Soil Sampling from the Vadose Zone: <http://www.astm.org/DATABASE.CART/PAGES/D4700.htm>
- Soil Screening Guidance EPA: <http://www.epa.gov/superfund/resources/soil/index.htm>
- Field Description of Soil Profiles & Slope: <http://www.agronomy.psu.edu/Courses/SOILS101/Labs/profile.html>

Methoden voor algemene anorganische testen

Deze procedure vervangt de procedure van oktober 2010.

Richtlijnen voor de conservering en bewaring van watermonsters worden gegeven in CMA/1/B.

MATRICES: GRONDWATER EN ELUATEN

pH	<ul style="list-style-type: none">• NBN EN ISO 10523:2012 Water quality – Determination of pH (ISO 10523-2008) (CMA/2/I/A.1)
Elektrische geleidbaarheid	<ul style="list-style-type: none">• ISO 7888:1985 Water quality – Determination of electrical conductivity (CMA/2/I/A.2)• NBN EN 27888:1994 Water quality - Determination of electrical conductivity (ISO 7888:1985) (CMA/2/I/A.2)
Droogrest	<ul style="list-style-type: none">• EN 15216:2007 Characterization of waste - Determination of total dissolved solids (TDS) in water and eluates (CMA/2/I/A.3)
Destructiemethoden	<ul style="list-style-type: none">• NBN EN ISO 15587-1:2002 Water quality - Digestion for the determination of selected elements in water - Part 1: Aqua regia digestion (ISO 15587-1:2002) (CMA/2/I/A.6.1)• NBN EN ISO 15587-2:2002 Water quality - Digestion for the determination of selected elements in water - Part 2: Nitric acid digestion (ISO 15587-2:2002) (CMA/2/I/A.6.3)
Opgeloste zuurstof	<ul style="list-style-type: none">• EN 25814:1992 Water quality - Determination of dissolved oxygen – Electrochemical probe method (ISO 5814:1990) (CMA/2/I/A.7)• EN 25813:1992 Water quality - Determination of dissolved oxygen -Iodometric method (ISO 5813:1983)• EPA method 360.3 Measurement of Dissolved Oxygen in Water and Wastewater

Zuurtegraad

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/A.1 van november 2014.

Deze procedure beschrijft een methode voor de bepaling van de pH waarde in regen-, drink en mineraal water, zwembadwater, oppervlakte- en grondwater, huishoudelijk en industrieel afvalwater, en vloeibare slib in een gebied tussen pH 2 en pH 12 met een ionensterkte beneden $I = 0,3 \text{ mol/kg solvent}$ ($\lambda_{25^\circ\text{C}} < 2000 \text{ mS/cm}$) en in een temperatuursgebied tussen 0°C en 50°C.

De procedure zoals beschreven in ISO 10523:2008 is van toepassing mits volgende aanpassingen:

2 APPARATUUR

- §7.4 **Glas**Elektrode en referentie elektrode: Voor het nulpunt van de **glaselektrode** wordt een maximale afwijking van 0,30 pH eenheden of $\pm 18 \text{ mV}$ aanbevolen. De waarde van de helling moet gelegen zijn tussen 95% en 102% van de theoretische helling.

3 PROCEDURE – KALIBRATIE EN AANPASSING VAN HET MEETSYSTEEM

- §9.2 De kalibratie wordt gecontroleerd door een onafhankelijke kalibratie bufferoplossing te meten. In het pH gebied tussen 4 en 10 zal de gemeten pH waarde niet meer dan 0.1 pH eenheden afwijken van de theoretische bufferwaarde.

4 REFERENTIES

- ISO 10523:2008 Water quality – Determination of pH

Elektrische geleidbaarheid

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure van CMA/2/I/A.2 van oktober 2018.

Deze procedure beschrijft de bepaling van de elektrische geleidbaarheid in water (bijvoorbeeld grondwater, eluaten,...). De beschreven methode is bruikbaar voor alle types water in een gebied van 1 tot 20 000 mS/m.

De procedure zoals beschreven in NBN EN 27888: 1994 is van toepassing mits volgende aanvullingen/aanpassingen.

2 AANVULLINGEN EN 27888

De procedure zoals beschreven in NBN EN 27888:1994 is van toepassing mits volgende aanvullingen/aanpassingen:

- §4 Reagentia: Andere reagentia en concentraties mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing.
- §5.4 Thermostatisch bad bij 25°C: niet van toepassing
- §6 Voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt verwezen naar CMA/1/B.
- §7.2 Temperatuurscorrectie: niet van toepassing. Automatische temperatuurscorrectie wordt standaard toegepast.
- §8 Uitdrukking resultaten: zie §3 van deze CMA methode
- §10 Test rapport: niet van toepassing

3 UITDRUKKING VAN DE RESULTATEN

Het resultaat wordt uitgedrukt als de elektrische geleidbaarheid (in mS/m of een andere geldige eenheid) bij de referentietemperatuur van 25°C, tenzij anders vermeld in de wetgeving. Voor metingen die niet bij deze temperatuur zijn uitgevoerd, wordt de gecorrigeerde waarde gerapporteerd en wordt eveneens de effectieve temperatuur waarbij de meting werd uitgevoerd, meegegeven.

4 KWALITEITSCONTROLE

- Bij elke meetreeks wordt een onafhankelijk controlemonster (NaCl of KCl) gemeten in het relevante meetgebied waarbij een criterium van 5 % geldt op de afwijking van de gemeten versus theoretische waarde van het controlemonster.
- Voor de controle van de celconstante (minimaal half jaarlijks) wordt verwezen naar de instellingen van de fabrikant.
- De thermometer wordt minimaal jaarlijks gecontroleerd ten opzichte van een gecertificeerde thermometer. Alternatief kan een onafhankelijke controleoplossing (NaCl of KCl) gemeten worden op lage en hoge temperatuur, waarbij het verschil tussen de 2 meetwaarden < 5%.

5 REFERENTIE

- NBN EN 27888:1994 Waterkwaliteit - Bepaling van de elektrische geleidbaarheid (ISO 7888:1985)

Droogrest in water en eluaten

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/A.3 van november 2007.

De totale hoeveelheid aan opgeloste en onopgeloste bestanddelen (TS-total solids), voor zover deze niet vluchtig zijn bij de aangewende werkomstandigheden, omvat de droogrest bepaling uitgevoerd op ongefiltreerd (afval)water.

De totale hoeveelheid opgeloste bestanddelen (TDS-total dissolved solids), voor zover deze niet vluchtig zijn bij de aangewende werkomstandigheden, omvat de droogrest bepaling uitgevoerd op gefiltreerd (afval)water en eluaten.

De droogrest gaat over het algemeen de bepaling van de asrest vooraf (zie Asrest, CMA/2/I/A.4).

De beschreven methode is geschikt voor de bepaling van opgeloste (en onopgeloste) stoffen in drink-, oppervlakte- en zoutwater, alsook voor huishoudelijk, industrieel afvalwater en eluaten.

2 PRINCIPE

De droogrest van (afval)water en eluaten wordt berekend uit het residu dat bekomen wordt na verdamping en achtereenvolgend drogen (bij 105°C) van een al dan niet gefiltreerd watermonster. Een gekend volume van een goed gehomogeniseerd watermonster wordt ingedampt in een vooraf gewogen porseleinen kroes en gedroogd tot constant gewicht in een oven bij 105°C. De gewichtstoename is een maat voor het totaal gehalte aan opgeloste en onopgeloste stoffen in ongefiltreerd (afval)water, en een maat voor het totale gehalte opgeloste bestanddelen in gefiltreerd (afval)water en eluaten. Dit betreft zowel organische als anorganische componenten in zoverre deze niet vluchtig zijn bij de gekozen droogtemperatuur. De TS (TDS) is afhankelijk van het gebruikte volume ongefiltreerd (gefiltreerd) watermonster en wordt uitgedrukt in mg/l.

3 OPMERKINGEN

- Het residu bekomen na drogen bij 105°C kan nog kristalwater en geocludeerd water bevatten.
- Voor residu's met een hoog olie- of vetgehalte worden twijfelachtige resultaten bekomen door de moeilijkheid om te drogen tot constant gewicht binnen een aanvaardbare tijd.
- Het gebruikte filtermateriaal, de poriëngrootte, de porositeit, het oppervlak, de deeltjesgrootte en de hoeveelheid van het afgezet materiaal op de filter zijn belangrijke factoren die de scheiding tussen de onopgeloste en opgeloste stoffen beïnvloeden.
- Residu achterblijvend na droogrest bepaling van sterk mineraalhoudend water (met een hoog gehalte aan calcium, magnesium, chloriden en sulfaat) is sterk hygroscopisch en vereist langdurig drogen, afkoeling in een exsiccator en snelle weging.
- Fouten kunnen geïntroduceerd worden door de kroesjes onvoldoende af te koelen vóór de meting.
- De weging dient onmiddellijk na afkoeling van het monster in de exsiccator te gebeuren om te vermijden dat opnieuw vocht wordt opgenomen.
- Het verplaatsen van de uitgegloeide en gedroogde kroesjes moet steeds met een tang gebeuren (contact met de huid vermijden).

4 MONSTERBEHANDELING

Het (afval)watermonster moet zo snel mogelijk (binnen 24 uur) na monsternamen geanalyseerd worden teneinde veranderingen tijdens het transport en de eventuele bewaring tot een minimum te beperken.

Het watermonster dient bewaard te worden bij 1 à 5°C vóór de analyse om microbiologische decompositie te minimaliseren.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 5.1 porseleinen kroesjes of geschikt weegrecipiënt: 100 ml
- 5.2 analytische balans nauwkeurig tot op 0,1 mg
- 5.3 moffeloven instelbaar op 800°C
- 5.4 droogstoof instelbaar op $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$
- 5.5 exsiccator met droogmiddel zoals silicagel
- 5.6 volpipetten: 10, 20, 50 ml
- 5.7 membraanfilter: $(0,45 \mu\text{m})$; doormeter 50 mm)
- 5.8 filtreersysteem

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 TOTAAL OPGELOSTE BESTANDDELEN (TDS)

Het (afval)watermonster wordt gefiltreerd op een membraanfilter met een poriëngrootte van $0,45\mu\text{m}$ of werd reeds voorafgaandelijk gefiltreerd zoals bij eluaten. Volg de procedure zoals beschreven in paragraaf 6.3.

6.2 TOTAAL OPGELOSTE EN ONOPGELOSTE BESTANDDELEN (TS)

Het (afval)watermonster wordt als dusdanig in behandeling genomen. Volg de procedure zoals beschreven in paragraaf 6.3.

6.3 PROCEDURE

Alvorens de analyse te starten worden de porseleinen kroesjes gedurende 30 min. uitgedroogd op $\pm 800^{\circ}\text{C}$ in de moffeloven. Na afkoelen in de oven, laat men de kroesjes tot op kamertemperatuur verder afkoelen in een exsiccator. Onmiddellijk vóór de ingebruikname worden de kroesjes, tot op 0,1 mg nauwkeurig, afgewogen.

Een gekend volume met volpipet, gehomogeniseerd monster wordt in een vooraf gewogen kroes gebracht en ingedampt in een droogoven bij $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$. Indien een droogmassa kleiner dan 20 mg achterblijft, wordt een bijkomende hoeveelheid monster toegevoegd aan de bekomen droogrest, met een maximum van 1 liter in zijn totaliteit. Het ingedampte monster wordt verder gedroogd gedurende (minstens) 1 uur bij $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$. De kroes wordt afgekoeld in een exsiccator tot kamertemperatuur en aansluitend gewogen. Het droogproces wordt herhaald (30 min bij 105°C) tot een droogrest wordt bekomen met een massa die niet meer verschilt dan 0.5% van de vorige waarde of 2 mg, indien deze groter is. Indien na een 3^e droogproces (telkens gedurende 0,5 uur)

nog steeds geen constant gewicht bekomen is, wordt het laatst bekomen gewicht in aanmerking genomen (met vermelding ervan op het analyseverslag).

Opmerking: Indien de monsters overnacht (minstens 14 uur) worden gedroogd, mag aangenomen worden dat het drogen volledig is. Voor deze monsters is de controle van het drogen tot constant gewicht niet nodig.

7 BEREKENINGEN

De droogrest bij $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$, uitgedrukt in mg/l, wordt berekend aan de hand van de volgende formule:

$$\text{droogrest}_{105^\circ\text{C}} = \frac{m}{V} \times 1000 \quad (\text{mg/l})$$

met

m = de massa in mg van de rest in het kroesje (droogrest of verdampingsrest) na drogen

V = het volume in ml van het proefmonster (gefiltreerd of ongefiltreerd)

De droogrest (in mg/l) is de TDS waarde voor gefiltreerde watermonsters en eluaten en de TS waarde voor ongefiltreerde watermonsters.

8 CONTROLE

Duplo analyses zijn noodzakelijk. Wanneer de resultaten voor eenzelfde monster onderling niet meer dan 10 % verschillen, worden ze als overeenstemmend beschouwd.

9 REFERENTIE

- NBN EN 15216:2008 Characterization of waste - Determination of total dissolved solids (TDS) in water and eluates.
- NBN EN ISO 5667-3:2018 Water quality – Sampling – Part 3: Preservation and handling of water samples (ISO 5667-3:2018).

Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water – aqua regia ontsluiting

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	4
2	PRINCIPE	4
3	OPMERKINGEN	5
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	6
4.1	<i>Apparatuur</i>	6
4.2	<i>Materiaal</i>	6
5	REAGENTIA en OPLOSSINGEN	6
5.1	<i>Reagentia</i>	6
5.2	<i>Oplossingen</i>	6
6	PROCEDURE	6
6.1	<i>Monstervoorbereiding</i>	6
6.2	<i>Ontsluiting in een open systeem</i>	7
6.3	<i>Ontsluiting in een gesloten systeem</i>	7
6.4	<i>Overbrengen van het monster</i>	8
7	KWALITEITSCONTROLE	8
8	REFERENTIES	8
	BIJLAGE A Ontsluiting in een open systeem met elektrische verwarming	9
A.1	Principe	9
A.2	Apparatuur	9
A.3	Procedure	9
	BIJLAGE B Ontsluiting in een open microgolfovensysteem	11
B.1	Principe	11
B.2	Apparatuur	11
B.3	Procedure	11
	BIJLAGE C Ontsluiting in een gesloten microgolfovensysteem	13
C.1	Principe	13
C.2	Apparatuur	13
C.3	Procedure	13

C.4	Procedure om de relatie tussen microgolfoven vermogen en temperatuur te bepalen bij vermogen-gecontroleerde systemen met drukmeting	14
C.4.1	Vermogenscalibratie	14
C.4.2	Temperatuurscalibratie	15
BIJLAGE D	Ontsluiting in een gesloten systeem met autoclaaf	17
D.1	Principe	17
D.2	Apparatuur	17
D.3	Procedure	17
BIJLAGE E	Speciale ontsluitingsmethoden	19
E.1	Bepaling van arseen	19

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure van CMA/2/I/A.6.1 van **februari 2012**.

Deze procedure beschrijft een methode voor de extractie van spoorelementen uit een waterstaal (bijvoorbeeld grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater) gebruik makend van *aqua regia* als ontsluitingsmedium.

De methode is toepasbaar op alle types van water met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie CMA/2/I/D.7).

De aqua regia ontsluitingsmethode is geen totaalontsluiting en zal dus niet alle elementen volledig vrijzetten. Maar voor de meeste milieutoepassingen voldoet ze.

De aqua regia ontsluiting is toepasbaar voor de vrijzetting van: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, V, Zn.

De methode is niet geschikt voor de ontsluiting van verbindingen zoals SiO_2 , TiO_2 en Al_2O_3 .

De methode is generisch en kan gebruikt worden met verschillende technieken, op voorwaarde dat:

- de samenstelling van de ontsluiting (verhouding monster/zuren) ongewijzigd blijft,
- de ontsluitingstemperatuur gekend is,
- de ontsluitingstijd in overeenstemming is met de temperatuur.

2 PRINCIPE

Het monster wordt ontsloten met aqua regia bij een welbepaalde temperatuur. De temperatuur is minstens het kookpunt (103 °C bij 101,3 kPa) en maximaal 175 °C. Bij het kookpunt is de minimale ontsluitingstijd 120 minuten, de maximumduur van de ontsluiting is vastgelegd op 480 minuten. Zowel de minimum- en de maximumduur halveren bij elke stijging van de ontsluitingstemperatuur van 15 °C.

Bij de ontsluiting worden zowel de metalen die organisch als anorganisch gebonden zijn vrijgezet en omgezet in oplosbare zouten, zodat ze aansluitend kunnen gemeten worden.

Indien nodig wordt de oplossing na ontsluiting nog gefiltreerd.

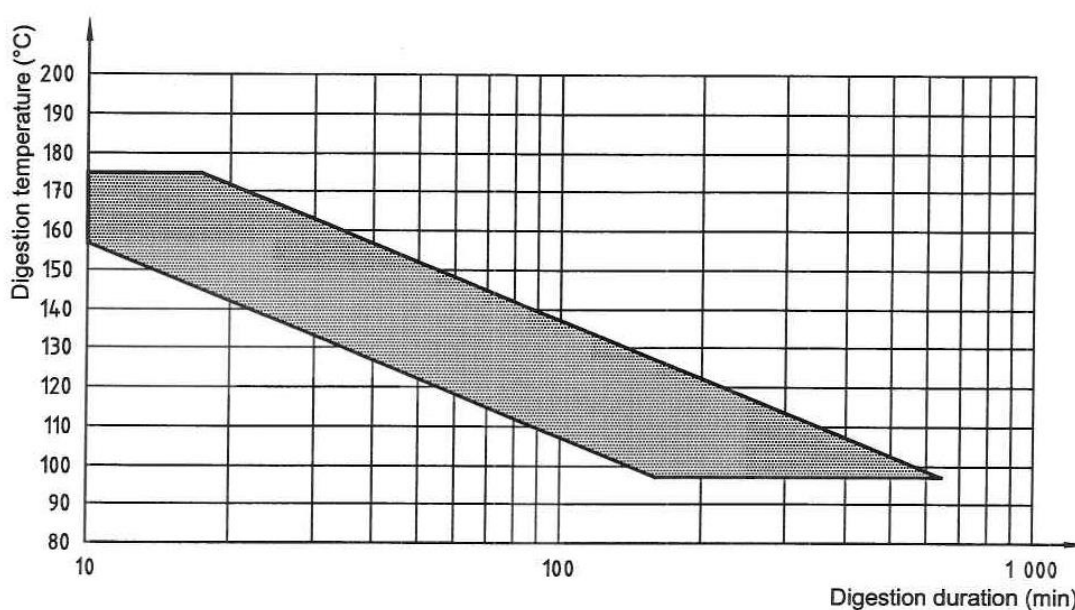
Bij een ontsluitingstijd (Δt), uitgedrukt in minuten, zal de ontsluitingstemperatuur (T_d), uitgedrukt in °C, steeds aan volgende vergelijking voldoen:

$$206,6 - 21,64 * \ln(\Delta t) < T_d < 236,6 - 21,64 * \ln(\Delta t)$$

Hieronder is een tabel en een grafiek weergegeven met de toegestane ontsluitingsduur en –temperaturen.

Ontsluitingstijd (min)	Minimum ontsluitingstemp. (°C)	Maximum ontsluitingstemp. (°C)
10	157	175
20	142	172
40	127	157
60	118	148
90	109	139
120	103	133
150	98	128
180	94	124
240	88	118
300	83	113

Tabel 1: Min en max ontsluitingstemp Td bij een ontsluitigstijd Δt



Grafiek 1: Ontsluitingstemperaturen i.f.v. ontsluitingstijden

3 OPMERKINGEN

- Richtlijn voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt gegeven in CMA/1/B.
- Na een ontsluiting worden de ontsluitingsrecipiënten steeds gereinigd door ze te wassen met een weinig HNO₃ en ze daarna te spoelen met ultra puur water.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 APPARATUUR

- 4.1.1 Verwarmingstoestel, dit kan een elektrische verwarming, **verwarmbare destructieblok** een microgolfoven of een autoclaaf zijn

4.2 MATERIAAL

- 4.2.1 Ontsluitingsrecipiënten, deze moeten temperatuur- en drukresistent zijn en geschikt zijn om het monster-zuurmengsel te kunnen bevatten
- 4.2.2 Maatkolven van 50 of 100 ml
- 4.2.3 Refluxkoelers, bij gebruik van een open ontsluitingssysteem
- 4.2.4 Absorptievaatjes, om vluchtige componenten (zoals Hg) te kunnen capteren bij een open ontsluiting, ze worden gevuld met verdund salpeterzuur of verdunde aqua regia
- 4.2.5 Kooksteentjes of ruwe glazen parels

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 REAGENTIA

- 5.1.1 Ultra puur water, voldoende aan de eisen van ISO 3696 grade 2 water (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m⁻¹, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 MΩ m bij 25 °C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een waterzuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 MΩ m (doorgaan door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm)
- 5.1.2 Zoutzuur, c(HCl) = 12,0 mol/l, ρ = 1,2 kg/l, 37 %m/m
- 5.1.3 Salpeterzuur, c(HNO₃) = 15,8 mol/l, ρ = 1,2 kg/l, 65 %m/m
- 5.1.4 Antischuimingsmiddel, bijvoorbeeld n-dodecaan (C₁₂H₂₆)

5.2 OPLOSSINGEN

- 5.2.1 Aqua regia, dit zuurmengsel wordt verkregen door 3 delen zoutzuur (5.1.2) te mengen met 1 deel salpeterzuur (5.1.3)

6 PROCEDURE

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

6.1 MONSTERVOORBEREIDING

Breng ongeveer nauwkeurig 25,0 ml ± 0,1 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij 6,0 ml $\pm$ 0,1 ml zoutzuur (5.1.2) en 2,0 ml $\pm$ 0,1 ml salpeterzuur (5.1.3). Het kookpunt van dit mengsel is gelijk aan 103 °C bij 101,3 kPa.

Opmerking: De digestieprocedure is gebaseerd op een testportie van 25.0 ml $\pm$ 0.1 ml. Elke testportie groter dan 20 ml is toegestaan, mits het volume van het gebruikte zuur evenredig wordt aangepast.

~~De verhouding monster/aqua regia is steeds ongeveer gelijk aan drie, maar een verhouding tot vier is toegestaan.~~

~~De hoeveelheid monster, en bijgevolg ook de hoeveelheden zuur, kunnen eventueel steeds verhoogd worden. (Bijvoorbeeld 50 ml monster met 12 ml zoutzuur en 4 ml salpeterzuur)~~

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Als het een open ontsluiting betreft, ga dan verder met punt 6.2, indien het een gesloten ontsluiting betreft, ga dan verder met punt 6.3.

Opmerking: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

6.2 ONTSLUITING IN EEN OPEN SYSTEEM

Sluit het ontsluitingsrecipiënt (4.2.1) aan op de refluxkoeler (4.2.3) en sluit het absorptievatje (4.2.4) aan.

Opmerking: Het gebruik van een verwarmbare destructieblok is toegestaan. De destructiebuizen worden tijdens de ontsluiting afgesloten met een schroefdop (vastdraaien en ½ slag terug losdraaien om drukopbouw te vermijden). De digestie wordt uitgevoerd bij (105 $\pm$ 5) °C gedurende minstens 2 uur.

Plaats alles in het verwarmingstoestel en verhoog de temperatuur tot aan het kookpunt.

Houd deze temperatuur minstens 2 uur aan.

Laat na de ontsluiting alles afkoelen en voeg daarna de inhoud van het absorptievatje, indien het gebruikt is, bij het ontsluitingsrecipiënt.

Spoel het absorptievatje en de refluxkoeler na met ultra puur water en voeg alles bij in het ontsluitingsrecipiënt.

Ga dan verder met punt 6.4.

Voorbeelden van open ontsluitingssystemen zijn gegeven in Annex A en B.

6.3 ONTSLUITING IN EEN GESLOTEN SYSTEEM

Sluit het ontsluitingsrecipiënt en weeg het, en plaats het in het verwarmingstoestel.

Verwarm tot een temperatuur T_d van minimum het kookpunt (103 °C bij 101,3 kPa) en maximum 175 °C.

De ontsluitingstijd Δt is minstens 10 min en maximaal 480 min. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun respectievelijke minimum en maximum ontsluitings-temperaturen.

Laat na de ontsluiting het recipiënt afkoelen, en weeg het vervolgens opnieuw. Indien het massaverlies bij dit monster minder is dan het massaverlies van een referentiestandaard die nog goede resultaten gaf, kan er worden verder gewerkt met dit monster.

Opmerking: Het wegen van het ontsluitingsrecipiënt vóór en na ontsluiting is facultatief.

Ga nu verder met punt 6.4.

Voorbeelden van gesloten ontsluitingssystemen zijn gegeven in Annex C en D.

6.4 OVERBRENGEN VAN HET MONSTER

Breng de ontsloten monsters kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.

Leng aan tot de maatstreep.

Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

7 KWALITEITSCONTROLE

Per reeks monsters die ontsloten worden wordt er steeds een procedureblanco ontsloten. Dit is een volume ultra puur water dat de hele ontsluitingsprocedure doorloopt. Hierdoor wordt de zuiverheid van de zuren en eventuele andere contaminaties gecontroleerd.

De performantie van de ontsluitingsprocedure kan nagegaan worden door:

- een gecertificeerd referentiemateriaal te ontsluiten om zo te controleren op ontsluitingsrendement, juistheid en reproduceerbaarheid
- op regelmatige basis een controlemonster te ontsluiten en zo de reproduceerbaarheid na te gaan
- reële monsters te spiken met een gekende hoeveelheid analiet

Afhankelijk van het type ontsluitingssysteem dient minstens 1x per jaar volgende controle/kalibraties te worden uitgevoerd:

- vermogen- en temperatuurskalibratie van microgolfovensystemen
- temperatuurscontrole van destructiebloksystemen

De controle/kalibratie-eis dient te voldoen aan de specificaties van de fabrikant.

8 REFERENTIES

- NBN-EN-ISO 15587-1: Water - Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water - Deel 1 : Aqua regia ontsluiting (ISO 15587-1:2002)

BIJLAGE A**ONTSLUITING IN EEN OPEN SYSTEEM MET ELEKTRISCHE VERWARMING****A.1 Principe**

Een watermonster, met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie CMA/2/I/D.7), wordt ontsloten door te koken met aqua regia onder refluxcondities met behulp van elektrische verwarming gedurende minimaal 2 uur en maximaal 8 uur.

A.2 Apparatuur

Borosilicaatglas is onder normale omstandigheden bruikbaar voor de ontsluiting van watermonsters. Als er echter lage concentraties uitloogbare elementen moeten worden geanalyseerd (bijvoorbeeld B, Na, K en Al) kunnen andere materialen gebruikt worden. Zoals kwarts (hoge temperaturen) en polyetheen of polypropreen (lage temperaturen).

- Ontsluitingsrecipiënt, gemaakt van borosilicaatglas en met een nominaal volume van 100 ml
- Refluxkoeler, gemaakt van borosilicaatglas, watergekoeld en met een minimale lengte van 200 mm
- Kooksteentjes of ruwe glazen pels
- Verwarmingstoestel
- Maatkolven van 100 ml

A.3 Procedure

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

Breng ongeveer nauwkeurig 50,0 ml $\pm$ 0,2 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij kooksteentjes of glazen pels.

Voeg hierbij 12,0 ml $\pm$ 0,2 ml zoutzuur (5.1.2) en 4,0 ml $\pm$ 0,2 ml salpeterzuur (5.1.3).

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Sluit het ontsluitingsrecipiënt aan op de refluxkoeler.

Plaats alles in het verwarmingstoestel en verhoog de temperatuur langzaam tot aan het kookpunt. Zorg ervoor dat de condensatiezone in de refluxkoeler niet hoger komt dan één derde van de hoogte van de koeler.

Houd deze temperatuur minstens 2 uur en maximum 8 uur aan.

Laat na de ontsluiting alles afkoelen. Spoel de refluxkoeler na met ultra puur water en voeg alles bij in het ontsluitingsrecipiënt.

Breng het ontsloten monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.

Leng aan tot de maatstreep.

Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

Opmerking: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

BIJLAGE B

ONTSLUITING IN EEN OPEN MICROGOLFOVENSISTEEM

B.1 Principe

Een watermonster, met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie CMA/2/I/D.7), wordt ontsloten door te koken met aqua regia onder refluxcondities in een microgolfoven gedurende minimaal 2 uur en maximaal 8 uur.

B.2 Apparatuur

Borosilicaatglas is onder normale omstandigheden bruikbaar voor de ontsluiting van watermonsters. Als er echter lage concentraties uitloogbare elementen moeten worden geanalyseerd (bijvoorbeeld B, Na, K en Al) kunnen andere materialen gebruikt worden. Zoals kwarts (hoge temperaturen) en polyetheen of polypropreen (lage temperaturen).

- Ontsluitingsrecipiënt, gemaakt van borosilicaatglas en met een nominaal volume van 50 ml
- Refluxkoeler, gemaakt van borosilicaatglas
- Ruwe glazen parels
- Microgolfoven
- Maatkolven van 50 of 100 ml

B.3 Procedure

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

Breng ongeveer nauwkeurig 25,0 ml $\pm$ 0,1 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij de glazen parels.

Voeg hierbij 6,0 ml $\pm$ 0,1 ml zoutzuur (5.1.2) en 2,0 ml $\pm$ 0,1 ml salpeterzuur (5.1.3).

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Sluit het ontsluitingsrecipiënt aan op de refluxkoeler.

Plaats alles in de microgolfoven en verwarm tot aan het kookpunt.

Houd deze temperatuur minstens 2 uur en maximum 8 uur aan.

Laat na de ontsluiting alles afkoelen. Spoel de refluxkoeler na met ultra puur water en voeg alles bij in het ontsluitingsrecipiënt.

Breng het ontsloten monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.

Leng aan tot de maatstreep.

Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

Opmerking: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

BIJLAGE C**ONTSLUITING IN EEN GESLOTEN MICROGOLFOVENSISTEEM****C.1 Principe**

Een watermonster, met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie CMA/2/I/D.7), wordt ontsloten door met aqua regia te verwarmen in een microgolfoven. De minimale ontsluitingstemperatuur is het kookpunt van de oplossing (103 °C bij 101,3 kPa) en de maximale temperatuur is 175°C. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun bijbehorende temperaturen.

C.2 Apparatuur

- Ontsluitingsrecipiënt, gemaakt van een inert materiaal (bijvoorbeeld PTFE of kwarts) en met een nominaal volume van 100 ml
- Microgolfoven, temperatuurs- of vermogen instelbaar in combinatie met drukmeting
- Maatkolven van 50 of 100 ml
- Thermometer, gecalibreerd minstens over het gebied van 10 °C tot 50 °C, afleesbaar tot op 0,1 °C.

C.3 Procedure

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

Breng ongeveer nauwkeurig 25,0 ml $\pm$ 0,1 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij 6,0 ml $\pm$ 0,1 ml zoutzuur (5.1.2) en 2,0 ml $\pm$ 0,1 ml salpeterzuur (5.1.3).

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Sluit het ontsluitingsrecipiënt en weeg het, en plaats het in de microgolfoven.

Verwarm tot een temperatuur T_d van minimum het kookpunt (103°C bij 101,3 kPa) en maximum 175 °C.

De ontsluitingstijd Δt is minstens 10 min en maximaal 480 min. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun respectievelijke minimum en maximum ontsluitings-temperaturen. Kies de ontsluitingstijden en –temperaturen zodanig dat er steeds binnen het grijs gekleurde gebied van grafiek 1 gewerkt wordt.

Laat na de ontsluiting het recipiënt afkoelen, en weeg het vervolgens opnieuw.

Indien het massaverlies bij dit monster minder is dan het massaverlies van een referentiestandaard die nog goede resultaten gaf, kan er worden verder gewerkt met dit monster.

Opmerking: Het wegen van het ontsluitingsrecipiënt vóór en na ontsluiting is facultatief.

Breng het ontsloten monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.

Leng aan tot de maatstreep.

Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

Opmerking: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

C.4 Procedure om de relatie tussen microgolfoven vermogen en temperatuur te bepalen bij vermogen-gecontroleerde systemen met drukmeting

Verskillende gesloten microgolfoven systemen zijn eerder vermogen-gecontroleerd dan temperatuurs-gecontroleerd. Deze toestellen hebben wel de mogelijkheid om de druk op het ontsluitingsrecipiënt te meten.

Hieronder zijn de procedures beschreven om de relatie tussen vermogen en temperatuur te bepalen.

C.4.1 Vermogenscalibratie

De vermogenscalibratie moet periodiek (minstens 1x per jaar) uitgevoerd worden en dient te voldoen aan de specificaties van de leverancier.

De calibratie methode die nodig is hangt af van het type elektronisch systeem dat door de producent wordt gebruikt om lage vermogens te genereren. Maar weinig systemen hebben een accurate lineaire relatie tussen percentages uitgaand vermogen en geabsorbeerd vermogen. Indien lineaire circuits werden gebruikt kan de calibratiecurve worden opgesteld door een tweepunts-calibratie. Anders is er een meer-punts-calibratie vereist.

Bij een meer-punts-calibratie wordt het geabsorbeerde vermogen bepaald aan de hand van een reeks verschillende vermogensinstellingen. Waarbij er een concentratie van punten wordt genomen in het werkingsgebied. Non-lineariteit komt vaak voor in het hogere gedeelte van de calibratie.

Om te bepalen of er al dan niet een tweepunts- of een meer-punts-calibratie gebruikt moet worden wordt volgende methode toegepast.

Meet het vermogen bij 100 % en 50 % zoals hieronder wordt beschreven. Bereken de vermogensinstelling overeenstemmend met het vereiste vermogen uit de calibratie. Meet het geabsorbeerde vermogen bij die partiële vermogensinstelling. Het geabsorbeerde gemeten vermogen mag maar maximaal 50 W verschillen met het ingestelde vermogen, indien het meer is moet de meer-punts-calibratie gebruikt worden.

Het geabsorbeerde vermogen wordt als volgt bepaald:

Breng een hoeveelheid water, bijvoorbeeld 1000 g, op kamertemperatuur in een beker die niet significant microgolfstralen absorbeert (polyetheen of polypropreen, géén glas).

Meet de temperatuur tot op $\pm 0,1$ °C.

Plaats de beker in de microgolfoven, op een plaats waar de monsters zich ook bevinden.

Laat de microgolfoven op een bepaald specifiek vermogen werken gedurende een bepaalde periode (bijvoorbeeld 2 min).

Verwijder de beker en roer goed.

Meet de temperatuur tot op $\pm 0,1$ °C.

Bepaal het vermogen P, uitgedrukt in Watt, met volgende vergelijking:

$$P = \frac{\Delta T * m * c_p}{t}$$

Waarbij:

ΔT	het verschil in temperatuur is, uitgedrukt in °C, tussen begin- en eindtemperatuur,	
m	de massa water uitgedrukt in g,	
c_p	de specifieke warmtecapaciteit bij constante druk voor water	[= 4,18 J/(g*°C)],
t	de tijd, uitgedrukt in seconden.	

C.4.2 Temperatuurscalibratie

Meet, bij constante kamertemperatuur T_a , de ontsluitingsdruk p, uitgedrukt in kPa, bij verschillende vermogensinstellingen. Gebruik makend van 25,0 ml $\pm$ 0,1 ml ultra puur water gemengd met dezelfde volumes zoutzuur en salpeterzuur gebruikt bij de ontsluiting.

Gebruik alle posities in de oven en gebruik een identiek monster voor alle posities.

Bereken de ontsluitingstemperatuur T_d , uitgedrukt in °C, overeenkomstig met de druk p, uitgedrukt in kPa, van de verdunde aqua regia met behulp van volgende vergelijking:

$$T_d = 38,9 + 3,00 * (\ln p)^2$$

Bepaal voor elke vermogensinstelling het corresponderende microgolffermogen met behulp van de vergelijking uit C.4.1.

Zet voor de calibratie de ontsluitingstemperatuur uit in functie van het microgolffermogen.

De temperatuurscalibratie moet steeds gere-evalueerd worden als er een wijziging gebeurt in het microgolffovensysteem. Dit kan zijn, een ander type ontsluitingsrecipiënt, een andere monster/zuur-verhouding of een ander ontsluitingsvolume.

Het bepalen van de relatie tussen de temperatuur en het vermogen voor de monsterontsluiting wordt steeds als volgt opgebouwd:

Kies de ontsluitingstemperatuur T_d .

Bereken het benodigde vermogen voor deze temperatuur aan de hand van de hierboven opgestelde temperatuurscalibratie.

Bereken de vermogensinstelling aan de hand van de vergelijking uit C.4.1.

Opmerkingen:

1. De procedure is enkel bruikbaar voor temperaturen lager dan 120 °C, wegens de invloed van de uitzetting van de lucht in het ontsluitingsrecipiënt.
2. Vermogengecontroleerde microgolfenergie doet de ontsluitingstemperatuur stijgen boven kamertemperatuur. Hierdoor is de temperatuurscalibratie enkel geldig voor de kamertemperatuur tijdens de calibratie. Indien de kamertemperatuur tijdens de ontsluitingen verschilt, zal de actuele temperatuur $T_{a,monster} - T_{a,cal}$ hoger zijn dan berekend. Controleer dan of de ontsluitingscondities nog binnen het gebied in grafiek 1 vallen.

BIJLAGE D**ONTSLUITING IN EEN GESLOTEN SYSTEEM MET AUTOCLAAF****D.1 Principe**

Een watermonster, met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie CMA/2/I/D7), wordt ontsloten door met aqua regia te verwarmen in een microgolfoven. De minimale ontsluitingstemperatuur is het kookpunt van de oplossing (103 °C bij 101,3 kPa) en de maximale temperatuur is 175°C. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun bijbehorende temperaturen.

D.2 Apparatuur

- Ontsluitingsrecipiënt, gemaakt van een inert materiaal (bijvoorbeeld PTFE of kwarts) en met een nominaal volume van 100 ml
- Autoclaaf, drukinstelbaar zodat er in het temperatuursgebied van 103 °C tot 175 °C gewerkt kan worden
- Maatkolven van 50 of 100 ml

D.3 Procedure

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

Breng ongeveer nauwkeurig 50,0 ml $\pm$ 0,2 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij 12,0 ml $\pm$ 0,2 ml zoutzuur (5.1.2) en 4,0 ml $\pm$ 0,2 ml salpeterzuur (5.1.3).

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Sluit het ontsluitingsrecipiënt en weeg het, en plaats het in de autoclaaf.

Stel de druk in tot op de waarde gelijk aan de gasdruk van water bij de ontsluitingstemperatuur T_d .

De ontsluitingstijd Δt is minstens 10 min en maximaal 480 min. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun respectievelijke minimum en maximum ontsluitings-temperaturen. Kies de ontsluitingstijden en –temperaturen zodanig dat er steeds binnen het grijs gekleurde gebied van grafiek 1 gewerkt wordt.

Laat na de ontsluiting het recipiënt afkoelen, en weeg het vervolgens opnieuw.

Indien het massaverlies bij dit monster minder is dan het massaverlies van een referentiestandaard die nog goede resultaten gaf, kan er worden verder gewerkt met dit monster.

Breng het ontsloten monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.

Leng aan tot de maatstreep.

Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

Opmerking: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

BIJLAGE E

SPECIALE ONTSLUITINGSMETHODEN

E.1 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_2SO_4 en $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water –salpeterzuurontsluiting

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	4
2	PRINCIPE	4
3	OPMERKINGEN	5
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	6
4.1	<i>Apparatuur</i>	6
4.2	<i>Materiaal</i>	6
5	REAGENTIA en OPLOSSINGEN	6
5.1	<i>Reagentia</i>	6
6	PROCEDURE	6
6.1	<i>Monstervoorbereiding</i>	6
6.2	<i>Ontsluiting in een open systeem</i>	7
6.3	<i>Ontsluiting in een gesloten systeem</i>	7
6.4	<i>Overbrengen van het monster</i>	9
7	KWALITEITSCONTROLE	9
8	REFERENTIES	9
	BIJLAGE A Ontsluiting in een open systeem met elektrische verwarming	10
A.1	Principe	10
A.2	Apparatuur	10
A.3	Procedure	10
	BIJLAGE B Ontsluiting in een open microgolfovensysteem	12
B.1	Principe	12
B.2	Apparatuur	12
B.3	Procedure	12
	BIJLAGE C Ontsluiting in een gesloten microgolfovensysteem	14
C.1	Principe	14
C.2	Apparatuur	14
C.3	Procedure	14

C.4	Procedure om de relatie tussen microgolfoven vermogen en temperatuur te bepalen bij vermogen-gecontroleerde systemen met drukmeting	15
C.4.1	Vermogenscalibratie	15
C.4.2	Temperatuurscalibratie	16
BIJLAGE D	Ontsluiting in een gesloten systeem met autoclaaf	18
D.1	Principe	18
D.2	Apparatuur	18
D.3	Procedure	18

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure van CMA/2/I/A.6.3 van **februari 2012**.

Deze procedure beschrijft een methode voor de extractie van sporelementen uit een waterstaal (bijvoorbeeld grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater) gebruik makend van salpeterzuur als ontsluitingsmedium.

De methode is toepasbaar op alle types van water met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie CMA/2/I/D.7).

De salpeterzuurontsluitingsmethode is geen totaalontsluiting en zal dus niet alle elementen volledig vrijzetten. Maar voor de meeste milieutoepassingen voldoet ze.

De salpeterzuurontsluitingsmethode is toepasbaar voor de vrijzetting van: Al*, As, B, Ba*, Be*, Ca, Cd, Co, Cr*, Cu, Fe*, Hg, K, Mg*, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Se, Sr, Tl, V*, Zn. De asterix geeft aan dat er lagere waarden gevonden kunnen worden in vergelijking met de aqua regia ontsluiting (zie CMA/2/I/A.6.1).

De methode is niet geschikt voor de ontsluiting van verbindingen zoals SiO₂, TiO₂ en Al₂O₃.

De methode is generisch en kan gebruikt worden met verschillende technieken, op voorwaarde dat:

- de samenstelling van de ontsluiting (verhouding monster/zuren) ongewijzigd blijft,
- de ontsluitingstemperatuur gekend is,
- de ontsluitingstijd in overeenstemming is met de temperatuur.

2 PRINCIPE

Het monster wordt ontsloten met salpeterzuur bij een welbepaalde temperatuur. De temperatuur is minstens het kookpunt (103 °C bij 101,3 kPa) en maximaal 175 °C. Bij het kookpunt is de minimale ontsluitingstijd 120 minuten, de maximumduur van de ontsluiting is vastgelegd op 480 minuten. Zowel de minimum- en de maximumduur halveren bij elke stijging van de ontsluitingstemperatuur van 15 °C.

Bij de ontsluiting worden zowel de metalen die organisch als anorganisch gebonden zijn vrijgezet en omgezet in oplosbare zouten, zodat ze aansluitend kunnen gemeten worden.

Indien nodig wordt de oplossing na ontsluiting nog gefiltreerd.

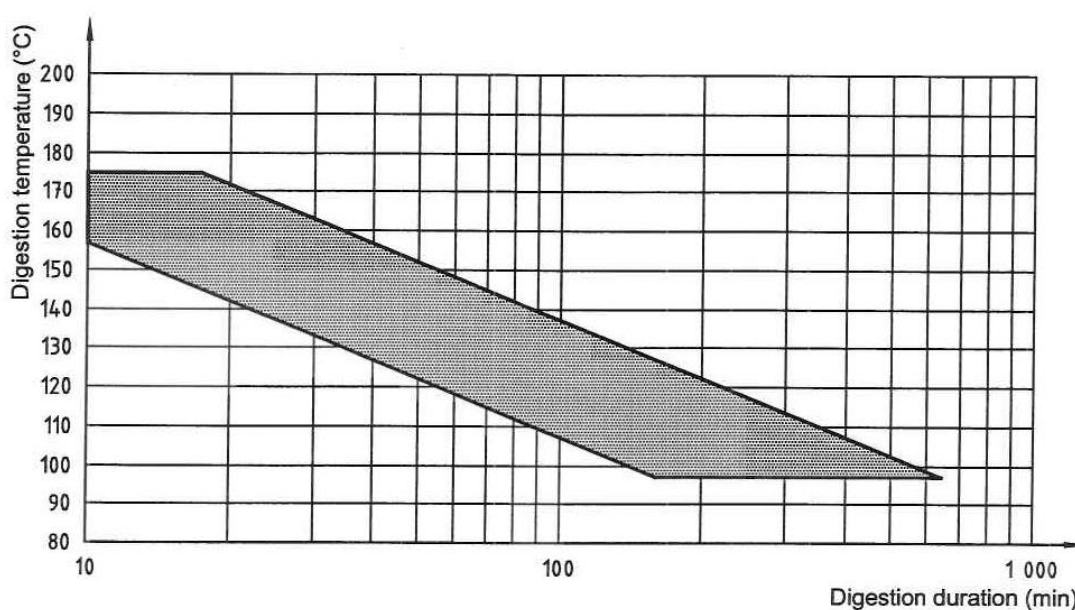
Bij een ontsluitingstijd (Δt), uitgedrukt in minuten, zal de ontsluitingstemperatuur (T_d), uitgedrukt in °C, steeds aan volgende vergelijking voldoen:

$$206,6 - 21,64 \cdot \ln(\Delta t) < T_d < 236,6 - 21,64 \cdot \ln(\Delta t)$$

Hieronder is een tabel en een grafiek weergegeven met de toegestane ontsluitingsduur en –temperaturen.

Ontsluitingstijd (min)	Minimum ontsluitingstemp. (°C)	Maximum ontsluitingstemp. (°C)
10	157	175
20	142	172
40	127	157
60	118	148
90	109	139
120	103	133
150	98	128
180	94	124
240	88	118
300	83	113

Tabel 1: Min en max ontsluitingstemp Td bij een ontsluitigstijd Δt



Grafiek 1: Ontsluitingstemperaturen i.f.v. ontsluitingstijden

3 OPMERKINGEN

- Richtlijn voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt gegeven in CMA/1/B.
- Na een ontsluiting worden de ontsluitingsrecipiënten steeds gereinigd door ze te wassen met een weinig HNO_3 en ze daarna te spoelen met ultra puur water.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 APPARATUUR

- 4.1.1 Verwarmingstoestel, dit kan een elektrische verwarming, **verwarmbare destructieblok**, een microgolfoven of een autoclaaf zijn

4.2 MATERIAAL

- 4.2.1 Ontsluitingsrecipiënten, deze moeten temperatuur- en drukresistent zijn en geschikt zijn om het monster-zuurmengsel te kunnen bevatten
- 4.2.2 Maatkolven van 50 of 100 ml
- 4.2.3 Refluxkoelers, bij gebruik van een open ontsluitingssysteem
- 4.2.4 Absorptievaatjes, om vluchtige componenten (zoals Hg) te kunnen capteren bij een open ontsluiting, ze worden gevuld met verdund salpeterzuur of verdunde aqua regia
- 4.2.5 Kooksteentjes of ruwe glazen parels

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 REAGENTIA

- 5.1.1 Ultra puur water, voldoende aan de eisen van ISO 3696 grade 2 water (elektrische geleidbaarheid kleiner dan $0,1 \text{ mS m}^{-1}$, equivalent met een weerstand groter dan $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$ bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een waterzuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ (doorgaan door leveranciers uitgedrukt als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$)
- 5.1.2 Ammoniakoplossing, 25 %m/m
- 5.1.3 Salpeterzuur, $c(\text{HNO}_3) = 15,8 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,2 \text{ kg/l}$, 65 %m/m
- 5.1.4 Antischuimingsmiddel, bijvoorbeeld n-dodecaan ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$)

6 PROCEDURE

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

6.1 MONSTERVEROORBEREIDING

Breng ongeveer nauwkeurig $25,0 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$ monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij $6,25 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$ salpeterzuur (5.1.3). Het kookpunt van dit mengsel is gelijk aan 103°C bij $101,3 \text{ kPa}$.

~~De hoeveelheid monster, en bijgevolg ook de hoeveelheden zuur, kunnen eventueel steeds verhoogd worden. (Bijvoorbeeld 50 ml monster met 12,5 ml salpeterzuur)~~

Opmerking: De digestieprocedure is gebaseerd op een testportie van $25,0 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$. Elke testportie groter dan 20 ml is toegestaan, mits het volume van het gebruikte zuur evenredig wordt aangepast.

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Als het een open ontsluiting betreft, ga dan verder met punt 6.2, indien het een gesloten ontsluiting betreft, ga dan verder met punt 6.3.

Opmerking: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

6.2 ONTSLUITING IN EEN OPEN SYSTEEM

Sluit het ontsluitingsrecipiënt (4.2.1) aan op de refluxkoeler (4.2.3) en sluit het absorptievaatje (4.2.4) aan.

Opmerking: Het gebruik van een verwarmbare destructieblok is toegestaan. De destructiebuizen worden tijdens de ontsluiting afgesloten met een schroefdop (vastdraaien en ½ slag terug losdraaien om drukopbouw te vermijden). De digestie wordt uitgevoerd bij $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ gedurende minstens 2 uur.

Plaats alles in het verwarmingstoestel en verhoog de temperatuur tot aan het kookpunt.

Houd deze temperatuur minstens 2 uur aan.

Laat na de ontsluiting alles afkoelen en voeg daarna de inhoud van het absorptievaatje, indien het gebruikt is, bij het ontsluitingsrecipiënt.

Spoel het absorptievaatje en de refluxkoeler na met ultra puur water en voeg alles bij in het ontsluitingsrecipiënt.

Ga dan verder met punt 6.4.

Voorbeelden van open ontsluitingssystemen zijn gegeven in Annex A en B.

6.3 ONTSLUITING IN EEN GESLOTEN SYSTEEM

Sluit het ontsluitingsrecipiënt en weeg het, en plaats het in het verwarmingstoestel.

Verwarm tot een temperatuur T_d van minimum het kookpunt (103°C bij 101,3 kPa) en maximum 175°C .

De ontsluitingstijd Δt is minstens 10 min en maximaal 480 min. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun respectievelijke minimum en maximum ontsluitings-temperaturen.

Laat na de ontsluiting het recipiënt afkoelen, en weeg het vervolgens opnieuw. Indien het massaverlies bij dit monster minder is dan het massaverlies van een referentiestandaard die nog goede resultaten gaf, kan er worden verder gewerkt met dit monster.

Opmerking: Het wegen van het ontsluitingsrecipiënt vóór en na ontsluiting is facultatief.

Ga nu verder met punt 6.4.

Voorbeelden van gesloten ontsluitingssystemen zijn gegeven in Annex C en D.

6.4 OVERBRENGEN VAN HET MONSTER

Breng de ontsloten monsters kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.

Leng aan tot de maatstreep.

Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

7 KWALITEITSCONTROLE

Per reeks monsters die ontsloten worden wordt er steeds een procedureblanco ontsloten. Dit is een volume ultra puur water dat de hele ontsluitingsprocedure doorloopt.

Hierdoor wordt de zuiverheid van de zuren en eventuele andere contaminaties gecontroleerd.

De performantie van de ontsluitingsprocedure kan nagegaan worden door:

- een gecertificeerd referentiemateriaal te ontsluiten om zo te controleren op ontsluitingsrendement, juistheid en reproduceerbaarheid
- op regelmatige basis een controlemonster te ontsluiten en zo de reproduceerbaarheid na te gaan
- reële monsters te spiken met een gekende hoeveelheid analiet

Afhankelijk van het type ontsluitingssysteem dient minstens 1x per jaar volgende controle/kalibraties te worden uitgevoerd:

- vermogen- en temperatuurskalibratie van microgolfovensystemen
- temperatuurscontrole van destructiebloksystemen

De controle/kalibratie-eis dient te voldoen aan de specificaties van de fabrikant.

8 REFERENTIES

- NBN-EN-ISO 15587-2: Water - Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water - Deel 2: Ontsluiting met salpeterzuur (ISO 15587-2:2002)

BIJLAGE A**ONTSLUITING IN EEN OPEN SYSTEEM MET ELEKTRISCHE VERWARMING****A.1 Principe**

Een watermonster, met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie CMA/2/I/D.7), wordt ontsloten door te koken met salpeterzuur onder refluxcondities met behulp van elektrische verwarming gedurende minimaal 2 uur en maximaal 8 uur.

A.2 Apparatuur

Borosilicaatglas is onder normale omstandigheden bruikbaar voor de ontsluiting van watermonsters. Als er echter lage concentraties uitloogbare elementen moeten worden geanalyseerd (bijvoorbeeld B, Na, K en Al) kunnen andere materialen gebruikt worden. Zoals kwarts (hoge temperaturen) en polyetheen of polypropreen (lage temperaturen).

- Ontsluitingsrecipiënt, gemaakt van borosilicaatglas en met een nominaal volume van 100 ml
- Refluxkoeler, gemaakt van borosilicaatglas, watergekoeld en met een minimale lengte van 200 mm
- Kooksteentjes of ruwe glazen parels
- Verwarmingstoestel
- Maatkolven van 100 ml

A.3 Procedure

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

Breng ongeveer nauwkeurig 40,0 ml $\pm$ 0,2 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij kooksteentjes of glazen parels.

Voeg hierbij 10,0 ml $\pm$ 0,2 ml salpeterzuur (5.1.3).

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Sluit het ontsluitingsrecipiënt aan op de refluxkoeler.

Plaats alles in het verwarmingstoestel en verhoog de temperatuur langzaam tot aan het kookpunt. Zorg ervoor dat de condensatiezone in de refluxkoeler niet hoger komt dan één derde van de hoogte van de koeler.

Houd deze temperatuur minstens 2 uur en maximum 8 uur aan.

Laat na de ontsluiting alles afkoelen. Spoel de refluxkoeler na met ultra puur water en voeg alles bij in het ontsluitingsrecipiënt.

Breng het ontsloten monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.

Leng aan tot de maatstreep.

Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

Opmerking: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

BIJLAGE B

ONTSLUITING IN EEN OPEN MICROGOLFOVENSYSTEEM

B.1 Principe

Een watermonster, met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie CMA/2/I/D.7), wordt ontsloten door te koken met salpeterzuur onder refluxcondities in een microgolfoven gedurende minimaal 2 uur en maximaal 8 uur.

B.2 Apparatuur

Borosilicaatglas is onder normale omstandigheden bruikbaar voor de ontsluiting van watermonsters. Als er echter lage concentraties uitloegbare elementen moeten worden geanalyseerd (bijvoorbeeld B, Na, K en Al) kunnen andere materialen gebruikt worden. Zoals kwarts (hoge temperaturen) en polyetheen of polypropreen (lage temperaturen).

- Ontsluitingsrecipiënt, gemaakt van borosilicaatglas en met een nominaal volume van 50 ml
- Refluxkoeler, gemaakt van borosilicaatglas
- Ruwe glazen parels
- Microgolfoven
- Maatkolven van 50 of 100 ml

B.3 Procedure

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

Breng ongeveer nauwkeurig 20,0 ml $\pm$ 0,1 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij de glazen parels.

Voeg hierbij 5,0 ml $\pm$ 0,1 ml salpeterzuur (5.1.3).

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Sluit het ontsluitingsrecipiëntaan op de refluxkoeler.

Plaats alles in de microgolfoven en verwarm tot aan het kookpunt.

Houd deze temperatuur minstens 2 uur en maximum 8 uur aan.

Laat na de ontsluiting alles afkoelen. Spoel de refluxkoeler na met ultra puur water en voeg alles bij in het ontsluitingsrecipiënt.

Breng het ontsloten monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.

Leng aan tot de maatstreep.

Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

Opmerking: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

BIJLAGE C**ONTSLUITING IN EEN GESLOTEN MICROGOLFOVENSISTEEM****C.1 Principe**

Een watermonster, met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie CMA/2/I/D.7), wordt ontsloten door met salpeterzuur te verwarmen in een microgolfoven. De minimale ontsluitingstemperatuur is het kookpunt van de oplossing (103 °C bij 101,3 kPa) en de maximale temperatuur is 175°C. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun bijbehorende temperaturen.

C.2 Apparatuur

- Ontsluitingsrecipiënt, gemaakt van een inert materiaal (bijvoorbeeld PTFE of kwarts) en met een nominaal volume van 100 ml
- Microgolfoven, temperatuurs- of vermogen instelbaar in combinatie met drukmeting
- Maatkolven van 50 of 100 ml
- Thermometer, gecalibreerd minstens over het gebied van 10 °C tot 50 °C, afleesbaar tot op 0,1 °C.

C.3 Procedure

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

Breng ongeveer nauwkeurig 20,0 ml $\pm$ 0,1 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij 5,0 ml $\pm$ 0,1 ml salpeterzuur (5.1.3).

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Sluit het ontsluitingsrecipiënt en weeg het, en plaats het in de microgolfoven.

Verwarm tot een temperatuur T_d van minimum het kookpunt (103°C bij 101,3 kPa) en maximum 175 °C.

De ontsluitingstijd Δt is minstens 10 min en maximaal 480 min. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun respectievelijke minimum en maximum ontsluitings-temperaturen. Kies de ontsluitingstijden en –temperaturen zodanig dat er steeds binnen het grijs gekleurde gebied van grafiek 1 gewerkt wordt.

Laat na de ontsluiting het recipiënt afkoelen, en weeg het vervolgens opnieuw.

Indien het massaverlies bij dit monster minder is dan het massaverlies van een referentiestandaard die nog goede resultaten gaf, kan er worden verder gewerkt met dit monster.

Opmerking: Het wegen van het ontsluitingsrecipiënt vóór en na ontsluiting is facultatief.

Breng het ontsloten monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.

Leng aan tot de maatstreep.

Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

Opmerking: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

C.4 Procedure om de relatie tussen microgolfoven vermogen en temperatuur te bepalen bij vermogen-gecontroleerde systemen met drukmeting

Verskillende gesloten microgolfoven systemen zijn eerder vermogen-gecontroleerd dan temperatuurs-gecontroleerd. Deze toestellen hebben wel de mogelijkheid om de druk op het ontsluitingsrecipiënt te meten.

Hieronder zijn de procedures beschreven om de relatie tussen vermogen en temperatuur te bepalen.

C.4.1 Vermogenscalibratie

De vermogenscalibratie moet periodiek (minstens 1x per jaar) uitgevoerd worden en dient te voldoen aan de specificaties van de leverancier.

De calibratie methode die nodig is hangt af van het type elektronisch systeem dat door de producent wordt gebruikt om lage vermogens te genereren. Maar weinig systemen hebben een accurate lineaire relatie tussen percentages uitgaand vermogen en geabsorbeerd vermogen. Indien lineaire circuits werden gebruikt kan de calibratiecurve worden opgesteld door een twee-punts-calibratie. Anders is er een meer-punts-calibratie vereist.

Bij een meer-punts-calibratie wordt het geabsorbeerde vermogen bepaald aan de hand van een reeks verschillende vermogensinstellingen. Waarbij er een concentratie van punten wordt genomen in het werkingsgebied. Non-lineariteit komt vaak voor in het hogere gedeelte van de calibratie.

Om te bepalen of er al dan niet een twee-punts- of een meer-punts-calibratie gebruikt moet worden wordt volgende methode toegepast.

Meet het vermogen bij 100 % en 50 % zoals hieronder wordt beschreven. Bereken de vermogensinstelling overeenstemmend met het vereiste vermogen uit de calibratie. Meet het geabsorbeerde vermogen bij die partiële vermogensinstelling. Het geabsorbeerde gemeten vermogen mag maar maximaal 50 W verschillen met het ingestelde vermogen, indien het meer is moet de meer-punts-calibratie gebruikt worden.

Het geabsorbeerde vermogen wordt als volgt bepaald:

Breng een hoeveelheid water, bijvoorbeeld 1000 g, op kamertemperatuur in een beker die niet significant microgolfstralen absorbeert (polyetheen of polypropreen, géén glas).

Meet de temperatuur tot op $\pm 0,1$ °C.

Plaats de beker in de microgolfoven, op een plaats waar de monsters zich ook bevinden.

Laat de microgolfoven op een bepaald specifiek vermogen werken gedurende een bepaalde periode (bijvoorbeeld 2 min).

Verwijder de beker en roer goed.

Meet de temperatuur tot op $\pm 0,1$ °C.

Bepaal het vermogen P, uitgedrukt in Watt, met volgende vergelijking:

$$P = \frac{\Delta T * m * c_p}{t}$$

Waarbij:

ΔT	het verschil in temperatuur is, uitgedrukt in °C, tussen begin- en eindtemperatuur,	
m	de massa water uitgedrukt in g,	
c_p	de specifieke warmtecapaciteit bij constante druk voor water	[= 4,18 J/(g*°C)],
t	de tijd, uitgedrukt in seconden.	

C.4.2 Temperatuurscalibratie

Meet, bij constante kamertemperatuur T_a , de ontsluitingsdruk p, uitgedrukt in kPa, bij verschillende vermogensinstellingen. Gebruik makend van 20,0 ml $\pm 0,1$ ml ultra puur water gemengd met dezelfde volumes zoutzuur en salpeterzuur gebruikt bij de ontsluiting.

Gebruik alle posities in de oven en gebruik een identiek monster voor alle posities.

Bereken de ontsluitingstemperatuur T_d , uitgedrukt in °C, overeenkomstig met de druk p, uitgedrukt in kPa, van de verdunde aqua regia met behulp van volgende vergelijking:

$$T_d = 38,9 + 3,00 * (\ln p)^2$$

Bepaal voor elke vermogensinstelling het corresponderende microgolffermogen met behulp van de vergelijking uit C.4.1.

Zet voor de calibratie de ontsluitingstemperatuur uit in functie van het microgolffermogen.

De temperatuurscalibratie moet steeds gere-evalueerd worden als er een wijziging gebeurt in het microgolfovensysteem. Dit kan zijn, een ander type ontsluitingsrecipiënt, een andere monster/zuur-verhouding of een ander ontsluitingsvolume.

Het bepalen van de relatie tussen de temperatuur en het vermogen voor de monsterontsluiting wordt steeds als volgt opgebouwd:

Kies de ontsluitingstemperatuur T_d .

Bereken het benodigde vermogen voor deze temperatuur aan de hand van de hierboven opgestelde temperatuurscalibratie.

Bereken de vermogensinstelling aan de hand van de vergelijking uit C.4.1.

Opmerkingen:

1. De procedure is enkel bruikbaar voor temperaturen lager dan 120 °C, wegens de invloed van de uitzetting van de lucht in het ontsluitingsrecipiënt.
2. Vermogengecontroleerde microgolfenergie doet de ontsluitingstemperatuur stijgen boven kamertemperatuur. Hierdoor is de temperatuurscalibratie enkel geldig voor de kamertemperatuur tijdens de calibratie. Indien de kamertemperatuur tijdens de ontsluitingen verschilt, zal de actuele temperatuur $T_{a,monster} - T_{a,cal}$ hoger zijn dan berekend. Controleer dan of de ontsluitingscondities nog binnen het gebied in grafiek 1 vallen.

BIJLAGE D**ONTSLUITING IN EEN GESLOTEN SYSTEEM MET AUTOCLAAF****D.1 Principe**

Een watermonster, met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l (zie WAC/III/D/002) en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l (zie CMA/2/I/D7), wordt ontsloten door met salpeterzuur te verwarmen in een microgolfoven. De minimale ontsluitingstemperatuur is het kookpunt van de oplossing (103 °C bij 101,3 kPa) en de maximale temperatuur is 175°C. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun bijbehorende temperaturen.

D.2 Apparatuur

- Ontsluitingsrecipiënt, gemaakt van een inert materiaal (bijvoorbeeld PTFE of kwarts) en met een nominaal volume van 100 ml
- Autoclaaf, drukinstelbaar zodat er in het temperatuursgebied van 103 °C tot 175 °C gewerkt kan worden
- Maatkolven van 50 of 100 ml

D.3 Procedure

Was alvorens te beginnen alle onderdelen van de ontsluitingsapparatuur die in contact komen met het monster met salpeterzuur. Spoel vervolgens meerdere malen na met ultra puur water.

Breng ongeveer nauwkeurig 40,0 ml $\pm$ 0,2 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij 10,0 ml $\pm$ 0,2 ml salpeterzuur (5.1.3).

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (5.1.4) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Sluit het ontsluitingsrecipiënt en weeg het, en plaats het in de autoclaaf.

Stel de druk in tot op de waarde gelijk aan de gasdruk van water bij de ontsluitingstemperatuur T_d .

De ontsluitingstijd Δt is minstens 10 min en maximaal 480 min. Zie tabel 1 en grafiek 1 voor de ontsluitingstijden en hun respectievelijke minimum en maximum ontsluitings-temperaturen. Kies de ontsluitingstijden en –temperaturen zodanig dat er steeds binnen het grijs gekleurde gebied van grafiek 1 gewerkt wordt.

Laat na de ontsluiting het recipiënt afkoelen, en weeg het vervolgens opnieuw.

Indien het massaverlies bij dit monster minder is dan het massaverlies van een referentiestandaard die nog goede resultaten gaf, kan er worden verder gewerkt met dit monster.

Breng het ontsloten monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf, die op voorhand werd gespoeld met een weinig salpeterzuur en ultra puur water.

Leng aan tot de maatstreep.

Indien nodig kan de ontsluitingsoplossing nog gefiltreerd worden.

Opmerking: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

Opgeloste zuurstof

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode vervangt de procedure CMA/2/I/D.3 van juli 2005.

De beschreven methode laat om de opgeloste zuurstof te bepalen in water door middel van een elektrochemische cel die afgesloten is met gaspermeabel membraan. De methode kan toegepast worden op alle soorten water. Bij gebruik voor zout water, zoals zeewater, moet er een correctie voor het zoutgehalte toe gepast worden.

Opgeloste zuurstof kan ook bepaald worden met jodometrie (ISO 5813) of met een luminescentie sensor (EPA method 360.3).

2 MONSTERBEWARING

Richtlijnen voor de conservering en behandeling van watermonsters worden gegeven in CMA/1/B.

3 PROCEDURE

De procedure zoals beschreven in EN 25814:1992 (ISO 5814:1190) is van toepassing mits volgende aanpassingen:

§ 6.1.3. Zuurstofbellen aan zijkant van de sonde zijn minder kritisch.

§ 6.2.2. Andere concentraties aan natriumsulfiet mogen toegevoegd worden mits zuurstofvrij water wordt bekomen. Zuurstofvrij water kan ook bekomen worden na doorborreling met N₂.

§ 6.2.3. Bij de huidige technieken wordt gebruik gemaakt van OxiCal[®] voor de bepaling van 100 % zuurstofverzadiging.

§ 6.2.4. Niet uit te voeren.

§ 7.1. De huidige generatie zuurstof elektroden omvatten een automatische temperatuurscompensatie.

4 KWALITEITSCONTROLE

Controle van de juistheid van de temperatuurssensor is noodzakelijk.

5 KWALITEITSCONTROLE EN AANDACHTSPUNTEN LUMINESCENTIE SENSOR (METHODE EPA 360.3)

- Het bewegen van de electrode in het water is voor de luminescentie meting niet noodzakelijk (zie §6.1.4 voor electrochemische electrode).
- Bij de luminescentie sensor dienen volgende controles (geen kalibratie) te worden uitgevoerd: nulpunt, 100 % verzadiging en temperatuur.
- De luminescentie sensor dient droog bewaard te worden en rechtstreeks zonlicht wordt bij voorkeur vermeden.

6 REFERENTIES

- EN 25814:1992 (ISO 5814:1990) Water quality - Determination of dissolved oxygen – Electrochemical probe method.
- EN 25813:1992 (ISO 5813:1983) Water quality - Determination of dissolved oxygen -Iodometric method.
- EPA method 360.3 Measurement of Dissolved Oxygen in Water and Wastewater.

Methoden voor bepaling van elementen

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/B van oktober 2018.

Voor de conservering en bewaring van watermonsters worden verwezen naar CMA/1/B.

MATRICES: GRONDWATER, ELUATEN, DESTRUCTIEVLOEISTOFFEN

ELEMENTEN

Voor grondwater en eluaten dient geen ontsluiting te worden uitgevoerd. De analyses worden uitgevoerd op de gefiltreerde (0.45 µm) monsters. Enkel indien een neerslag wordt waargenomen, dient een ontsluiting te worden uitgevoerd conform CMA/2/I/A.6.1 of CMA/2/I/A.6.3.

Voor bodem, vaste en pasteuze afvalstoffen dient een destructie te worden uitgevoerd conform CMA/2/II/A.3.

Voor materialen die als meststof/bodemverbeterend middel worden aangewend, dient de destructie te worden uitgevoerd conform CMA/2/IV/6 met uitzondering van vloeibare monsters met een droge stofgehalte < 2%. Deze worden behandeld als een afvalwater en ontsloten conform WAC/III/B/002.

Voor olie dient een destructie te worden uitgevoerd conform CMA/2/III/F.

De volgende analysetechnieken kunnen gebruikt worden voor de bepaling van de elementen in grondwater, eluaten, destructievloeistoffen:

antimoon	<ul style="list-style-type: none">• NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1)• NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2)• NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004)• NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5)• CMA/2/I/B.6 Bepaling van antimoon, arseen en seleen met hydride-atomaire absorptie spectrometrie• ISO 17378-1:2014 Water quality - Determination of arsenic and antimony - Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS)• ISO 17378-2:2014 Water quality - Determination of arsenic and antimony - Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)• ISO 20280:2007 Soil quality -- Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia soil extracts with electrothermal or hydride-
----------	--

	generation atomic absorption spectrometry
arseen	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5) • CMA/2/I/B.6 Bepaling van antimoon, arseen en seleen met hydride-atomaire absorptie spectrometrie • ISO 17378-1:2014 Water quality - Determination of arsenic and antimony - Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) • ISO 17378-2:2014 Water quality - Determination of arsenic and antimony - Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS) • NEN 6432:1993 Water – Bepaling van het gehalte aan arseen met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (hydridegeneratie-techniek). Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur. • ISO 20280:2007 Soil quality -- Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia soil extracts with electrothermal or hydride-generation atomic absorption spectrometry
barium	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5)
cadmium	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of

	<p>selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5)</p> <ul style="list-style-type: none"> • ISO 8288: 1986 Water quality – Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead – Flame atomic absorption spectrometric methods • ISO 5961: 1994 Water quality: Determination of cadmium by atomic absorption spectrometry
calcium	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5)
chromium	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5) • NBN EN 1233: 1996 Water quality – Determination of chromium – Atomic absorption spectrometric methods • CEN/TS 16188:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Determinations of elements in aqua regia and nitric acid digests – Flame atomic absorption spectrometry method (FAAS)
fosfor	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 6878: 2004 Water quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method (ISO 6778:2004) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5) • NBN EN ISO 15681-1:2005 Water quality – Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA)

	<p>and CFA) – Part 1: Method by flow injection analysis (FIA) (ISO 15681-1:2003)</p> <ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 15681-2:2005 Water quality – Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) – Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA) (ISO 15681-2:2003)
kalium	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5)
kobalt	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2) • NBN EN ISO 17294-1:2006: 2004 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5) • ISO 8288: 1986 Water quality – Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead – Flame atomic absorption spectrometric methods • CEN/TS 16188:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Determinations of elements in aqua regia and nitric acid digests – Flame atomic absorption spectrometry method (FAAS)
koper	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5) • ISO 8288: 1986 Water quality – Determination of cobalt, nickel, copper,

	<p>zinc, cadmium and lead – Flame atomic absorption spectrometric methods</p> <ul style="list-style-type: none"> • CEN/TS 16188:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Determinations of elements in aqua regia and nitric acid digests – Flame atomic absorption spectrometry method (FAAS)
lood	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5) • ISO 8288: 1986 Water quality – Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead – Flame atomic absorption spectrometric methods
magnesium	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5)
mangaan	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5) • CEN/TS 16188:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Determinations of elements in aqua regia and nitric acid digests – Flame atomic absorption spectrometry method (FAAS)
molybdeen	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry

	<p>(ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1)</p> <ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5)
nikkel	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5) • ISO 8288: 1986 Water quality – Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead – Flame atomic absorption spectrometric methods • CEN/TS 16188:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Determinations of elements in aqua regia and nitric acid digests – Flame atomic absorption spectrometry method (FAAS)
seleen	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5) • CMA/2/I/B.6 Bepaling van antimoon, arseen en seleen met hydride-atomaire absorptie spectrometrie • ISO/TS 17379-1:2013 Water quality - Determination of selenium - Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) • ISO/TS 17379-2:2013 Water quality - Determination of selenium - Part

	<p>2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)</p> <ul style="list-style-type: none"> • ISO 20280:2007 Soil quality -- Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia soil extracts with electrothermal or hydride-generation atomic absorption spectrometry
thallium	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5)
tin	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5)
vanadium	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5)
zink	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 11885:2009 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007) (CMA/2/I/B.1) • NBN EN ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003) (CMA/2/I/B.2) • NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General

	<p>guidelines (ISO 17294-1:2004)</p> <ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016) (CMA/2/I/B.5) • ISO 8288: 1986 Water quality – Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead – Flame atomic absorption spectrometric methods • CEN/TS 16188:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Determinations of elements in aqua regia and nitric acid digests – Flame atomic absorption spectrometry method (FAAS)
Kwik ¹	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 12846:2012 Water quality : Determination of mercury - Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment (ISO 12846:2012) (CMA/2/I/B.3) • NBN EN ISO 17852:2008 Water quality -- Determination of mercury -- Method using atomic fluorescence spectrometry (ISO 17852:2006) (CMA/2/I/B.3) • NBN EN ISO 17294-1: 2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004) • NBN EN ISO 17294-2: 2004 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of 62 elements (ISO 17294-2:2003) (CMA/2/I/B.5) • EPA 200.8:2007 Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma- mass spectrometry. • EPA 7473:1998 Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry

¹ C. Vanhoof, F. Beutels, K. Duyssens, J. De Wit, K. Tirez en J. Annys (VMM), *Bepaling van Hg met ICP-MS*, VITO rapport 2018/SCT/R/1586, mei 2018, <https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoekrapporten/Online%20documenten/2017%20Rapport%20bepaling%20van%20Hg%20ICP-MS-finaal2.pdf>

Elementen met inductief gekoppeld plasma atomaire-emissiespectrometrie (ICP-AES)

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/B.1 van november 2016.

De beschreven methode laat toe de elementen aluminium, antimoon, arseen, barium, beryllium, bismuth, boor, calcium, cadmium, chroom, fosfor, gallium, ijzer, indium, kalium, kobalt, koper, lithium, lood, magnesium, mangaan, molybdeen, natrium, nikkel, selenium, silicium, strontium, thallium, titaan, vanadium, tin, wolfram, zilver, zink, zirkonium en zwavel te bepalen met de inductief gekoppeld plasma atomaire-emissiespectrometrie analysetechniek. De beschreven analysemethode kan gebruikt worden voor het bepalen van bovenvermelde elementen in water (bijvoorbeeld grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater), uitlogingen, alsook in de ontsluitingsvloeistoffen.

De procedure zoals beschreven in ISO 11885:2007 is van toepassing mits volgende aanpassingen:

2 DEFINITIES

- Een beschrijving van de definities betreffende de prestatiekenmerken en meetonzekerheid wordt gegeven in CMA/6/A en CMA/6/B.
- Definities in §3 van ISO 11885:2007 norm zijn niet van toepassing

3 MONSTERBEWARING

- De conservering en behandeling van monsters wordt beschreven in CMA/1/B.
- §9.3 van ISO/DIS 11885 norm is niet van toepassing

4 MONSTERVOORBEHANDELING

- §9.5.2 van ISO/DIS 11885 norm is niet van toepassing
- §9.5.3 Voor de destructie wordt eveneens verwezen naar CMA/2/I/A.6.1 en CMA/2/I/A.6.3.
- Voor grondwater en eluaten dient geen ontsluiting te worden uitgevoerd. De analyses worden uitgevoerd op de gefiltreerde (0.45 µm) monsters. Enkel indien een neerslag wordt waargenomen, dient een ontsluiting te worden uitgevoerd conform CMA/2/I/A.6.1 of CMA/2/I/A.6.3.
- Voor bodem, vaste en pasteuze afvalstoffen dient een destructie te worden uitgevoerd conform CMA/2/II/A.3.
- Voor materialen die als meststof/bodemverbeterend middel worden aangewend, dient de destructie te worden uitgevoerd conform CMA/2/IV/6 met uitzondering van vloeibare monsters met een droge stofgehalte < 2%. Deze worden behandeld als een afvalwater en ontsloten conform WAC/III/B/002.

- Voor olie dient een destructie te worden uitgevoerd conform CMA/2/III/F.

5 INTERFERENTIES

Bijkomende duiding:

- Het meten van 2 analytische lijnen per element om spectrale interferenties op te sporen is noodzakelijk (tenzij technisch niet mogelijk) en de beoordeling hiervan dient als “expert judgement” te worden onderbouwd. Voor elk element wordt aangegeven welke de aanbevolen lijn is, alsook de alternatieve lijn(en) indien beschikbaar.
- Minimaal wordt tijdens de validatie de interferentie van Fe op Cd onderzocht en wordt hiervoor een criterium vooropgesteld.
- Het opvolgen van niet spectrale interferenties door gebruik te maken van interne standaarden is noodzakelijk, tenzij het laboratorium over voldoende evidentie beschikt dat de matrix constant is en/of ondervangen wordt door de toegepaste methode (bv. standaard additie).

6 APPARATUUR EN MATERIAAL

6.1 APPARATUUR

Hydridegeneratiesysteem (toevoegen)

Voor de bepaling van arseen, seleen en antimoon op laag niveau kan er overgestapt worden naar hydridegeneratie. As(III), Sb(III) en Se(IV) worden gereduceerd naar de gasvormige hydridevorm (AsH_3 , SbH_3 , SeH_2) met tetrahydroboraat in een zoutzuur medium. Deze hydrides worden door een argonstroom in het plasma geleid. Belangrijk bij deze techniek is dat de elementen enkel voorkomen in hun hierboven beschreven oxidatiegraad (pre-reductie). Voor de pre-reductie en de hydridegeneratie wordt verwezen naar WAC-procedure WAC/III/B/012.

7 PROCEDURE

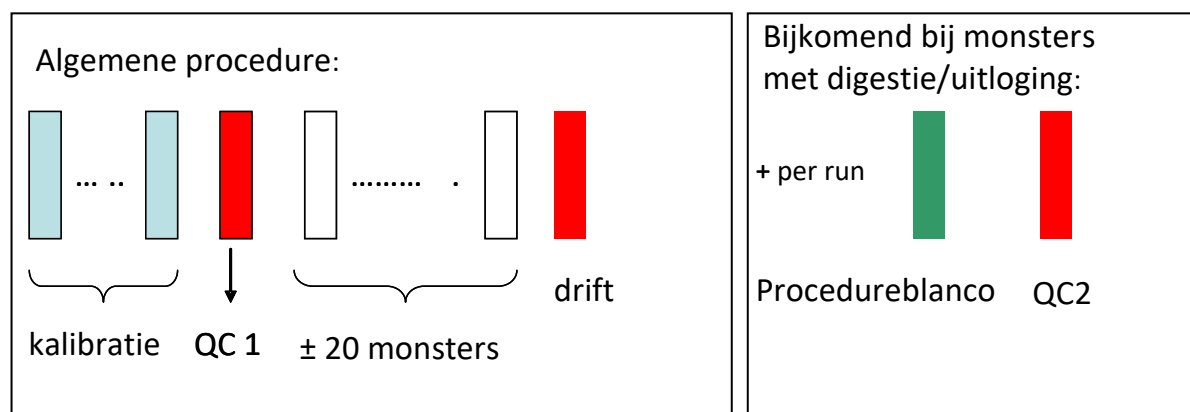
- §10.1: 2 (kalibratieblanco + standaard) of meerpunts-kalibratie wordt toegestaan
- §10.3: correctie voor procedure blanco is facultatief. Controle en opvolgen van de waarde van procedureblanco is wel noodzakelijk.

In onderstaand schema wordt volgende verduidelijking van procedure geformuleerd:

- QC 1: onafhankelijk aangemaakte controle;
- Analysereeks van ± 20 monsters: dit is een indicatief aantal, de laboratoria moeten kunnen aantonen dat de frequentie van uitvoering van QA/QC zo gekozen is dat het voldoende kwaliteitsgaranties biedt;
- Drift: kalibratiestandaard of onafhankelijke standaard (QC1), minstens om de 20 monsters en de gemeten concentratie mag maximum 10% afwijken van de werkelijke waarde;
- Bij monsters met een destructie/uitloging dient per reeks (run van een digestie/uitlogingstoestel) een procedureblanco en een QC monster (QC2) die beiden de hele procedure hebben doorlopen, mee geanalyseerd te worden.

Voor de kwaliteitscontroles QC1 en QC2 kan gebruik gemaakt worden van het controlemonster LCS zoals beschreven in §8 *Kwaliteitscontrole*.

Het ondervangen van mogelijke memory effecten dient bijkomend voorzien te worden.



8 KWALITEITSCONTROLE

De QA/QC richtlijnen zoals beschreven in ISO 11885 zijn niet van toepassing.

Volgende kwaliteitscontroles (en bijkomende criteria) dienen te worden uitgevoerd bij elke meetreeks (minstens 1x per dag) voor de analyse van eluaten (CMA/2/II/A.12 en CMA/2/IIA.9.1):

QA/QC oplossing	Definitie	Criterium
Procedureblanco	Procedureblanco	Minimum: $\geq -\frac{1}{2}$ wettelijke rapportagegrens of $\geq -\frac{1}{2}$ LOQ Maximum: $\leq \frac{1}{2}$ wettelijke rapportagegrens of $\leq \frac{1}{2}$ LOQ
LOQ	Bepalingsgrens (Limit of Quantification)	$6 \times \text{st. dev.} = \text{LOQ} \leq \text{wettelijke RG} (*) / \text{controle gevoeligheid}$
LCS	Controlestaal (Laboratory Control Sample)	$\pm 20 \%$ juiste waarde
Interne standaard	Interne standaard	70 -130 % terugvinding

Opmerking: De wettelijke rapportagegrenzen/LOQ_{max} zijn beschreven in Bijlage D van CMA/6/A

Prestatiekenmerken. (*) Het criterium " $6 \times \text{st. dev.} = \text{LOQ} \leq \text{wettelijke RG}$ " moet bij de validatie en minimaal jaarlijks bij de evaluatie van de prestatiekenmerken worden aangetoond.

Samenstelling van de controlemonsters (LOQ en LCS) voor de matrix eluaat (CMA/2/II/A.12, CMA/2/II/A.9.1 en CMA/2/II/A.19):

	LOQ eluaat	LCS eluaat
element	µg/l	µg/l
arseen	10	50
cadmium	1	5
chroom	10	50

	LOQ eluaat	LCS eluaat
element	µg/l	µg/l
koper	10	50
lood	10	50
nikkel	10	50
zink	10	50
antimoon	1	5
barium	10	50
molybdeen	10	50
seleen	2	10
element	mg/l	mg/l
NaCl	440	440
CaCl ₂	223	223
KCl	560	560
NaNO ₃	13,6	13,6
NaOAc	66,4	66,4

Opmerking: De beschreven gehalten voor de LOQ oplossing zijn maximale waarden.

9 REFERENTIES

- ISO 11885:2009 Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).
- K. Tirez, W. Brusten, F. Beutels, K. Duyssens, W. Wouters, C. Vanhoof, *Bepalen van elementen - ondervangen van niet-spectrale interferenties bij de analyse van eluaten*, VITO rapport 2016/SCT/R/776,
https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/2016_Rapport_niet_spectrale_interferenties_finaal.pdf

Elementen met atomaire absorptie spectrometrie met grafietoven (ET-AAS)

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/B.2 van juni 2011.

De methode beschrijft de bepaling van de elementen Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, V en Zn in grondwater, destructievloeistoffen en eluaten, gebruikmakend van atomaire absorptie spectrometrie met electrothermische atomisatie in een grafietoven.

De procedure zoals beschreven in ISO 15586:2003 is van toepassing mits volgende aanpassingen:

2 MONSTERBEWARING

- De conservering en behandeling van monsters wordt beschreven in CMA/1/B.

3 MONSTERVOORBEHANDELING

Ter vervanging van § 7.2 dienen de monsters op volgende manier voorbehandeld te worden:

- Voor grondwater en eluaten dient geen ontsluiting te worden uitgevoerd. De analyses worden uitgevoerd op de gefiltreerde (0.45 µm) monsters. Enkel indien een neerslag wordt waargenomen, dient een ontsluiting te worden uitgevoerd conform CMA/2/I/A.6.1 of CMA/2/I/A.6.3.
- Voor bodem, vaste en pasteuze afvalstoffen dient een destructie te worden uitgevoerd conform CMA/2/II/A.3.
- Voor materialen die als meststof/bodemverbeterend middel worden aangewend, dient de destructie te worden uitgevoerd conform CMA/2/IV/6 met uitzondering van vloeibare monsters met een droge stofgehalte < 2%. Deze worden behandeld als een afvalwater en ontsloten conform WAC/III/B/002.
- Voor olie dient een destructie te worden uitgevoerd conform CMA/2/III/F.

4 REFERENTIE

- ISO 15586:2003 Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace

Kwik

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/B.3 van september 2012.

Deze procedure beschrijft de bepaling van kwik in grondwater, eluaten en destructievloeistoffen.

Deze procedure beschrijft 2 normmethoden voor de bepaling van Hg:

- NBN EN ISO 12846:2012 Water quality – Determination of mercury – Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment.
- NBN EN ISO 17852:2008 Water quality - Determination of mercury – Method using atomic fluorescence spectrometry (AFS)

De Internationale standaard **NBN EN ISO 12846:2012** is een state of the art revisie van bestaande standaarden voor de bepaling van Hg met AAS met en zonder aanrijdingsstap, waarbij de voordelen van beide methoden werden gecombineerd te samen met nieuwe ontwikkeling en technieken. De volgende EN/ISO methoden werden opgenomen:

- Methoden zonder aanrijking:
 - ISO 5666:1999 Water quality – Determination of mercury
 - EN 1483:2007 Water quality – Determination of mercury
- Methoden met aanrijking:
 - ISO 16590:2000 Water quality – Determination of mercury after enrichment by amalgamation
 - EN 12338:1998 Water quality – Determination of mercury after enrichment by amalgamation

2 NBN EN ISO 12846:2012

Deze standaard beschrijft 2 methoden voor de bepaling van Hg in grondwater, eluaten en destructievloeistoffen met atomaire absorptie spectrometrie. Paragraaf 6 van deze norm beschrijft de methode met aanrijdingsstap door amalgamatie van Hg op bv. een Au/Pt adsorber. Paragraaf 7 beschrijft de methode zonder aanrijking en wordt routinematig toegepast.

De methode met aanrijking heeft gewoonlijk een praktisch werkgebied van 0.01 µg/l tot 1 µg/l.

De methode zonder aanrijking heeft gewoonlijk een praktisch werkgebied vanaf 0.05 µg/l.

De procedure zoals beschreven in NBN EN ISO 12846:2012 is van toepassing mits volgende aanvullingen/aanpassingen:

- § 3 Verdere duiding ivm ontsluitingsmethoden wordt beschreven in CMA/2/I/B.
- § 5 Voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt verwezen naar CMA/1/B.
- § 5 Veld blanco's zijn optioneel, indien deze niet opgelegd zijn in de bemonsteringsprocedure.
- § 6.4 en 7.6 Toevoegen van hydroxylamine is enkel van toepassing bij gebruik van bromaat/bromide reagens.
- § 6.1 en 7.1 Andere reagentia en concentraties mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing.
- § 7.4 Voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt verwezen naar CMA/1/B.
- § 7.4 Verdere duiding ivm ontsluitingsmethoden wordt beschreven in CMA/2/I/B.

- § 7.4 Veld blanco's zijn optioneel, indien deze niet opgelegd zijn in de bemonsteringsprocedure.
- § 8 Bij het afronden van de meetwaarden dient rekening gehouden te worden met de meetonzekerheid.

3 NBN EN ISO 17852:2008

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van Hg in grondwater, eluaten en destructievloeistoffen met atomaire fluorescentie spectrometrie.

Het potentiële lineaire bereik van de methode is ongeveer van 1 ng/l tot 100 µg/l. In praktijk overspant het werkgebied echter een concentratiebereik van 10 ng/l tot 10 µg/l.

De procedure zoals beschreven in NBN EN ISO 17852:2008 is van toepassing mits volgende aanvullingen/aanpassingen:

- § 3 Verdere duiding ivm ontsluitingsmethoden wordt beschreven in CMA/2/I/B.
- § 3 De methode mag ook toegepast worden gebruikmakend van een aanrijgingsstap door amalgamatie van Hg op bv. een Au/Pt adsorber.
- § 5 Andere reagentia en concentraties mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing.
- § 7 Voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt verwezen naar CMA/1/B.
- § 7 Verdere duiding ivm ontsluitingsmethoden wordt beschreven in CMA/2/I/B.
- § 7 Veld blanco's zijn optioneel, indien deze niet opgelegd zijn in de bemonsteringsprocedure.
- § 9.1 Toevoegen van ascorbinezuur is enkel van toepassing bij gebruik van bromaat/bromide reagens.
- § 9.1 Veld blanco's zijn optioneel, indien deze niet opgelegd zijn in de bemonsteringsprocedure.
- § 9.3 Bij het afronden van de meetwaarden dient rekening gehouden te worden met de meetonzekerheid.

4 REFERENTIES

- NBN EN ISO 12846:2012 Water quality – Determination of mercury – Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment (ISO 12846:2012)
- NBN EN ISO 17852:2008 Water quality - Determination of mercury – Method using atomic fluorescence spectrometry (AFS) (ISO 17852:2006)
- ISO 5666:1999 Water quality – Determination of mercury (vervallen norm)
- EN 1483:2007 Water quality – Determination of mercury (vervallen norm)
- ISO 16590:2000 Water quality – Determination of mercury after enrichment by amalgamation (vervallen norm)
- EN 12338:1998 Water quality – Determination of mercury after enrichment by amalgamation (vervallen norm)

Elementen met inductief gekoppeld plasma massa spectrometrie (ICP-MS)

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/B.5 van november 2016.

Deze procedure beschrijft een methode voor de bepaling van aluminium, antimoon, arseen, barium, beryllium, bismuth, boor, cadmium, cesium, calcium, cerium, chroom, , dysprosium, erbium, europium, fosfor, gadolmium, gallium, germanium, goud, hafnium, holmium, ijzer, indium, iridium, kalium, kobalt, koper, kwik, lanthanum, lithium, lood, lutetium, magnesium, mangaan, molybdeen, neodymium, natrium, nikkel, palladium, platinum, praseodymium, rubidium, rhenium, rhodium, ruthenium, samarium, scandium, seleen, strontium, terbium, tellurium, thorium, thallium, thulium, tin, uranium, vanadium, wolfraam, yttrium, ytterbium, zilver, zink en zirconium in water (bijvoorbeeld drinkwater, oppervlaktewater, grondwater en afvalwater).

Rekening houdend met de specifieke en bijkomende interferenties, kunnen deze elementen ook bepaald worden in uitlogingen en destructievloeistoffen.

Het werkgebied is afhankelijk van de matrix en de aanwezige interferenten. In drinkwater en relatief weinig verontreinigde waters, ligt voor de meeste elementen de bepalingsgrens tussen 0.1 µg/l en 1.0 µg/l.

De aantoonbaarheidsgrens van de meeste elementen wordt beïnvloed door blanco contaminatie en hangt in sterke mate af van de laboratoriumomgeving.

De bepalingsgrens is hoger in deze monsters waar de bepaling wordt gestoord door interferenties of in geval van memory effecten.

De methode zoals beschreven in NBN EN ISO 17294-2:2016 is van toepassing mits volgende aanvullingen.

2 AANVULLINGEN BIJ NBN EN ISO 17294-2:2016

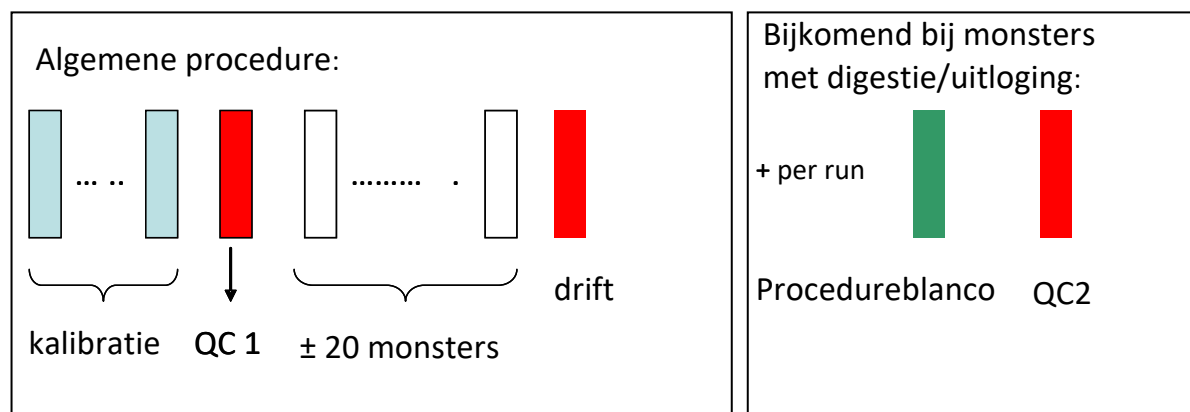
- § 1 Toepassingsgebied:
 - Tabel 1: De weergegeven bepalingsgrenzen zijn indicatief.
 - Omwille van de variabiliteit in isotopische samenstelling van Pb in de natuur, dienen de signaal intensiteiten van ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb en ²⁰⁸Pb gesommeerd te worden.
- § 3.1 Termen en definities
 - Niet van toepassing
 - Voor een beschrijving van de te hanteren definities wordt verwezen naar CMA/6/A en CMA/6/B
- § 5 Interferenties
 - De controle op de aanwezigheid van mogelijke interferenten is noodzakelijk, maar kan op verschillende manieren worden ingevuld binnen een laboratorium, zoals:
 - Het meten van 2 isotopen per element om spectrale interferenties op te sporen is noodzakelijk (indien analytisch haalbaar en met de minste interferentie) en de beoordeling hiervan dient als “expert judgement” te worden onderbouwd. Voor elk element wordt aangegeven welke de aanbevolen isotoop is, alsook de alternatieve isoto(o)p(en) indien beschikbaar.

- Het uitvoeren van een voorafgaandelijke screening van de gekende interferenten bij een welgedefinieerde matrix.
 - § 6 Reagentia
Andere standaardconcentraties en –oplossingen, controle oplossingen, optimalisatie-oplossingen en matrixoplossingen mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing.
 - § 7 Apparatuur
Recipiënten moeten niet gespoeld worden met warm verdund salpeterzuur, de zuiverheid ervan wordt gecontroleerd en opgevolgd via analyse van blanco's.
 - § 8 Monstername
De conservering en behandeling van monsters worden beschreven in CMA/1/B.
Laatste paragraaf: niet van toepassing
 - § 9 Monstervoorbehandeling
§ 9.1 Het al dan niet toepassen van een filtratie wordt geëvalueerd door een visuele controle.
Voor grondwater en eluaten dient geen ontsluiting te worden uitgevoerd. De analyses worden uitgevoerd op de gefiltreerde (0.45 µm) monsters. Enkel indien een neerslag wordt waargenomen, dient een ontsluiting te worden uitgevoerd conform CMA/2/I/A.6.1 of CMA/2/I/A.6.3.
Voor bodem, vaste en pasteuze afvalstoffen dient een destructie te worden uitgevoerd conform CMA/2/II/A.3.
Voor materialen die als meststof/bodemverbeterend middel worden aangewend, dient de destructie te worden uitgevoerd conform CMA/2/IV/6 met uitzondering van vloeibare monsters met een droge stofgehalte < 2%. Deze worden behandeld als een afvalwater en ontsloten conform WAC/III/B/002.
Voor olie dient een destructie te worden uitgevoerd conform CMA/2/III/F.
 - § 10 Procedure
§ 10.1 'Adjust' the instrument with the aid of the optimization solution... moet geïnterpreteerd te worden als 'controleer/optimaliseer'.
§ 10.1 Het toevoegen van een interne standaard (reference-element solution) kan on-line worden uitgevoerd.
§ 10.3 De grootte van de interferenties (bij gebruik van correctiefactoren) of de eliminatie van interferenten (bij gebruik van collision of reaction cell) dient gecontroleerd te worden.
Minimaal uit te voeren procedures zijn:
 - Het analyseren van de synthetische controle oplossing (ICS) met de aanwezige interferenten (zie § 3).
 - De interferentie van Mo op Cd wordt onderzocht tijdens de validatie en hiervoor wordt een criterium vooropgesteld. Bij de analyse van afvalwater wordt het Mo gehalte opgevolgd.Bijkomend kunnen volgende werkwijzen worden gebruikt:
 - Toevoegen van interferenten (bv. Cl, S, P, C) aan de onafhankelijke controle
 - Analyse van een gecertificeerd referentiemateriaal met een matrix representatief voor de te analyseren monsters
 - Additie van interferenten aan het te analyseren monster
- In onderstaand schema wordt volgende verduidelijking van procedure geformuleerd:
- QC 1: onafhankelijk aangemaakte controle;
 - Analysereeks van ± 20 monsters: dit is een indicatief aantal, de laboratoria moeten kunnen aantonen dat de frequentie van uitvoering van QA/QC zo gekozen is dat het voldoende kwaliteitsgaranties biedt;

- Drift: kalibratiestandaard of onafhankelijke standaard (QC1), minstens om de 20 monsters en de gemeten concentratie mag maximum 10% afwijken van de werkelijke waarde;
- Bij monsters met een destructie/uitloging dient per reeks (run van een digestie/uitlogingstoestel) een procedureblanco en een QC monster (QC2) die beiden de hele procedure hebben doorlopen, mee geanalyseerd te worden.

Voor de kwaliteitscontroles QC1 en QC2 kan gebruik gemaakt worden van het controlemonster LCS zoals beschreven in §3 *Kwaliteitscontrole*.

Het ondervangen van mogelijke memory effecten dient bijkomend voorzien te worden.



3 KWALITEITSCONTROLE

Volgende kwaliteitscontroles (en bijkomende criteria) dienen te worden uitgevoerd bij elke meetreeks (minstens 1x per dag) voor de analyse van eluaten (CMA/2/II/A.12 en CMA/2/IIA.9.1):

QA/QC oplossing	Definitie	Criterium
Procedureblanco	Procedureblanco	Minimum: $\geq -\frac{1}{2}$ wettelijke rapportagegrens of $\geq -\frac{1}{2}$ LOQ Maximum: $\leq \frac{1}{2}$ wettelijke rapportagegrens of $\leq \frac{1}{2}$ LOQ
ICS	Interferentie controle oplossing (Interference Check Solution)	$\leq$ wettelijke rapportagegrens of $\leq$ LOQ
LOQ	Bepalingsgrens (Limit of Quantification)	$6^* \text{ st. dev.} = \text{LOQ} \leq \text{wettelijke RG } (*) / \text{controle gevoeligheid}$
LCS	Controlestaal (Laboratory Control Sample)	$\pm 20 \%$ juiste waarde
Interne standaard	Interne standaard	70 -130 % terugvinding

Opmerking: De wettelijke rapportagegrenzen/LOQ_{max} zijn beschreven in Bijlage D van CMA/6/A *Prestatiekenmerken*. (*) Het criterium " $6 \times \text{st. dev.} = \text{LOQ} \leq \text{wettelijke RG}$ " moet bij de validatie en minimaal jaarlijks bij de evaluatie van de prestatiekenmerken worden aangetoond.

Samenstelling van de controlemonsters (LOQ, ICS en LCS) voor de matrix eluaat (CMA/2/II/A.12 en CMA/2/II/A.9.1 en CMA/2/II/A.19):

	LOQ eluaat	ICS eluaat	LCS eluaat
element	µg/l	µg/l	µg/l
arseen	10		50
cadmium	1		5
chroom	10		50
koper	10		50
kwik	0,2		1
lood	10		50
nikkel	10		50
zink	10		50
antimoon	1		5
barium	10		50
molybdeen	10		50
seleen	2		10
element	mg/l	mg/l	mg/l
NaCl	440	4400	440
CaCl ₂	223	2230	223
KCl	560	5600	560
NaNO ₃	13,6	136	13,6
NaOAc	66,4	664	66,4

Opmerking 1: In de ICS oplossingen is het mogelijk dat sporen (contaminanten) van de te bepalen elementen aanwezig zijn. Deze dienen in rekening gebracht te worden voor de verdere evaluatie.

Opmerking 2: De beschreven gehalten voor de LOQ oplossing zijn maximale waarden.

4 REFERENTIES

- NBN EN ISO 17294-1:2006 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004)
- NBN EN ISO 17294-2:2016 Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes (ISO 17294-2:2016)
- K. Tirez, W. Brusten, F. Beutels, K. Duyssens, W. Wouters, C. Vanhoof, *Bepalen van elementen - ondervangen van niet-spectrale interferenties bij de analyse van eluaten*, VITO rapport 2016/SCT/R/776,
https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/2016_Rapport_niet_spectrale_interferenties_finaal.pdf

Antimoon, arseen en seleen met hydride atomaire absorptie spectrometrie (Hydride-AAS)

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Interferenties	4
4	Opmerkingen	4
5	Apparatuur en materiaal	4
5.1	<i>Apparatuur</i>	4
5.2	<i>Glasmateriaal</i>	4
5.3	<i>Gasvoorziening</i>	5
6	Reagentia en oplossingen	5
7	Procedure	7
7.1	<i>Aqua regia ontsluiting in een open systeem</i>	7
7.2	<i>Pre-reductiestap voor seleen</i>	8
7.3	<i>Pre-reductiestap voor antimoon en arseen</i>	8
7.4	<i>Metten</i>	8
7.4.1	Blanco oplossing	8
7.4.2	Ijkoplossingen	8
7.4.3	Onafhankelijke controle oplossing	9
7.4.4	Ijken en meten	9
8	Berekening	9
9	Kwaliteitscontrole	9
10	Referenties	10

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode vervangt de procedure van oktober 2019 en beschrijft een procedure voor de bepaling van arseen, antimoon en seleen inclusief de organisch gebonden vormen. De methode is toepasbaar op grondwater, destructievloeistoffen en eluaten in een concentratiegebied van 1 tot 10 µg/l. Hogere concentraties kunnen gemeten worden door een gepaste verdunning van het watermonster.

Volgende stappen in het analyseproces dienen steeds te worden uitgevoerd:

- Destructie volgens CMA/2/I/A.6.1
- Pre-reductiestap
 - Voor Se bepaling: pre-reductie met geconcentreerd HCl
 - Voor As, Sb bepaling: pre-reductie met een oplossing van KI/ascorbinezuur
- Hydridegeneratie gevolgd door de analytische bepaling

Voor deze procedure kan gerefereerd worden naar volgende normmethoden:

- ISO 17378-2:2014 Water quality - Determination of arsenic and antimony - Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)
- ISO/TS 17379-2:2013 Water quality - Determination of selenium - Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)

In onderstaande procedure is de bepaling van As, Sb en Se geïntegreerd in 1 methode. Het principe en de praktische uitvoering is vergelijkbaarheid met bovenstaande normmethoden. Echter de concentratie van de gebruikte reagentia kan mogelijk verschillend zijn.

2 PRINCIPE

De methode is gebaseerd op een atomaire absorptie meting van arseen, antimoon en seleen na thermische ontbinding van arseen(III)hydride, antimoon(III)hydride en seleen(IV)hydride. Onder de beschreven omstandigheden worden alleen As(III), Sb(III) en Se(IV) kwantitatief omgezet naar hun hydridevorm. Om fouten bij de bepaling te vermijden dienen andere oxidatietrappen van de betreffende elementen omgezet te worden naar de hoger vermelde oxidatietrappen.

As(III), Sb(III) en Se(IV) worden gereduceerd naar de gasvormige hydridevorm (AsH_3 , SbH_3 , SeH_2) met tetrahydroboraat in een zoutzuur medium.

De absorbanties van arseen worden gemeten bij 193,7 nm, antimoon bij 217,6 nm en seleen bij 196,0 nm

Opmerking: Als gelijkwaardige bepalingstechniek (na pre-reductie en hydridegeneratie) mag de ICP-AES techniek worden toegepast (zie CMA/2/I/B.1) of atomaire fluorescentie spectrometrie (AFS zie ISO 17378-1:2014 en ISO/TS 17379-1:2013).

3 INTERFERENTIES

- De hydride generatie techniek is onderhevig aan interferenties door transitie- en gemakkelijk reduceerbare metalen. Metalen welke gemakkelijk reduceerbaar zijn door NaHB_4 zijn oa. Cr, Fe, Cu, Ni en Pb. Mogelijke interferenties kunnen gedetecteerd te worden door een gekende hoeveelheid analiet te adderen aan het analysemonster en de terugvindingsgraad te bepalen. Om matrix effecten te ondervangen kan de standaardadditie methode worden toegepast.
- De meeste organische componenten interfereren met de bepaling van de verschillende analieten. Deze organische componenten zullen bijgevolg verwijderd moeten worden door middel van een gepaste ontsluitingsmethode, alvorens de meting kan gebeuren.

4 OPMERKINGEN

- Voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt verwezen in CMA/1/B.
- De monsters worden in een polyethyleen of borosilicaatglas containers verzameld die vooraf werden gespoeld met salpeterzuur (10% v/v) en vervolgens gespoeld met ultra puur water.
- Speciale voorzorgen dienen genomen te worden bij het verwijderen van de natriumboorhydride oplossing. Ter voorkoming van mogelijke explosies dienen de restanten met een overmaat aan zwavelzuur te worden afgebroken alvorens op gepaste wijze te verwijderen.
- Ernstige contaminatieproblemen kunnen optreden zowel bij de bemonstering als bij de bewaring van de monsters. Deze kunnen veroorzaakt zijn door onvoldoende reiniging van de gebruikte recipiënten, verlies van metalen door adsorptie en/of precipitatie in de bemonsteringsrecipiënten te wijten aan onvoldoende aanzuren van de monster-oplossingen.
- Gebruik enkel recipiënten en een filtersysteem die met zuur en ultra puur water gespoeld zijn.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

5.1 APPARATUUR

Een atomaire absorptie spectrometer uitgerust met een hydride generatie systeem en een verwarmde silica buis of een grafietoven verwarmingselement (bij voorkeur uitgerust met een achtergrond correctie systeem) is aanbevolen. Automatische flow systemen, (flow injectie analyse (FIA) of continue flow analyse (CFA)) voor hydride generatie zijn geschikt en meest gebruikt, niettegenstaande kunnen batch systemen ook ingezet worden.

Gebruik een geschikte stralingsbron welke emitteert bij een golflengte van 193.7 nm voor As, een golflengte van 217.6 nm voor antimoon en een golflengte van 196.0 nm voor seleen.

5.2 GLASMATERIAAL

Alle glasmateriaal dient onmiddellijk voor gebruik gespoeld te worden met warm, verdund salpeterzuur (10% v/v) en vervolgens met ultra puur water.

- 5.2.1 Ontsluitingsrecipiënten, deze moeten temperatuurrezistent zijn en geschikt zijn om het monster-zuurmengsel te kunnen bevatten

- 5.2.2 Maatkolven van 50 of 100 ml
- 5.2.3 Refluxkoelers
- 5.2.4 Absorptievaatjes, om vluchtige componenten te kunnen capteren bij een open ontsluiting, ze worden gevuld met verdund salpeterzuur of verdunde aqua regia
- 5.2.5 Kooksteentjes of ruwe glazen parels
- 5.2.6 Elektrische verwarmingstoestel

5.3 GASVOORZIENING

Argon of stikstof

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

De gebruikte reagentia hebben een 'pro analyse' zuiverheid.

Andere standaardconcentraties en -oplossingen mogen gebruikt worden mits deze geschikt zijn voor de toepassing.

Het analiet gehalte van het ultra puur water en de reagentia moet verwaarloosbaar zijn ten op zichte van de kleinste te bepalen concentratie.

- 6.1 Ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m⁻¹, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 MΩ m bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 MΩ m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm).
- 6.2 Zoutzuur (HCl) d= 1,15 g/ml
- 6.3 Salpeterzuur (HNO₃) d= 1,4 g/ml
- 6.4 Natrium hydroxide (NaOH)
- 6.5 Natrium tetrahydroboraat oplossing
Los 1 g natriumhydroxide op in 20 ml ultra puur water. Voeg hieraan 3 g natrium tetrahydroboraat (NaBH₄) toe en leng aan tot 100 ml met ultra puur water. Maak deze oplossing telkens voor gebruik vers aan.

Nota : bij doorstroom systemen wordt aangeraden de instructies van de fabrikant te volgen. Doorgaans is een oplossing van 0.5% natrium tetrahydroboraat en 0.5% natriumhydroxide voldoende geschikt. Deze oplossing is minstens een week stabiel.

- 6.6 Kalium jodide – ascorbine zuur oplossing
Los 5 g kaliumjodide (KI) en 5g L(+)-ascorbinezuur (C₆H₈O₆) op in 100 ml ultra puur water. Maak deze oplossing telkens voor gebruik vers aan.

Nota : Het gebruik van ascorbinezuur kan achterwege gelaten worden indien een 20% oplossing van kaliumjodide wordt gebruikt.

- 6.7 Arseen stock oplossing: 1000 mg/l
Breng 1,320 g arseen(III) oxide (As₂O₃) in een maatkolf van 1000 ml. Voeg vervolgens 2 g natrium hydroxide toe en los op in een kleine hoeveelheid ultra puur water. Leng ten slotte aan tot de maatstreep met ultra puur water.

Deze oplossing is minstens 1 jaar houdbaar.

Arseen stockoplossingen zijn ook in de handel verkrijgbaar. Indien de stockoplossing As(V) bevat dan zal de standaardoplossing op dezelfde manier behandeld moeten worden als een monster tijdens de reductiestap.

6.8 Antimoon stock oplossing: 1000 mg/l

Los 2,743 g kaliumantimonyltartraat ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, gedroogd gedurende 2 uur bij 105°C) op in ongeveer 100 ml zoutzuur. Breng de oplossing over in een maatkolf van 1000 ml en leng aan met ultra puur water.
Deze oplossing is beperkt houdbaar.

Antimoon stockoplossingen zijn ook in de handel verkrijgbaar. Indien de stockoplossing Sb(V) bevat dan zal de standaardoplossing op dezelfde manier behandeld moeten worden als een monster tijdens de reductiestap.

6.9 Seleen stock oplossing: 1000 mg/l

Breng 1,4053 g seleen(IV)dioxide in een maatkolf van 1000 ml. Voeg vervolgens 2 g natrium hydroxide toe en los op in een kleine hoeveelheid ultra puur water. Leng ten slotte aan tot de maatstreep met ultra puur water.

Seleen stockoplossingen zijn ook in de handel verkrijgbaar. Indien de stockoplossing Se(VI) bevat dan zal de standaardoplossing op dezelfde manier behandeld moeten worden als een monster tijdens de reductiestap.

6.10 Arseen standaard oplossing 1: 10 mg/l As

Pipetteer 10 ml van de arseen stockoplossing in een maatkolf van 1000 ml. Voeg hieraan 20 ml zoutzuur toe en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water.
Deze oplossing is stabiel gedurende ongeveer 1 maand.
Indien een stockoplossing van arseen(V) wordt gebruikt dan moet arseen(V) eerst gereduceerd worden naar arseen(III) alvorens aan te lengen naar 1000 ml.

6.11 Arseen standaard oplossing 2: 0.1 mg/l As

Pipetteer 10 ml van de arseen standaard oplossing 1 in een maatkolf van 1000 ml. Voeg hieraan 20 ml zoutzuur toe en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water.
Maak deze oplossing telkens vers voor gebruik.

6.12 Antimoon standaard oplossing 1: 10 mg/l Sb

Pipetteer 10 ml van de antimoon stockoplossing in een maatkolf van 1000 ml. Voeg hieraan 20ml zoutzuur toe en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water.
Deze oplossing is beperkt houdbaar.

6.13 Antimoon standaard oplossing 2: 0.1 mg/l Sb

Pipetteer 10 ml van de antimoon standaard oplossing 1 in een maatkolf van 1000ml. Voeg hieraan 20 ml zoutzuur toe en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water.
Maak deze oplossing telkens vers voor gebruik.

6.14 Seleen standaard oplossing 1: 10 mg/l Se

Pipetteer 10 ml van de seleen stockoplossing in een maatkolf van 1000 ml. Voeg hieraan 20 ml zoutzuur toe en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water.
Deze oplossing is stabiel gedurende ongeveer 1 week.

- 6.15** Seleen standaard oplossing 2: 0.1 mg/l Se
Pipetteer 10 ml van de seleen standaard oplossing 1 in een maatkolf van 1000 ml. Voeg hieraan 20 ml zoutzuur toe en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water. Deze oplossing is stabiel gedurende ongeveer 1 week.
- 6.16** Onafhankelijke standaardoplossingen
Het is aan te bevelen om van arseen, antimoon en seleen een stockoplossing aan te maken of aan te kopen die het betrokken analiet in de hoogste oxidatietrap bevat. Van deze stockoplossingen worden vervolgens gepaste standaardoplossingen aangemaakt die het hele destructie en meetproces kunnen volgen ten einde het pre-reductie rendement te bepalen en ten alle tijden te controleren.
- 6.17** Antischuimingsmiddel, bijvoorbeeld n-dodecaan (C₁₂H₂₆)

7 PROCEDURE

Voor het uitvoeren van de destructie en de pre-reductie zijn varianten mogelijk.

Ontsluitingsmethoden zijn beschreven in CMA/2/I/A.6.1.

Pre-reductiemethoden zijn hieronder en in ISO 17378 en ISO 17379 beschreven. Andere pre-reductiemethoden kunnen ook gebruikt worden indien gelijkwaardigheid met deze methoden is aangetoond.

7.1 AQUA REGIA ONTSLUITING IN EEN OPEN SYSTEEM

Breng ongeveer 50 ml ± 0,1 ml monster in het ontsluitingsrecipiënt.

Voeg hierbij 12,0 ml ± 0,2 ml zoutzuur en 4,0 ml ± 0,2 ml salpeterzuur. Het kookpunt van dit mengsel is gelijk aan 103 °C bij 101,3 kPa.

De verhouding monster/aqua regia is steeds ongeveer gelijk aan drie, maar een verhouding tot vier is toegestaan. De hoeveelheid monster, en bijgevolg ook de hoeveelheden zuur, kunnen eventueel steeds verminderd worden.

Bij fel schuimen kunnen één of meer druppels antischuimingsmiddel (6.17) toegevoegd worden.

Schud het mengsel en laat het staan tot de eventuele zichtbare reactie gestopt is.

Opmerking: Als het door de aanwezigheid van vaste stoffen in suspensie onmogelijk is om een representatief volume monster te nemen kan de hoeveelheid monster ook door afwegen bepaald worden. Het is dan wel aangeraden om de dichtheid van het monster te bepalen.

Sluit het ontsluitingsrecipiënt aan op de refluxkoeler en sluit het absorptievatje aan.

Plaats alles in het verwarmingstoestel en verhoog de temperatuur tot aan het kookpunt.

Houd deze temperatuur minstens 2,5 uur aan.

Indien een seleenbepaling dient uitgevoerd te worden, ga naar paragraaf 7.2.

Indien enkel antimoon en arseen dienen bepaald te worden, voer volgende procedure uit:

- Laat na de ontsluiting alles afkoelen en voeg daarna de inhoud van het absorptievaatje, indien gebruikt, bij het ontsluitingsrecipiënt.
- Spoel het absorptievaatje en de refluxkoeler na met ultra puur water en voeg alles bij in het ontsluitingsrecipiënt. Leng aan tot 100 ml met ultra puur water.
- Ga naar paragraaf 7.3.

7.2 PRE-REDUCTIESTAP VOOR SELEEN

Voeg 20 ml zoutzuur bij de inhoud van de rondbodemkolf en kook de vloeistof nogmaals gedurende minimum 15 minuten.

Laat na de ontsluiting alles afkoelen en voeg daarna de inhoud van het absorptievaatje, indien gebruikt, bij het ontsluitingsrecipiënt.

Spoel het absorptievaatje en de refluxkoeler na met ultra puur water en voeg alles bij in het ontsluitingsrecipiënt. Leng aan tot 100 ml met ultra puur water.

7.3 PRE-REDUCTIESTAP VOOR ANTIMOON EN ARSEEN

Voeg aan 25 ml van de ontsloten oplossing (met of zonder de pre-reductiestap voor seleen) 2,5 ml van de pre-reductie (KI/ascorbine zuur) oplossing (0) toe. De oplossing wordt gemengd en men laat ze gedurende minimaal 2 uur en maximaal 24 uur staan alvorens te meten.

Men dient wel rekening te houden met de verdunning die ontstaat tijdens deze stap (factor 1.1).

7.4 METEN

7.4.1 BLANCO OPLOSSING

Pipetteer 2 ml zoutzuur in een maatkolf van 100 ml en leng aan tot de maatstreep met ultra puur water.

Behandel deze blanco oplossing op dezelfde manier als een monster.

7.4.2 IJKOPLOSSINGEN

Gebruikmakend van de standaard oplossing 2 worden minimaal 5 ijkoplossingen aangemaakt die het werkgebied dekken.

Voor een werkgebied gaande van 1 µg/l tot 10 µg/l wordt 1ml, 3 ml, 5 ml, 8 ml en 10 ml van de standaard oplossing 2 in een reeks maatkolven van 100 ml gebracht. Bij ieder van deze maatkolven wordt 2 ml zoutzuur gebracht en aangelengd tot de maatstreep met ultra puur water. Op deze wijze worden ijkoplossingen aangemaakt die 1 µg/l, 3 µg/l, 5 µg/l, 8 µg/l en 10 µg/l van het betrokken analiet bevatten.

Opmerking: Andere concentraties mogen gebruikt worden voor het opstellen van de kalibratielijn.

Deze ijkoplossingen worden dagelijks vers bereid.

Behandel deze oplossingen op dezelfde manier als de monsters.

7.4.3 ONAFHANKELIJKE KONTROLE OPLOSSING

Deze wordt aangemaakt uit de onafhankelijke stockoplossing op een identieke wijze als de ijkoplossingen en ligt op een concentratieniveau dat ongeveer in de helft van het werkgebied ligt.

7.4.4 IJKEN EN METEN

Zet alle instrumentparameters van de atomaire absorptie spectrometer volgens de richtlijnen in de handleiding van de fabrikant (golflengten As: 193,7 nm; Sb: 217,6 nm; Se: 196 nm).

Volg de instructies van de fabrikant voor de instellingen op de gas-vloeistofscheider.

Zoek de optimale positie van de absorptiecel teneinde een maximale transmissie van de lichtstraal te krijgen.

Stuur een argon- of stikstofstroom doorheen het systeem en zet het instrument op nul.

Meet de absorptie van de oplossingen in de volgende volgorde :

- blanco oplossing
- ijkoplossingen
- monsters

Voer een heranalyse van iedere oplossing uit en verwerk het gemiddelde van deze metingen.

8 BEREKENING

De ijkcurve wordt softwarematig of handmatig opgesteld waarbij de gemeten absorptiewaarden voor de ijkoplossingen worden uitgezet in functie van de corresponderende element concentratie.

Aan de hand van de gemeten absorptie voor het monster kan uit de ijkgrafiek de daarmee overeenstemmende concentratie worden berekend.

Daarbij worden alle toegepaste verdunningsstappen in rekening gebracht.

9 KWALITEITSCONTROLE

Volgende kwaliteitscontroles (en bijkomende criteria) dienen te worden uitgevoerd bij elke meetreeks (minstens 1x per dag) voor de analyse van eluaten (CMA/2/II/A.12 en CMA/2/IIA.9.1):

QA/QC oplossing	Definitie	Criterium
Procedureblanco	Procedureblanco	Minimum: $\geq -\frac{1}{2}$ wettelijke rapportagegrens of $\geq -\frac{1}{2}$ LOQ Maximum: $\leq \frac{1}{2}$ wettelijke rapportagegrens of $\leq \frac{1}{2}$ LOQ
LOQ	Bepalingsgrens (Limit of Quantification)	$6 \times \text{st. dev.} = \text{LOQ} \leq \text{wettelijke RG} (*) / \text{controle gevoeligheid}$
LCS	Controlestaal (Laboratory Control Sample)	$\pm 20 \%$ juiste waarde
Interne standaard	Interne standaard	70-130 % terugvinding

Opmerking: De wettelijke rapportagegrenzen/LOQ_{max} zijn beschreven in Bijlage D van CMA/6/A

Prestatiekenmerken. (*) Het criterium " $6 \times \text{st. dev.} = \text{LOQ} \leq \text{wettelijke RG}$ " moet bij de validatie en minimaal jaarlijks bij de evaluatie van de prestatiekenmerken worden aangetoond.

Per meetreeks wordt aan een **eluaatmonster** een gekende hoeveelheid analiet geaddedeerd.

Samenstelling van de controlemonsters (LOQ en LCS) voor de matrix eluaat (CMA/2/II/A.12 en CMA/2/IIA.9.1):

	LOQ eluaat	LCS eluaat
element	µg/l	µg/l
arseen	10	50
antimoon	1	5
seleen	2	10
element	mg/l	mg/l
NaCl	440	440
CaCl ₂	223	223
KCl	560	560
NaNO ₃	13,6	13,6
NaOAc	66,4	66,4

Opmerking: De beschreven gehalten voor de LOQ oplossing zijn maximale waarden.

10 REFERENTIES

- ISO 17378-1:2014 Water quality - Determination of arsenic and antimony - Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS)
- ISO 17378-2:2014 Water quality - Determination of arsenic and antimony - Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)
- ISO/TS 17379-1:2013 Water quality - Determination of selenium - Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS)
- ISO/TS 17379-2:2013 Water quality - Determination of selenium - Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)
- NEN 6432:1993 Water – Bepaling van het gehalte aan arseen met behulp van atomaire absorptiespectrometrie (hydridegeneratietechniek). Ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur.
- ISO 20280:2007 Soil quality – Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia extracts with electrothermal or hydride generation atomic absorption spectrometry.
- K. Tirez, W. Brusten, F. Beutels, K. Duyssens, W. Wouters, C. Vanhoof, *Bepalen van elementen - ondervangen van niet-spectrale interferenties bij de analyse van eluaten*, VITO rapport 2016/SCT/R/776,
[https://reflabos.vito.be/onderzoekrapporten/2016 Rapport niet spectrale interferenties fi
naal.pdf](https://reflabos.vito.be/onderzoekrapporten/2016/Rapport%20niet%20spectrale%20interferenties%20fi%20naal.pdf)

Methoden voor bepaling van anionen

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C van december 2012.

Richtlijnen voor de conservering en bewaring van watermonsters worden gegeven in CMA/1/B.

MATRIX: GRONDWATER

De volgende analysemethoden kunnen gebruikt worden voor het bepalen van anionen in grondwater:

Chloride (a)	<ul style="list-style-type: none"> NBN EN ISO 10304-1:2009 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (ISO 10304-1:2007) (CMA/2/I/C.3) en ISO 10304-1:2007/Cor 1:2010 NBN EN ISO 10304-4:1999 Water quality - Determination of dissolved anions using liquid chromatography of ions. Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination (ISO 10304-4:1997) ISO 9297:1989 Water quality – Determination of chloride – Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method) 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 15923-1:2013 Water quality – Determinations of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection – Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfaat (CMA/2/I/C.8)
Fluoride	<ul style="list-style-type: none"> NBN EN ISO 10304-1:2009 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (ISO 10304-1:2007) (CMA/2/I/C.3) en ISO 10304-1:2007/Cor 1:2010 ISO 10359-1:1992 Water quality – Determination of fluoride – Part 1: Electrochemical probe method for potable and light polluted water (b) (CMA/2/I/C.1.1) NEN 6589:2005 Water - Potentiometrische bepaling van het gehalte aan totaal anorganisch fluoride met doorstroomsystemen (FIA en CFA) CMA/2/I/C.1.2 Spectrofotometrische bepaling van opgelost fluoride met een doorstroomanalysestelsel
Nitraat	<ul style="list-style-type: none"> NBN EN ISO 10304-1:2009 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (ISO 10304-1:2007) (CMA/2/I/C.3) en ISO 10304-1:2007/Cor 1:2010 NBN EN ISO 13395:1996 Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analyses (CFA en FIA) and spectrometric detection (ISO 13395:1996) (CMA/2/I/C.6) ISO 7890-3:1988 Water quality – Determination of nitrate – Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid ISO 15923-1:2013 Water quality – Determinations of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection – Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfaat (CMA/2/I/C.8)
Nitriet	<ul style="list-style-type: none"> NBN EN ISO 10304-1:2009 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (ISO 10304-1:2007)

	(CMA/2/I/C.3) en ISO 10304-1:2007/Cor 1:2010 <ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 13395:1996 Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analyses (CFA en FIA) and spectrometric detection (ISO 13395:1996) (CMA/2/I/C.6) • NBN EN 26777:1993 Water quality – Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method (ISO 6777:1984) • ISO 15923-1:2013 Water quality – Determinations of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection – Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfaat (CMA/2/I/C.8)
Sulfaat	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 10304-1:2009 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (ISO 10304-1:2007) (CMA/2/I/C.3) en ISO 10304-1:2007/Cor 1:2010 • ISO 22743:2006 Water quality - Determination of sulfates - Method by continuous flow analysis (CFA) • ISO 15923-1:2013 Water quality – Determinations of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection – Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfaat (CMA/2/I/C.8)
Totaal cyanide	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 14403-2:2012 Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis (ISO 14403-2:2012) (CMA/2/I/C.2.2) • ISO 6703-1:1984 Water quality – Determination of cyanide – Part 1: Determination of total cyanide (CMA/2/I/C.2.1)
Vrije cyanide	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 14403-2:2012 Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis (ISO 14403-2:2012) (CMA/2/I/C.2.3)
Chroom(VI)	<ul style="list-style-type: none"> • ISO 11083:1994 Water quality – Determination of chromium(VI) – Spectrometric method using 1,5 diphenylcarbazine • NBN EN ISO 10304-3:1997 Water quality - Determination of dissolved anions using liquid chromatography of ions. Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate (ISO 10304-3:1997) • EPA 7199:1996 Determination of hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial waste water effluents by ion chromatography (CMA/2/I/C.7)

- (a) Voor de bepaling van chloride wordt bij toepassing van de titrimetrische methode en de doorstroomanalysemethode steeds een totaal halogeen gehalte (chloride, bromide, jodide) bepaald. Ionenchromatografie daarentegen is in staat om selectief chloride te meten.
- (b) Voor de bepaling van fluoride met ion-selectieve elektrode volgens ISO 10359-1 wordt het gebruik van de buffer zoals beschreven in DIN 38405-D4 aanbevolen. De validatiegegevens opgenomen in ISO 10359-1 zijn eveneens bepaald op basis van deze buffer.

MATRIX: ELUATEN

De volgende analysemethoden kunnen gebruikt worden voor het bepalen van anionen in eluaten:

Chloride (c)	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 10304-1:2009 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (ISO 10304-1:2007) (CMA/2/I/C.3) en ISO 10304-1:2007/Cor 1:2010 • NBN EN ISO 10304-4:1999 Water quality - Determination of dissolved anions using liquid chromatography of ions. Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination (ISO 10304-4:1997) • ISO 9297:1989 Water quality – Determination of chloride – Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method) • 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 15923-1:2013 Water quality – Determinations of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection – Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfaat (CMA/2/I/C.8)
Fluoride	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 10304-1:2009 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (ISO 10304-1:2007) (CMA/2/I/C.3) en ISO 10304-1:2007/Cor 1:2010 • ISO 10359-1:1992 Water quality – Determination of fluoride – Part 1: Electrochemical probe method for potable and light polluted water (b) (CMA/2/I/C.1.1) • NEN 6589:2005 Water - Potentiometrische bepaling van het gehalte aan totaal anorganisch fluoride met doorstroomsystemen (FIA en CFA) • CMA/2/I/C.1.2 Spectrofotometrische bepaling van opgelost fluoride met een doorstroomanalysestelsel
Nitriet	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 10304-1:2009 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (CMA/2/I/C.3) en ISO 10304-1:2007/Cor 1:2010 • NBN EN ISO 13395:1996 Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analyses (CFA en FIA) and spectrometric detection (CMA/2/I/C.6) • NBN EN 26777:1993 Water quality – Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method (ISO 6777:1984) • ISO 15923-1:2013 Water quality – Determinations of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection – Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfaat (CMA/2/I/C.8)
Sulfaat	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 10304-1:2009 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (ISO 10304-1:2007) (CMA/2/I/C.3) en ISO 10304-1:2007/Cor 1:2010 • ISO 22743:2006 Water quality - Determination of sulfates - Method by continuous flow analysis (CFA) • ISO 15923-1:2013 Water quality – Determinations of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection – Part 1: Ammonium,

	chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfaat (CMA/2/I/C.8)
Totaal cyanide	<ul style="list-style-type: none"> • NBN EN ISO 14403-2:2012 Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis (ISO 14403-2:2012) (CMA/2/I/C.2.2) • ISO 6703-1:1984 Water quality – Determination of cyanide – Part 1: Determination of total cyanide (CMA/2/I/C.2.1)
Chroom(VI)	<ul style="list-style-type: none"> • ISO 11083:1994 Water quality – Determination of chromium(VI) – Spectrometric method using 1,5 diphenylcarbazide • NBN EN ISO 10304-3:1997 Water quality - Determination of dissolved anions using liquid chromatography of ions. Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate (ISO 10304-3:1997) • EPA 7199:1996 Determination of hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial waste water effluents by ion chromatography (CMA/2/I/C.7)

- (c) Voor de bepaling van chloride wordt bij toepassing van de titrimetrische methode en de doorstroomanalysemethode steeds een totaal halogeen gehalte (chloride, bromide, jodide) bepaald. Ionenchromatografie daarentegen is in staat om selectief chloride te meten.
- (d) Voor de bepaling van fluoride met ion-selectieve elektrode volgens ISO 10359-1 wordt het gebruik van de buffer zoals beschreven in DIN 38405-D4 aanbevolen. De validatiegegevens opgenomen in ISO 10359-1 zijn eveneens bepaald op basis van deze buffer.

Fluoride met ion selectieve electrode

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.1.1 van oktober 2010.

Deze methode beschrijft de bepaling van ~~opgelost~~ fluoride met ion-selectieve electrode (ISE).

De beschreven methode is toepasbaar voor de analyse van grondwater en eluaten met een fluorideconcentratie van 0.2 mg/l tot 2 g/l. Fluoride concentraties in destillaten bekomen na hydropyrolyse (CMA/2/II/B.1) en absorptieoplossingen na bomverbranding (CMA/2/II/B.2) kunnen met deze methode bepaald worden.

Bij de bepaling van fluoride in eluaten moet de terugvinding van een fluoride spike aan het te analyseren monster worden afgetoetst. Indien de terugvinding van deze fluoride spike:

- $\geq 85\%$: rechtstreekse meting
- $< 85\%$: 2 mogelijkheden:
 - verdunnen van het monster tot de terugvinding van een fluoride spike $\geq 85\%$ en mits de vereiste rapportagegrens word gerespecteerd.
 - standaard additie methode waarbij additie op minstens 2 concentratieniveaus wordt uitgevoerd.

Opmerking: Optioneel mag ook de offline destillatie worden toegepast zoals beschreven in:

- Standard methods, 20th edition 1998: 4500-F—B Preliminary distillation step
Opmerking: Het destillaat mag opgevangen worden in een NaOH oplossing.
- ISO 10359-2:1994 Water quality – Determination of fluoride – Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and distillation, waarbij de digestiestap niet moet toegepast worden

De meting met ISE is beschreven in ISO 10359-1 /DIN 38405-D4 en is van toepassing mits onderstaande aanvullingen.

2 AANVULLINGEN BIJ ISO 10359-1:

- §4 Reagentia en oplossingen:
 - Alle gebruikte reagentia hebben een 'pro analyse' zuiverheidsgraad, het gebruikte water is ultrapuur water.
 - Andere standaardconcentraties en -oplossingen mogen gebruikt worden mits deze liggen binnen het lineair bereik.
 - De samenstelling van de TISAB zoals beschreven in ISO 10359-1 is anders dan deze beschreven in DIN 38405-D4. De laatste buffer wordt aanbevolen voor sterk verontreinigde watermonsters.
- §6 Monsternamen en conservering:
 - Richtlijnen voor de conservering en behandeling van watermonsters worden gegeven in CMA/1/B.
- §7.2 Meting:
 - De ISE meting (zowel bij de kalibratie als van onbekende oplossingen) wordt uitgevoerd bij een constante temperatuur $\pm 2^\circ\text{C}$ (range: 20°C - 25°C).
 - Het gebruik van de TISAB buffer zoals beschreven in ISO 10359-1 leidt tot een snellere stabilisatie van de potentiaal in vergelijking met deze beschreven in DIN 38405-D4.

- §7.3 Meting na verhoging van concentratie: niet van toepassing
- §7.4 Kalibratie:
 - Een kalibratielijns wordt (dagelijks) met minstens 5 standaarden in enkelvoud en wordt geverifieerd met een onafhankelijke controle.
 - De theoretische helling van de kalibratielijns bedraagt 59.16 mV bij 25°C. De waarde van de helling moet gelegen zijn tussen 95% en 102% van de theoretische helling.
- §8 Berekeningen: niet van toepassing
- §10 Test rapport: niet van toepassing

3 REFERENTIES

- ISO 5667-3: 1994 Waterkwaliteit – monsterneming – Deel 3: Leidraad voor de bewaring en de behandeling van monsters.
- ISO 10359-1: 1992: Water quality – Determination of fluoride – part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water
- DIN 38405-D4: 1985: Bestimmung von Fluorid

Fotometrische bepaling van fluoride met behulp van een doorstroomanalysesysteem (CFA)

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.1.1 van oktober 2010.

Deze methode beschrijft de bepaling van fluoride met doorstroomanalyse.

De beschreven methode is toepasbaar voor de analyse van grondwater en eluaten met een fluorideconcentratie ≥ 0.2 mg/l. Fluoride concentraties in destillaten bekomen na hydropyrolyse (CMA/2/II/B.1) en absorptieoplossingen na bomverbranding (CMA/2/II/B.2) kunnen met deze methode bepaald worden.

Bij de bepaling van fluoride in eluaten moet de terugvinding van een fluoride spike aan het te analyseren monster worden afgetoetst. Indien de terugvinding van deze fluoride spike:

- $\geq 85\%$: rechtstreekse meting
- $< 85\%$: 2 mogelijkheden:
 - verdunnen van het monster tot de terugvinding van een fluoride spike $\geq 85\%$ en mits de vereiste rapportagegrens word gerespecteerd.
 - standaard additie methode waarbij additie op minstens 2 concentratieniveaus wordt uitgevoerd.

Opmerking: Optioneel mag ook de offline destillatie worden toegepast zoals beschreven in:

- Standard methods, 20th edition 1998: 4500-F—B Preliminary distillation step
Opmerking: Het destillaat mag opgevangen worden in een NaOH oplossing.
- ISO 10359-2:1994 Water quality – Determination of fluoride – Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and distillation, waarbij de digestiestap niet moet toegepast worden

De fluoride meting met de doorstroomanalyse met on-line destillatie en spectrofotometrische detectie wordt uitgevoerd volgens ISO/TS 17951-2:2016.

Opmerking: Doorstroomanalyse met potentiometrische detectie mag toegepast worden zoals beschreven in ISO/TS 17951-2: 2016, Annex B.

1 ISO/TS 17951-2: 2016

De procedure zoals beschreven in ISO/TS 17951-2:2016 is van toepassing mits volgende aanvullingen:

- §1 Toepassingsgebied: het meetgebied mag aangepast worden mits geschikt voor deze toepassing
- §5 Reagentia: Andere reagentia en/of concentraties mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing
- §7 Monsterbehandeling: Voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt verwezen naar CMA/1/B.
- §8.1 Opstart instrument: volg de richtlijnen van de fabrikant.
- §8.2 Reagentia blanco controle: De blanco controle van de reagentia is optioneel.
- §8.3 Afstellen gevoeligheid: De minimum absorbantie dient gecontroleerd te worden, echter de gebruikte concentratie en de toegepaste procedure kan afwijken t.o.v. de beschreven ISO procedure.

- §8.4 Bevestiging van de herhaalbaarheid: niet van toepassing
- §8.6 Meting van de monsters: na elke meetreeks van ± 20 monsters wordt een onafhankelijke controlestandaard en/of driftcontrole gemeten.
- §11 Test report: niet van toepassing

2 REFERENTIES

- ISO/TS 17951-2:2016 Water quality - Determination of fluoride using flow analysis (FIA and CFA) - Part 2: Method using continuous flow analysis (CFA) with automated in-line distillation
- NEN 6589:2005 Water - Potentiometrische bepaling van het gehalte aan totaal anorganisch fluoride met doorstroomsystemen (FIA en CFA)

Fotometrische bepaling van het totale cyanidegehalte na manuele destillatie

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Definities	3
3.1	<i>ISO Definitie</i>	3
3.2	<i>Achtergrondinformatie</i>	3
4	Monsterbehandeling	5
5	Apparatuur en materiaal	5
6	Reagentia en oplossingen	6
7	Analyseprocede	7
7.1	<i>Vrijstelling en absorptie van HCN</i>	7
7.2	<i>Fotometrische bepaling</i>	8
7.3	<i>Opstellen van de kalibratiecurve</i>	8
8	Controle-analysen	8
9	Berekeningen	8
10	Veiligheid	9
11	Referenties	9

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.2.1 van oktober 2007.

De beschreven methode laat toe het totale (vrije en niet-chlooroxideerbare) cyanidegehalte te bepalen in waterige oplossingen.

De niet-chlooroxideerbare cyaniden worden berekend uit het verschil tussen de totaal cyaniden en de vrije cyaniden (zie CMA/2/I/C.2.3). **Indien de vrije cyaniden < 1 mg/kg ds worden deze bij de verschilberekening gelijkgesteld aan 0 (lower bound benadering).** Chlooroxydeerbare worden gelijkgesteld aan vrije cyaniden.

De toxiciteit van cyanideverbindingen wordt bepaald door het vermogen om CN⁻ ionen af te splitsen en de daarmee gepaard gaande vorming van HCN.

2 PRINCIPE

De bepaling van het totaal CN⁻ gehalte berust op vrijstelling van HCN door reflux destillatie bij kooktemperatuur in zoutzuur milieu in aanwezigheid van koper(I) ionen. Het vrijgekomen cyaanwaterstof wordt, na opvangen in een natriumhydroxide oplossing, spectrofotometrisch bepaald. Deze methode is gebaseerd op de reactie van cyanide met chlooramine-T onder vorming van chloorcyaan. Dit reageert met pyridine en barbituurzuur tot een rood-violet kleurstof.

Opmerking: De in kobaltcomplexen gebonden cyanide worden niet gemeten bij de metaalcomplex gebonden cyanide en draagt afhankelijk van de concentratie, slechts 5 tot 15 % bij tot de bepaling van het totale gehalte aan cyanide.

3 DEFINITIES

3.1 ISO DEFINITIE

Totaal cyaniden: de som van sommige organisch gebonden cyaniden, vrije cyanide ionen, complexe verbindingen, en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide, met uitzondering van de kobaltcomplex gebonden cyaniden en de thiocynaationen.

Vrije cyaniden (of makkelijk vrijzetbare cyaniden): de som van de cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide zoals bepaald volgens de ISO standaard.

3.2 ACHTERGRONDINFORMATIE

Indeling naar chemische binding

De verschillende cyaniden kunnen ingedeeld worden in de enkelvoudige cyaniden en de complexe of gebonden cyaniden.

Enkelvoudige cyaniden: alle cyanide componenten welke dissociëren in water in een kation en het cyanide ion. Analytisch gezien gedragen de enkelvoudige cyaniden zich in oplossingen als vrije cyaniden.

De enkelvoudige cyaniden kunnen voorgesteld worden als A(CN)_x of M(CN)_x waarbij A een alkali- of aardalkalimetaal is en M een metaal is. In oplossingen van enkelvoudige cyaniden is de CN-groep aanwezig als het CN⁻ ion of als moleculair HCN. Enkelvoudige cyaniden zoals CuCN en AgCN zijn

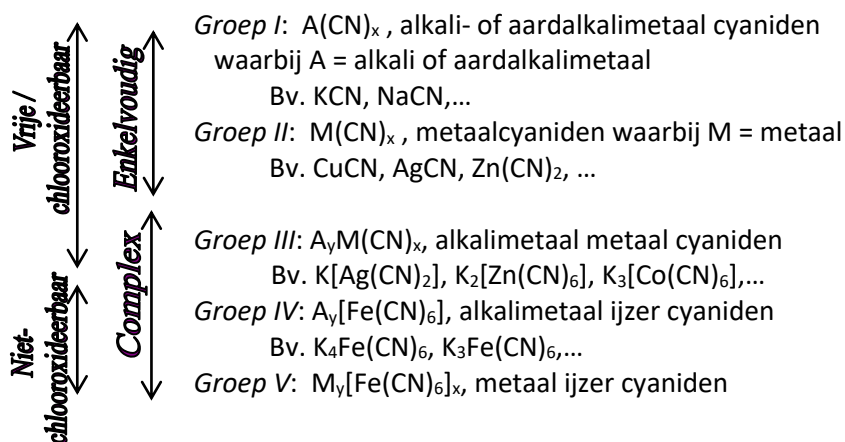
slecht oplosbaar in water. In een NH_3 oplossing bezitten deze cyaniden een hogere oplosbaarheid en in de aanwezigheid van alkali cyaniden vormen ze oplosbare complexe metaal cyaniden.

Complexe cyaniden: alle cyanide componenten welke dissociëren in water in een kation en een anion bestaande uit twee of meerdere species of atomen, waaronder het cyanide ion. Complexe cyanide anionen zullen verder dissociëren.

De complexe cyaniden kunnen voorgesteld worden als $\text{A}_y\text{M}(\text{CN})_x$ en $\text{M}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x$ waarbij A een alkalimetaal is en M een zwaar metaal (Ag, Zn, Co, Fe^{2+} , Fe^{3+} ,...). De alkalimetaal metaal cyanide complexen zijn wateroplosbaar en dissociëren initieel in het radicaal $\text{M}(\text{CN})_x^y$ om uiteindelijk het CN^- ion vrij te stellen. De metaal ijzer cyanide complexen zijn enkel oplosbaar in basische oplossingen.

Indeling naar chemische formule

In de praktijk worden de anorganische cyaniden ingedeeld in 5 groepen:



Groep I: wateroplosbaar; kwantitatief oxideerbaar; eenvoudige ontsluiting en te bepalen onder de vrije cyaniden, enkelvoudige cyaniden

Groep II: slecht wateroplosbaar; oplosbaar in zuren en basen; oxideren langzaam en in een overmaat hypochloriet, enkelvoudige cyaniden

Groep III: wateroplosbaar; oxideren langzaam in overmaat hypochloriet, complexe cyaniden

Groep IV: wateroplosbaar; oxideren niet; complexe ijzer cyaniden

Groep V: niet wateroplosbaar; enkel oplosbaar in basen; oxideren niet; complexe ijzer cyaniden

Indeling naar analytische bepalingsmethode

Totaal cyaniden: de som van alle anorganische cyaniden (groepen I tot en met V) met uitzondering van de cobaltcomplex gebonden cyaniden en de thiocynaationen. Omwille van de katalytische decompositie van cyaniden in aanwezigheid van cobalt bij hoge temperaturen en in een zuur milieu, zullen cobalt cyanidecomplexen slechts gedeeltelijk bijdragen bij de bepaling van het totale cyanide gehalte. CMA methode: CMA/2/I/C2.1 en CMA/2/I/C2.2.

Vrije cyaniden (of makkelijk vrijzetbare cyaniden of zwak zuur dissocieerbare cyaniden): de anorganische cyaniden bestaande uit de som van de vrije cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide (groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen). CMA methode: CMA/2/I/C2.3.

Chlooroxideerbare cyaniden: alle cyanidevormen die geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen). Analytisch gezien worden de chlooroxideerbare cyaniden gelijkgesteld aan de vrije cyaniden. CMA methode: CMA/2/I/C2.3.

Niet-chlooroxideerbare cyaniden: de cyanide vormen die niet geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep IV en V i.e. ferro- en ferricyaniden). Analytisch gezien worden de niet-

chlooroxideerbare cyaniden berekend uit het verschil tussen de totaal cyaniden en de vrije cyaniden.

De bodemsaneringsnorm (BSN) voor cyanides in grondwater geldt voor de som van de vrije en niet-chlooroxideerbare cyanide, waarbij:

- vrije cyanides = anorganisch gebonden cyanides bestaande uit de som van de gehalten aan vrije cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanides;
- niet-chlooroxideerbare cyanides = som van de alkalimetaal-ijzer-cyanides ($K_4Fe(CN)_6$) en de metaal-ijzer-cyanides ($Fe_4(Fe(CN)_6)_3$)

Voor het toetsen aan de BSN in grondwater wordt het totale cyanide gehalte bepaald.

4 MONSTERBEHANDELING

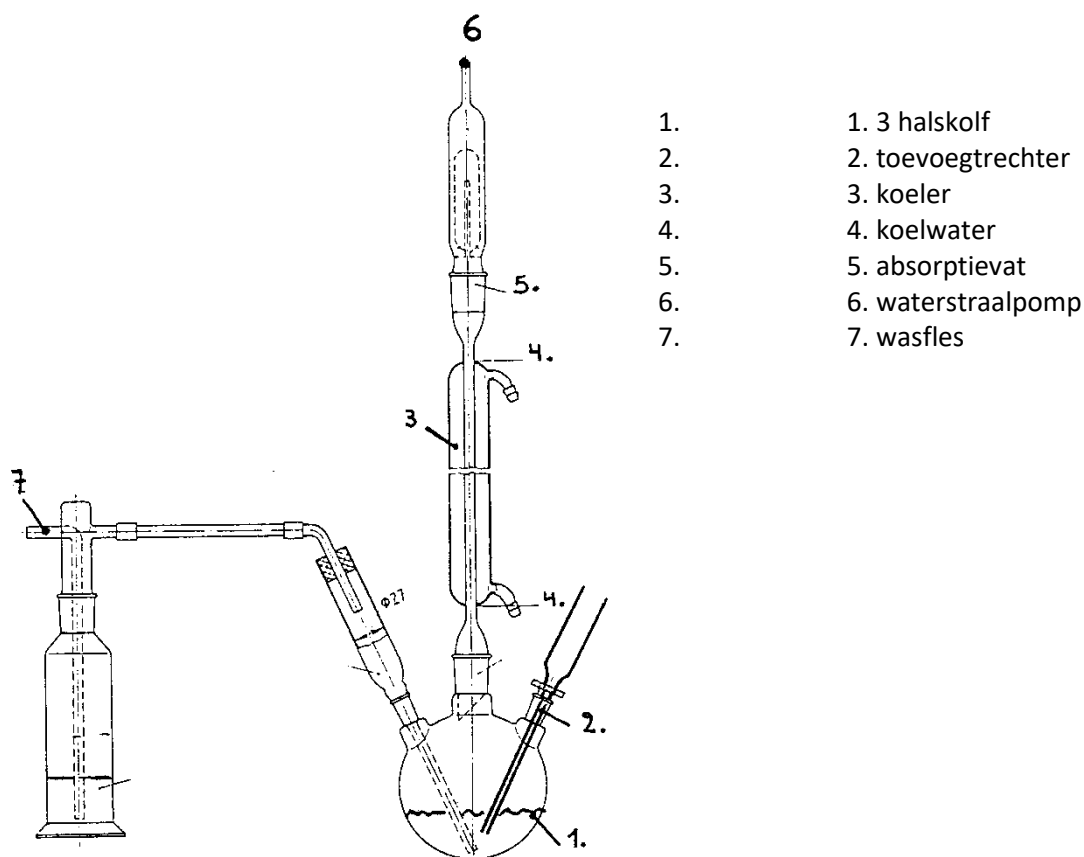
Het watermonster wordt met NaOH op pH>12 gebracht en in het donker bewaard.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

5.1 Destillatie apparaat bestaande uit:

- 3 halskolf (1000 ml)
- Liebigkoeler
- 2 absorptievaatjes (20 ml)
- verwarmmantel
- toevoegtrechter
- waterstraalpomp
- wasfles

Een schematische weergave van de gebruikte opstelling wordt gegeven in Figuur 1.



Figuur 1: Cyanide destillatie opstelling

- 5.2 Spectrofotometer geschikt voor uitvoering van metingen bij een golflengte van 578 nm
- 5.3 Cuvetten (padlengte 1 cm)
- 5.4 Maatkolf 25 ml

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Gebruik alleen reagentia van een analytisch zuivere kwaliteit en ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan $0,1 \text{ mS m}^{-1}$, equivalent met een weerstand groter dan $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$ bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

- 6.1 zoutzuur, HCl, geconcentreerd ($d = 1,18 \text{ g/l}$)
- 6.2 zoutzuur, HCl, 1 M
 - 84 ml zoutzuur aanlengen met ultra puur water tot 1 l
- 6.3 natriumhydroxide oplossing, NaOH, 1 M
 - los 40 g natriumhydroxide op in 1 l ultra puur water
- 6.4 tin (II)chloride oplossing, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- los 50 g tinchloride op in 40 ml zoutzuur 1 M en verdun met ultra puur water tot 100 ml. Deze oplossing dient dagelijks vers bereid te worden
- 6.5 kopersulfaat oplossing, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 - los 200 g kopersulfaat op in ultra puur water en verdun tot 1000 ml
- 6.6 natriumhydroxide, NaOH 0,4 M
 - los 16 g natriumhydroxide op in 1 l ultra puur water
- 6.7 chlooramine-T, $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S}$
 - los 1 g chloramine-T op in 100 ml ultra puur water. De oplossing is 1 week houdbaar indien gekoeld en donker bewaard
- 6.8 pyridine-barbituurzuur reagens oplossing, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$
 - breng 3 g barbituurzuur over in een maatkolf van 50 ml met zo weinig mogelijk ultra puur water (om de wanden na te spoelen en het overgebrachte barbituurzuur te bevochtigen). Voeg 15 ml pyridine toe. Voeg 3 ml geconcentreerd zoutzuur toe en meng. Leng aan tot 50 ml met ultra puur water. Homogeniseren en in een ultrasoonwaterbad plaatsen tot het barbituurzuur volledig is opgelost. Deze oplossing dient dagelijks vers bereid te worden.
- 6.9 barnsteenzuur, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$
- 6.10 bufferoplossing $\text{pH} = 5,4$
 - los 6 g natriumhydroxide op in 50 ml ultra puur water. Voeg 11,8 g barnsteenzuur toe en leng aan met ultra puur water tot 100 ml
- 6.11 KI-zetmeel indicator papier
 - kook 100 ml ultra puur water, neem van de verwarmplaat en voeg 1 g zetmeel (opgelost in beetje ultra puur water) toe en laat nog eventjes verder koken tot helder. Voeg 0,2 g kaliumjodide toe. Laten afkoelen. In reepjes gesneden filtreerpapier in de oplossing drenken en drogen bij 50°C op een glazen plaat
- 6.12 stock cyanide oplossing: Kaliumtetracyanozinkaatopl. $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$, $c(\text{CN}) = 1000 \text{ mg/l}$, commercieel verkrijgbaar
- 6.13 cyanide standaardoplossing I, $c(\text{CN}) = 2,5 \text{ mg/l}$
 - 250 μl stock cyanide oplossing in een maatkolf van 100 ml pipetteren, aanlengen met natriumhydroxide
- 6.14 kalibratieoplossingen met een meetbereik van 10 tot 200 $\mu\text{g/l}$
 - bereid de standaarden in een maatkolfje (4.4) op analoge wijze als aangegeven in de tabel, uitgaande van de cyanide standaardoplossing I en aanlengen met NaOH tot 10 ml. De werkstandaarden dienen dagelijks vers aangemaakt te worden

Standaard ($\mu\text{g/l}$)	Volume (μl) (6.13)
10	100
20	200
40	400
80	800
100	1000
200	2000

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 VRIJSTELLING EN ABSORPTIE VAN HCN

Breng in elk absorptievaatje 10 ml natriumhydroxide oplossing. Breng achtereenvolgens 100 ml monster (of indien het om een vaste afvalstof gaat: 10 g overbrengen in de driehalskolf en 100 ml

ultra puur water toevoegen), 10 ml kopersulfaat, 2 ml tinchloride en 10 ml geconcentreerd zoutzuur in de driehalskolf. Kook gedurende 1 uur onder terugvloei-cooling met doorvoeren van lucht. Breng de absorptievloeistof van elk absorptievatje kwantitatief over in een maatkolf en leng aan met ultra puur water.

Voer een blanco bepaling uit waarbij in plaats van het monster eenzelfde hoeveelheid ultra puur water wordt behandeld zoals hierboven beschreven.

7.2 FOTOMETRISCHE BEPALING

Pipetteer 10 ml van de verdunde absorptie oplossing in een maatkolf. Voeg 2 ml bufferoplossing en 4 ml zoutzuuroplossing toe. Voeg vervolgens 1 ml chlooramine-T bij en meng. Laat de oplossing 5 minuten rusten. Controleer of voldoende chlooramine-T is toegevoegd (KI-zetmeel indicatorpapier vertoont blauwe kleur). Indien de test negatief is, zoveel chlooramine-T toevoegen (in incrementen van 0,5 ml) tot een overmaat wordt vastgesteld.

3 ml pyridine-barbituurzuur toevoegen en mengen. Deze oplossing aanlengen tot 25 ml en voldoende omschudden. Na 15 minuten wachten voor volledige kleurontwikkeling, wordt de gekleurde oplossing getransfereerd naar cuvetten met een padlengte van 1 cm. De metingen van de absorptantie, bij een golflengte van 578 nm, dienen voor alle ijk- en monsteroplossingen uitgevoerd te worden na eenzelfde wachttijd die minstens 15 minuten en maximum 25 minuten bedraagt.

Het initiële reactieproduct van de chlorinatie is het uiterst giftige chloorcyaan. Deze reactie dient dus te worden uitgevoerd in een trekkast.

De temperatuur van de reagentia kan de responstijd van de colorimetrische reactie beïnvloeden. De gekoelde reagentia dienen voor gebruik op kamertemperatuur te worden gebracht.

7.3 OPSTELLEN VAN DE KALIBRATIECURVE

Aan de kalibratieoplossingen worden dezelfde reagentia toegevoegd als beschreven voor de monsters (zie procedure 6.2). De uiteindelijke concentraties van de kalibratiestandaarden bedragen 10, 20, 40, 80, 100 en 200 µg/l.

De kalibratiecurve wordt opgesteld aan de hand van de 6 bekomen meetwaarden gelegen in het werkgebied van 10 tot 200 µg/l. Voor de grafische weergave wordt in abscis de cyanide concentratie (µg/l) uitgezet, in ordinaat de overeenstemmende absorptanties.

8 CONTROLE-ANALYSEN

Ten minste één standaard (meestal de hoogste) wordt op analoge wijze als beschreven voor de monsters gedestilleerd. De meetwaarden bekomen voor de gedestilleerde standaarden dienen binnen de 10 % overeen te stemmen met deze van de niet gedestilleerde standaarden.

9 BEREKENINGEN

Na het opstellen van de kalibratiecurve wordt het aantal µg CN⁻, overeenstemmend met de gemeten absorptantie rechtstreeks afgelezen. Bereken het cyanide gehalte in het monster aan de hand van onderstaande formule:

$$\text{conc. CN}^- = \frac{(m_x - m_{bl}) V_3}{V_0 V_2} \quad (\mu\text{g/l})$$

waarbij

conc. CN ⁻	totaal cyanidegehalte in µg/l
m _x	hoeveelheid cyanide die in de ijkgrafiek overeenstemt met de gemeten absorptantie voor het monster x, in µg
m _{bl}	hoeveelheid cyanide die in de ijkgrafiek overeenkomt met de gemeten absorptantie voor de blanco, in µg
V ₀	hoeveelheid geanalyseerd monster, in l
V ₂	hoeveelheid destillaat die in bewerking is genomen bij de fotometrische bepaling, in ml
V ₃	volume van de maatkolf (25), in ml

10 VEILIGHEID

Kaliumcyanide, KCN

R : 26/27/28-32

S : 1/2/-7-28-29-45

- zeer giftig
- contact met de huid en inhalatie vermijden
- steeds werken met handschoenen aan en reacties uitvoeren in trekkast
- oplossingen goed afgesloten, gekoeld bewaren in afwezigheid van zuren

Chloorcyaan (cyanogeenchloride) ClCN

- uiterst giftig
- contact met de huid en inhalatie vermijden
- steeds werken met handschoenen aan en reacties uitvoeren in trekkast

Pyridine, C₅H₅N

R : 11-20/21/22

S : 26-28

- licht ontvlambaar
- schadelijk
- sterk indringende geur
- in een gekoelde en goed geventileerde ruimte bewaren, verwijderd houden van warmtebronnen en oxidatiemiddelen

11 REFERENTIES

- ISO 6703-1:1984 Water quality – Determination of cyanide – Part 1: determination of total cyanide.
- ISO 11262:2003 Soil quality – Determination of cyanide.
- EPA method 9010A:1990 Total and Amenable Cyanide.
- ISO 5667-3:2003 Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples.

- C. Vanhoof, K. Duyssens en K. Tirez, Bepaling van cyaniden: evaluatie proefronde, VITO rapport 2002/MIM/R/11.

Totaal cyanide met behulp van continue doorstroomanalyse

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.2.2 van **november 2012**.

Deze procedure beschrijft de bepaling van totaal cyanide in water (bijvoorbeeld grond-, drink, oppervlakte- en afvalwater) met behulp van continue doorstroomanalyse methode.

Het meetbereik van deze methode gaat van 10-100 µg/l. Bij hogere concentraties dient een geschikte verdunning te worden toegepast.

De niet-chlooroxideerbare cyaniden worden berekend uit het verschil tussen de totaal cyaniden en de vrije cyaniden (zie CMA/2/I/C.2.3). Indien de vrije cyaniden < 1 mg/kg ds worden deze bij de verschilberekening gelijkgesteld aan 0 (lower bound benadering).

Chlooroxydeerbare cyaniden worden gelijkgesteld aan vrije cyaniden.

De procedure zoals beschreven in **NBN EN ISO 14403-2:2012** is van toepassing mits volgende aanvullingen.

2 AANVULLINGEN BIJ NBN EN ISO 14403-2:2012

- §3 Termen en definities
 - De definities zoals beschreven in paragraaf 3 van deze CMA methode worden weerhouden.
 - **§4 Behandeling van interferenties**
 - Niet van toepassing voor grondwater en eluaten.
 - Mogelijke aanwezigheid van sulfiden kan gecontroleerd worden met loodacetaatpapier of afgeleid worden uit de visuele weergave van de cyanide piek (ontdubbeling piek). Indien positief, dienen de nodige verdunningen te worden ingezet om interferentie te elimineren.
 - §6 Reagentia
 - Andere reagentia en/of concentraties kunnen worden gebruikt mits deze voldoen voor deze toepassing.
 - **§7.1.8** Verwarmbad, instelbaar bij een welbepaalde temperatuur ($\pm 1^\circ\text{C}$) in de range van 37 tot 40°C.
 - §7.2 Doorstroomanalysesysteem voor gasdiffusiemethode
 - Niet van toepassing
 - **§8** Monstervoorbereiding
 - Voor de conservering en behandeling van watermonsters worden gegeven in CMA/1/B.
 - Extractie van vaste monsters: weeg 10 g van het oorspronkelijk monster af in een erlenmeyer. Voeg hieraan 100 ml NaOH 1M toe, afgeschermd van licht en schud gedurende 16 uur. Filtreer vervolgens over een zwartbandfilter en bewaar in donkere glazen flesjes.
- Opmerking: Bij zeer natte monsters mag meer monster ingenomen worden met een maximum overeenkomstig met 10 g droge stof.
- Controle met KI-zetmeel papier (test op aanwezigheid oxiderende stoffen) bij aankomst in labo. Indien positief, analyse binnen 24 uur vereist.
 - ~~§8.2 Behandeling van interferenties~~
 - ~~Niet van toepassing voor grondwater en eluaten.~~

- ~~Mogelijke aanwezigheid van sulfiden kan gecontroleerd worden met loodacetaatpapier of afgeleid worden uit de visuele weergave van de cyanide piek (ontdubbeling piek). Indien positief, dienen de nodige verdunningen te worden ingezet om interferentie te elimineren.~~
- §9.2 Reagentia blanco meting
 - De blanco controle van de reagentia is optioneel.
- §9.3 Controle doorstroomsysteem
 - §9.3.1 Minimum absorptantie: De minimum absorptantie dient gecontroleerd te worden, echter de gebruikte concentratie en de toegepaste procedure kan afwijken t.o.v. de beschreven ISO procedure.
 - §9.3.2 Standaard oplossingen: andere relevante concentratieniveau's mogen gebruikt worden.
 - §9.3.2 Terugvindingsgraad: de terugvindingsgraad van hexacyanoferraat moet $\geq 85\%$.

3 DEFINITIES

3.1 ISO DEFINITIE

Totaal cyaniden: de som van sommige organisch gebonden cyaniden, vrije cyanide ionen, complexe verbindingen, en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide, met uitzondering van de cobaltcomplex gebonden cyaniden en de thiocynaationen.

Vrije cyaniden (of makkelijk vrijzetbare cyaniden): de som van de cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide zoals bepaald volgens de ISO standaard.

3.2 ACHTERGRONDINFORMATIE

Indeling naar chemische binding

De verschillende cyaniden kunnen ingedeeld worden in de enkelvoudige cyaniden en de complexe of gebonden cyaniden.

Enkelvoudige cyaniden: alle cyanide componenten welke dissociëren in water in een kation en het cyanide ion. Analytisch gezien gedragen de enkelvoudige cyaniden zich in oplossingen als vrije cyaniden.

De enkelvoudige cyaniden kunnen voorgesteld worden als $A(CN)_x$ of $M(CN)_x$ waarbij A een alkali- of aardalkalimetaal is en M een metaal is. In oplossingen van enkelvoudige cyaniden is de CN-groep aanwezig als het CN^- ion of als moleculair HCN. Enkelvoudige cyaniden zoals CuCN en AgCN zijn slecht oplosbaar in water. In een NH_3 oplossing bezitten deze cyaniden een hogere oplosbaarheid en in de aanwezigheid van alkali cyaniden vormen ze oplosbare complexe metaal cyaniden.

Complexe cyaniden: alle cyanide componenten welke dissociëren in water in een kation en een anion bestaande uit twee of meerdere species of atomen, waaronder het cyanide ion. Complexe cyanide anionen zullen verder dissociëren.

De complexe cyaniden kunnen voorgesteld worden als $A_yM(CN)_x$ en $M_y[Fe(CN)_6]_x$ waarbij A een alkalimetaal is en M een zwaar metaal (Ag, Zn, Co, Fe^{2+} , Fe^{3+} ,...). De alkalimetaal metaal cyanide complexen zijn wateroplosbaar en dissociëren initieel in het radicaal $M(CN)_x^y$ om uiteindelijk het CN^- ion vrij te stellen. De metaal ijzer cyanide complexen zijn enkel oplosbaar in basische oplossingen.

Indeling naar chemische formule

In de praktijk worden de anorganische cyaniden ingedeeld in 5 groepen:

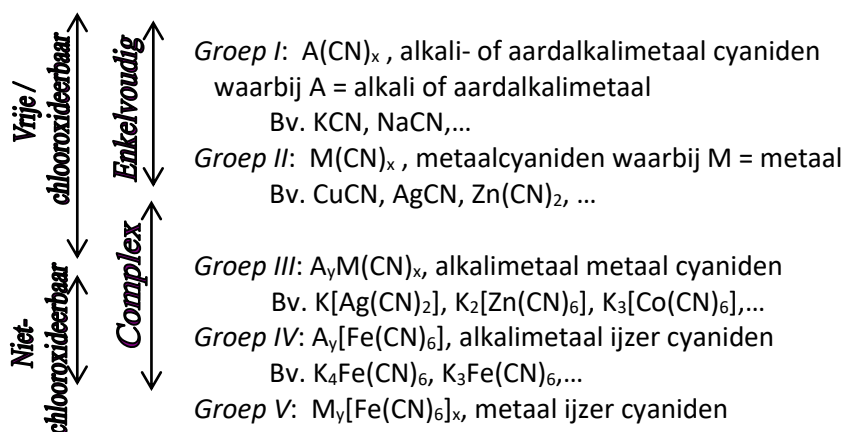
Groep I: wateroplosbaar; kwantitatief oxideerbaar; eenvoudige ontsluiting en te bepalen onder de vrije cyaniden, enkelvoudige cyaniden

Groep II: slecht wateroplosbaar; oplosbaar in zuren en basen; oxideren langzaam en in een overmaat hypochloriet, enkelvoudige cyaniden

Groep III: wateroplosbaar; oxideren langzaam in overmaat hypochloriet, complexe cyaniden

Groep IV: wateroplosbaar; oxideren niet; complexe ijzer cyaniden

Groep V: niet wateroplosbaar; enkel oplosbaar in basen; oxideren niet; complexe ijzer cyaniden



Indeling naar analytische bepalingsmethode

Totaal cyaniden: de som van alle anorganische cyaniden (groepen I tot en met V) met uitzondering van de cobaltcomplex gebonden cyaniden en de thiocynaationen. Omwille van de katalytische decompositie van cyaniden in aanwezigheid van cobalt bij hoge temperaturen en in een zuur milieu, zullen cobalt cyanidecomplexen slechts gedeeltelijk bijdragen bij de bepaling van het totale cyanide gehalte. CMA methode: CMA/2/I/C2.1 en CMA/2/I/C2.2.

Vrije cyaniden (of makkelijk vrijzetbare cyaniden of zwak zuur dissocieerbare cyaniden): de anorganische cyaniden bestaande uit de som van de vrije cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide (groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen). CMA methode: CMA/2/I/C2.3.

Chlooroxideerbare cyaniden: alle cyanidevormen die geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen). Analytisch gezien worden de chlooroxideerbare cyaniden gelijkgesteld aan de vrije cyaniden. CMA methode: CMA/2/I/C2.3.

Niet-chlooroxideerbare cyaniden: de cyanide vormen die niet geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep IV en V i.e. ferro- en ferricyaniden). Analytisch gezien worden de niet-chlooroxideerbare cyaniden berekend uit het verschil tussen de totaal cyaniden en de vrije cyaniden.

De bodemsaneringsnorm (BSN) voor cyanides in grondwater geldt voor de som van de vrije en niet-chlooroxideerbare cyanide, waarbij:

- vrije cyanides = anorganisch gebonden cyanides bestaande uit de som van de gehalten aan vrije cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanides;
- niet-chlooroxideerbare cyanides = som van de alkalimetaal-ijzer-cyanides ($K_4Fe(CN)_6$) en de metaal-ijzer-cyanides ($Fe_4(Fe(CN)_6)_3$)

Voor het toetsen aan de BSN in grondwater wordt het totale cyanide gehalte bepaald.

4 REFERENTIES

- **NBN EN ISO 14403-2:2012** Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis (ISO 14403-2:2012).

Vrije cyanide met behulp van continue doorstroomanalyse

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.2.3 van december 2012.

Deze procedure beschrijft de bepaling van vrij cyanide in water (bijvoorbeeld grond-, drink, oppervlakte- en afvalwater) met behulp van continue doorstroomanalyse methode.

Het meetbereik van deze methode gaat van 10-100 µg/l. Bij hogere concentraties dient een geschikte verdunning te worden toegepast.

Voor de bepaling van vrije cyanide in bodem en vaste/pasteuze afvalstoffen wordt een rapporteergrens van 1 mg/kg ds gehanteerd.

De procedure zoals beschreven in **NBN EN ISO 14403-2:2012** is van toepassing mits volgende aanvullingen.

2 AANVULLINGEN BIJ NBN EN ISO 14403-2:2012

- §3 Termen en definities
 - De definities zoals beschreven in paragraaf 3 van deze CMA methode worden weerhouden.
- **§4 Behandeling van interferenties**
 - Niet van toepassing voor grondwater en eluaten.
 - Mogelijke aanwezigheid van sulfiden kan gecontroleerd worden met loodacetaatpapier of afgeleid worden uit de visuele weergave van de cyanide piek (ontdubbeling piek). Indien positief, dienen de nodige verdunningen te worden ingezet om interferentie te elimineren.
- §6 Reagentia
 - Andere reagentia en/of concentraties kunnen worden gebruikt mits deze voldoen voor deze toepassing.
- **§7.1.8** Verwarmbad, instelbaar bij een welbepaalde temperatuur ($\pm 1^\circ\text{C}$) in de range van 37 tot 40°C .
- §7.2 Doorstroomanalyzesysteem voor gasdiffusiemethode
 - Niet van toepassing
- **§8** Monstervoorbereiding
 - Voor de conservering en behandeling van watermonsters worden gegeven in CMA/1/B.
 - Extractie van vaste monsters: weeg 10 g van het oorspronkelijk monster af in een erlenmeyer. Voeg hieraan 100 ml NaOH 1M toe, afgeschermd van licht en schud gedurende 16 uur. Filtreer vervolgens over een zwartbandfilter en bewaar in donkere glazen flesjes.

Opmerking: Bij zeer natte monsters mag meer monster ingenomen worden met een maximum overeenkomstig met 10 g droge stof.

 - Controle met KI-zetmeel papier (test op aanwezigheid oxiderende stoffen) bij aankomst in labo. Indien positief, analyse binnen 24 uur vereist.
- ~~§8.2 Behandeling van interferenties~~
 - ~~Niet van toepassing voor grondwater en eluaten.~~
 - ~~Mogelijke aanwezigheid van sulfiden kan gecontroleerd worden met loodacetaatpapier of afgeleid worden uit de visuele weergave van de cyanide piek (ontdubbeling piek). Indien positief, dienen de nodige verdunningen te worden ingezet om interferentie te elimineren.~~
- §9.2 Reagentia blanco meting

- De blanco controle van de reagentia is optioneel.
- §9.3 Controle doorstroomsysteem
 - §9.3.1 Minimum absorptantie: De minimum absorptantie dient gecontroleerd te worden, echter de gebruikte concentratie en de toegepaste procedure kan afwijken t.o.v. de beschreven ISO procedure.
 - §9.3.2 Standaard oplossingen: andere relevante concentratieniveaus mogen gebruikt worden.
 - §9.3.2 Terugvindingsgraad: de terugvindingsgraad van hexacyanoferraat moet $\leq 5\%$ zijn.

3 DEFINITIES

3.1 ISO DEFINITIE

Totaal cyaniden: de som van sommige organisch gebonden cyaniden, vrije cyanide ionen, complexe verbindingen, en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide, met uitzondering van de cobaltcomplex gebonden cyaniden en de thiocyanationen.

Vrije cyaniden (of makkelijk vrijzetbare cyaniden): de som van de cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide zoals bepaald volgens de ISO standaard.

3.2 ACHTERGRONDINFORMATIE

Indeling naar chemische binding

De verschillende cyaniden kunnen ingedeeld worden in de enkelvoudige cyaniden en de complexe of gebonden cyaniden.

Enkelvoudige cyaniden: alle cyanide componenten welke dissociëren in water in een kation en het cyanide ion. Analytisch gezien gedragen de enkelvoudige cyaniden zich in oplossingen als vrije cyaniden.

De enkelvoudige cyaniden kunnen voorgesteld worden als $A(CN)_x$ of $M(CN)_x$ waarbij A een alkali- of aardalkalimetaal is en M een metaal is. In oplossingen van enkelvoudige cyaniden is de CN-groep aanwezig als het CN^- ion of als moleculair HCN. Enkelvoudige cyaniden zoals CuCN en AgCN zijn slecht oplosbaar in water. In een NH_3 oplossing bezitten deze cyaniden een hogere oplosbaarheid en in de aanwezigheid van alkali cyaniden vormen ze oplosbare complexe metaal cyaniden.

Complexe cyaniden: alle cyanide componenten welke dissociëren in water in een kation en een anion bestaande uit twee of meerdere species of atomen, waaronder het cyanide ion. Complexe cyanide anionen zullen verder dissociëren.

De complexe cyaniden kunnen voorgesteld worden als $A_yM(CN)_x$ en $M_y[Fe(CN)_6]_x$ waarbij A een alkalimetaal is en M een zwaar metaal (Ag, Zn, Co, Fe^{2+} , Fe^{3+} ,...). De alkalimetaal metaal cyanide complexen zijn wateroplosbaar en dissociëren initieel in het radicaal $M(CN)_x^y$ om uiteindelijk het CN^- ion vrij te stellen. De metaal ijzer cyanide complexen zijn enkel oplosbaar in basische oplossingen.

Indeling naar chemische formule

In de praktijk worden de anorganische cyaniden ingedeeld in 5 groepen:

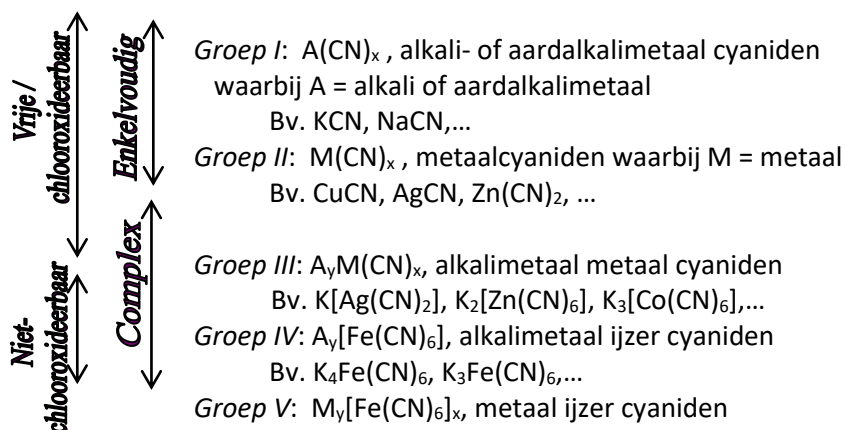
Groep I: wateroplosbaar; kwantitatief oxideerbaar; eenvoudige ontsluiting en te bepalen onder de vrije cyaniden, enkelvoudige cyaniden

Groep II: slecht wateroplosbaar; oplosbaar in zuren en basen; oxideren langzaam en in een overmaat hypochloriet, enkelvoudige cyaniden

Groep III: wateroplosbaar; oxideren langzaam in overmaat hypochloriet, complexe cyaniden

Groep IV: wateroplosbaar; oxideren niet; complexe ijzer cyaniden

Groep V: niet wateroplosbaar; enkel oplosbaar in basen; oxideren niet; complexe ijzer cyaniden



Indeling naar analytische bepalingsmethode

Totaal cyaniden: de som van alle anorganische cyaniden (groepen I tot en met V) met uitzondering van de cobaltcomplex gebonden cyaniden en de thiocynaationen. Omwille van de katalytische decompositie van cyaniden in aanwezigheid van cobalt bij hoge temperaturen en in een zuur milieu, zullen cobalt cyanidecomplexen slechts gedeeltelijk bijdragen bij de bepaling van het totale cyanide gehalte. CMA methode: CMA/2/I/C2.1 en CMA/2/I/C2.2.

Vrije cyaniden (of makkelijk vrijzetbare cyaniden of zwak zuur dissocieerbare cyaniden): de anorganische cyaniden bestaande uit de som van de vrije cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide (groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen). CMA methode: CMA/2/I/C2.3.

Chlooroxideerbare cyaniden: alle cyanidevormen die geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen). Analytisch gezien worden de chlooroxideerbare cyaniden gelijkgesteld aan de vrije cyaniden. CMA methode: CMA/2/I/C2.3.

Niet-chlooroxideerbare cyaniden: de cyanide vormen die niet geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep IV en V i.e. ferro- en ferricyaniden). Analytisch gezien worden de niet-chlooroxideerbare cyaniden berekend uit het verschil tussen de totaal cyaniden en de vrije cyaniden.

De bodemsaneringsnorm (BSN) voor cyanides in grondwater geldt voor de som van de vrije en niet-chlooroxideerbare cyanide, waarbij:

- vrije cyanides = anorganisch gebonden cyanides bestaande uit de som van de gehalten aan vrije cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanides;
- niet-chlooroxideerbare cyanides = som van de alkalimetaal-ijzer-cyanides ($K_4Fe(CN)_6$) en de metaal-ijzer-cyanides ($Fe_4(Fe(CN)_6)$)

Voor het toetsen aan de BSN in grondwater wordt het totale cyanide gehalte bepaald.

4 REFERENTIES

- **NBN EN ISO 14403-2:2012** Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis (ISO 14403-2:2012).

Opgeloste anionen - bromide, chloride, fluoride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat - door vloeistofchromatografie

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.3 van februari 2013.

Deze procedure beschrijft een methode voor de bepaling van opgelost bromide, chloride, fluoride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat in water, i.e. drinkwater, grondwater, oppervlaktewater, afvalwater, eluaten en destructieoplossingen door vloeistofchromatografie.

Het laagste meetpunt is ≥ 0.05 mg/l voor bromide en nitriet, en ≥ 0.1 mg/l voor chloride, fluoride, nitraat, orthofosfaat en sulfaat. Het laagste meetpunt is afhankelijk van de matrix en de aanwezige interferenten. Het werkgebied kan worden uitgebreid naar lagere concentraties.

De methode zoals beschreven in ISO 10304-1:2007 is van toepassing.

2 OPMERKINGEN

De conservering en behandeling van monsters worden beschreven in CMA/1/B.

3 REFERENTIES

- ISO 10304-1:2007 Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (+ ISO 10304-1:2007/Cor 1:2010)

Nitrietstikstof en nitraatstikstof en de som van beide met behulp van doorstroomanalyse

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure van juli 2005. Deze procedure beschrijft de bepaling van nitriet- en nitraatstikstof en de som van beide in water (bijvoorbeeld grond-, drink, oppervlakte- en afvalwater) met een continu-doorstroomanalyse (CFA) met spectrometrische detectie.

De procedure zoals beschreven in NBN EN ISO 13395 is van toepassing mits volgende aanvullingen:

- §3.1. Naast cadmium reductie kan ook reductie met hydrazine sulfaat worden toegepast.
- §4 Reagentia: Andere reagentia en/of concentraties mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing
- §5.1 Bepaling met flow injectie analyse (FIA): niet van toepassing
- §5.2. Naast cadmium reductie kan ook reductie met hydrazine sulfaat worden toegepast.
- §6 Checking the flow system: De minimum absorbantie dient gecontroleerd te worden, echter de gebruikte concentratie en de toegepaste procedure kan afwijken t.o.v. de beschreven ISO procedure.
- §7 Monsterbehandeling: Voor de conservering en behandeling van de monsters wordt verwezen naar CMA/1/B.
- §9.1 Cadmium reductor: De reductiecapaciteit dient bij elke meetreeks gecontroleerd te worden door het meten van zowel een $\text{NO}_3\text{-N}$ als een $\text{NO}_2\text{-N}$ oplossing, echter de toegepaste procedure kan afwijken van de ISO procedure.
- §9.3 Reagentia blanco controle: De blanco controle van de reagentia is optioneel.
- §9.4 Voor elk kalibratiegebied worden ten minste vijf kalibratie-oplossingen geanalyseerd.
- §9.5 De cadmium reductor kan conform de voorschriften van de fabrikant bewaard worden.

2 REFERENTIES

- NBN EN ISO 13395: 1996 Water quality - Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detective.

Opgelost chroom VI door vloeistofchromatografie

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.7 van oktober 2013.

Deze methode beschrijft de bepaling van chroom VI in water zoals grond- en afvalwater, na ionchromatografische scheiding. Hierbij onderscheidt men 2 methoden:

- Rechtstreekse meting met UV-detectie bij 365 nm (ISO 10304-3:1997 Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate).
- Colorimetrische meting met 1,5 diphenylcarbazine bij 530 nm (EPA 7199:1996 Determination of hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial waste water effluents by ion chromatography).

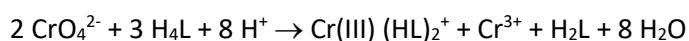
De colorimetrische methode is gevoeliger dan de rechtstreekse methode. De selectie van de methode wordt bijgevolg bepaald door de gevraagde rapporteer-/bepalingsgrens.

Opmerking: Bij toepassing van de rechtstreekse methode (zonder IC scheiding) conform ISO 11083:1994 zijn verschillende interferenties mogelijk. Bij aanwezigheid van oxiderende en/of reducerende bestanddelen dient de in de norm beschreven voorbehandelingsprocedure gevolgd te worden.

In onderstaande procedure is de colorimetrische meting met 1,5 diphenylcarbazine (na ionchromatografische scheiding) beschreven. Deze procedure is gebaseerd op EPA 7199.

2 PRINCIPE

Aan het monster wordt een bufferoplossing (tot pH 9-9.5) toegevoegd. Na filtratie wordt een bepaald volume in de ionenchromatograaf geïnjecteerd en wordt Cr VI als CrO_4^{2-} gescheiden m.b.v. een analytische scheidingskolom. Opgelost hexavalent chroom wordt vervolgens colorimetrisch bepaald met 1,5 diphenylcarbazine in zuur milieu. Chroom (VI) oxideert 1,5 diphenylcarbazine tot 1,5 diphenylcarbazon dat met chroom een rood-violet gekleurd complex vormt.



Met

H_4L = diphenylcarbazine

H_2L = diphenylcarbazon

De gemeten absorpties staan in correlatie met de Cr(VI) concentratie en worden bij een golflengte van 530 nm gemeten.

3 MONSTERVERORBEHANDELING

Voor de conservering en behandeling van de monsters wordt verwezen naar CMA/1/B.

4 OPMERKINGEN

- Overbelasting van de kolom door anionen, voornamelijk Cl en SO₄ veroorzaakt een vermindering van het Cr (VI) gehalte. Typische kenmerken van een overbeladen kolom zijn piekvervorming (tailing) en rendement verliezen bij additie.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

5.1 APPARATUUR

Ionenchromatografisch systeem bestaande uit:

- 5.1.1 Reservoir voor het eluens
- 5.1.2 Pompsysteem
- 5.1.3 Geautomatiseerd injectiesysteem (injectievolume is afhankelijk van de concentratie aan Cr(VI) en de gevoeligheid van de detector)
- 5.1.4 Beschermingskolom (optioneel): deze kolom bevat een product dat sterk absorberende organische stoffen en deeltjes verwijderd welke de scheidingskolom kunnen beschadigen.
- 5.1.5 Voorkolom: deze kolom bevat hetzelfde hars als de analytische scheidingskolom en wordt eveneens aangewend om storende componenten te elimineren (bescherming analytische scheidingskolom).
- 5.1.6 Scheidingskolom: met de vereiste karakteristieken. De scheidingskolom dient zodanig geselecteerd te worden dat voor Cr(VI) een goede scheiding wordt bekomen.
- 5.1.7 Reservoir voor het kleurreagens
- 5.1.8 Pomp met reactorcoil (kleurreagens)
- 5.1.9 Spectrofotometer geschikt voor het uitvoeren van metingen bij een golflengte van 530 nm

Het flowdiagram van het ionchromatografisch systeem wordt weergegeven in figuur 1.



BK = beschermingskolom (optioneel)

VK = voorkolom

SK = scheidingskolom

Figuur 1 : Schematische voorstelling van het ionenchromatografisch systeem

5.2 MATERIAAL

- 5.2.1 Maatkolven en maatcilinders
- 5.2.2 Automatische pipetten
- 5.2.3 Donkere glazen flessen
- 5.2.4 Filtreeropstelling met membraanfilters van 0,45 µm of membraanfilter caps van 0,45 µm
- 5.2.5 Polypropyleen flessen

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Andere reagentia en/of concentraties kunnen worden gebruikt mits deze voldoen voor deze toepassing.

6.1 REAGENTIA

- 6.1.1 Ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan $0,1 \text{ mS m}^{-1}$, equivalent met een weerstand groter dan $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$ bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

Alle gebruikte reagentia hebben een "pro analyse (p.a.)" zuiverheidsgraad.

- 6.1.2 Ammoniumsulfaat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
6.1.3 Zwavelzuur : 95-96 %
6.1.4 Ammoniumhydroxyde NH_4OH 25 % ($d = 0,91 \text{ kg/l}$)
6.1.5 1,5 diphenylcarbazine $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (DPC)
6.1.6 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6.1.7 Methanol (HPLC)

6.2 OPLOSSINGEN

- 6.2.1 Cr (VI) stockstandaard oplossing: Los $4,501 \text{ g Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ op in een maatkolf (1 L) en leng aan tot maatstreep. Breng over in een polypropyleen fles.
6.2.2 Reagentiablanc : Breng ultra puur water tot een pH van 9-9,5 met het zelfde volume aan buffer als de stalen.
6.2.3 Onafhankelijke kwaliteitscontrole standaard
6.2.4 Eluens: Los $33 \text{ g ammoniumsulfaat}$ op in 500 ml ultra puur water en voeg $6,5 \text{ ml ammoniumhydroxide}$ toe. Leng aan tot 1000 ml met ultra puur water.
6.2.5 Kleurreagens: Los $0,5 \text{ g 1,5 diphenylcarbazine}$ op in 100 ml methanol. Voeg ongeveer 500 ml ultra puur water toe. Breng daarna onder roeren voorzichtig 28 ml zwavelzuur bij de waterige oplossing. Leng na afkoelen aan tot 1000 ml met ultra puur water. Dit kleurreagens is stabiel voor 4 tot 5 dagen, maar wordt bij voorkeur steeds vers aangemaakt.
6.2.6 Bufferoplossing: Los $33 \text{ g ammoniumsulfaat}$ op in 75 ml ultra puur water en voeg $6,5 \text{ ml ammoniumhydroxide}$ toe. Leng aan tot 100 ml met ultra puur water.

7 PROCEDURE

7.1 MONSTERVOORBEREIDING

Voor analyse of verdunning wordt het monster goed gehomogeniseerd. Voeg bufferoplossing toe tot pH 9-9.5. Filtreer over een filter van $0.45 \mu\text{m}$.

7.2 METEN

Voor de praktische werking van het ionenchromatografiesysteem wordt verwezen naar de richtlijnen van de producent.

Een kalibratielijn voor Cr(VI) wordt opgesteld m.b.v. minstens 5 kalibratie oplossingen in het relevante meetgebied. Vanuit de Cr(VI) stockoplossing worden de kalibratie oplossingen met toevoeging van bufferoplossing (tot pH 9-9.5) aangemaakt.

Opmerking: De kalibratieoplossingen en de te analyseren monsters worden in een vergelijkbare matrix aangemaakt.

Na het opstellen van de kalibratielijn kunnen de voorbehandelde monsters gemeten worden.

8 BEREKENING

Het gehalte van Cr (VI) in de monsteroplossing, uitgedrukt in $\mu\text{g/l}$, wordt aan de hand van de bekomen piekoppervlakten/piekhogten berekend.

Bij de berekening dient men de aangebrachte verdunning in rekening te brengen.

9 KWALITEITSCONTROLE

Een onafhankelijke kwaliteitscontrole standaard en een blanco moeten worden meegenomen bij elke meetreeks.

10 REFERENTIES

- SW846 EPA Method 7199:1996 Determination of hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial waste water effluents by ion chromatography
- EPA 218.6:1996 Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, groundwater and industrial waste water effluents by ion chromatography.
- ISO 10304-3:1997 Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate.
- ISO 11083:1994 Water quality – Determination of chromium(VI) – Spectrometric method using 1,5 diphenylcarbazide.
- EPA 218.7:2011 Determination of hexavalent chromium in drinking water by ion chromatography with post-column derivatization and UV-Visible detection.

Ionen met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie – ammonium, chloride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.8 van juni 2013. Deze procedure beschrijft methoden voor de automatische uitvoering van spectrofotometrische en turbidimetrische analyses met een discreet analysesysteem voor de bepaling van ammonium, chloride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat. De methode is toepasbaar voor drinkwater, grondwater, oppervlaktewater, afvalwater en eluaten.

De procedure zoals beschreven in ISO 15923-1:2013 is van toepassing mits volgende aanvullingen:

- § 5 Andere reagentia en concentraties mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing.
- § 7 Voor de conservering en behandeling van de monsters wordt verwezen naar CMA/1/B.
- Annex B t.e.m.H: Afwijkingen aan de uitvoering van de beschreven methoden zijn toegestaan zolang de procedure is gebaseerd op hetzelfde principe als een bestaande EN of ISO norm en zolang voldaan wordt aan de vereiste prestatiekenmerken.
- §8.1 en 8.2: Bijkomende kwaliteitscontrole voor de bepaling van parameters ammonium, nitraat en nitriet in eluaten en uitlogingen. Bij de analyse van deze monsters dient minimaal één van de volgende kwaliteitscontroles uitgevoerd te worden:
 - Analyse van het monster met minimum 1 dopering waarvan de bias tov de theoretische waarde max. 10% mag bedragen
 - Minstens 2 metingen van hetzelfde monster waarvan de verdunningsfactor minstens een factor 2 verschilt, resulterend in 2 meetresultaten binnen het meetgebied die max. 10% van elkaar verschillen

Opmerking: Bij de bepaling van ammonium kunnen vals negatieve resultaten optreden bij hoge concentraties. De hierboven vermelde kwaliteitscontroles hebben tot doel dit te ondervangen.

Opmerking: Ammonium en nitraat kunnen bepaald worden in extracten van monsters die in of als meststof of bodemverbeterend middel kunnen aangewend worden. Deze monsters dienen doorgaans sterk verdund te worden om matrix interferentie te elimineren.

2 REFERENTIES

- ISO 15923-1:2013 Water quality – Determinations of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection – Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfaat.
- NEN 6604:2007 Water – bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie.
- C. Vanhoof, A. Cluyts, E. Poelmans, W. Wouters en K. Tirez, *Evaluatie discrete analyser voor de analyse van uitlogingen/destructies van afvalmonsters*, Vito rapport 2012/MANT/R/03, https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/2011_Discrete_analyser_OVAM_final.pdf.

Methoden voor bepaling van somparameters

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/D van oktober 2010.

Voor de conservering en bewaring van watermonsters wordt verwezen naar CMA/1/B.

MATRIX: GRONDWATER

De volgende analysemethoden kunnen gebruikt worden voor het bepalen van de somparameters in grondwater:

TOC/DOC/NPOC	<ul style="list-style-type: none">NBN EN 1484:1997 Wateranalyse – Richtlijn voor het bepalen van de totale organische koolstof (TOC) en van de opgeloste organische koolstof (DOC) (CMA/2/I/D.7)ISO 8245:1999 Water quality - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) (CMA/2/I/D.7)
--------------	--

MATRIX: ELUATEN

De volgende analysemethoden kunnen gebruikt worden voor het bepalen van de somparameters in eluaten:

TOC/DOC/NPOC	<ul style="list-style-type: none">NBN EN 1484:1997 Wateranalyse – Richtlijn voor het bepalen van de totale organische koolstof (TOC) en van de opgeloste organische koolstof (DOC) (CMA/2/I/D.7)ISO 8245:1999 Water quality - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) (CMA/2/I/D.7)
Fenolindex	<ul style="list-style-type: none">CMA/2/I/D.8 Spectrofotometrische bepaling van de fenolindex met een doorstroomanalysestelsel (Water quality - Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA) (NBN EN ISO 14402:2000)ISO 6439: 1990 Water quality — Determination of phenol — 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distillation.DIN 38409-H16: 1984: Bestimmung des Phenol index.

Totaal organische koolstof (TOC), opgeloste organische koolstof (DOC) en niet- purgeerbare organische koolstof (NPOC)

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/D.7 van oktober 2009.

Totaal organische koolstof (TOC) is een maat voor het koolstofgehalte van het in het water aanwezige opgeloste en onopgeloste organische materiaal. Het geeft geen informatie over de aard van de organische substantie.

Deze procedure geeft richtlijnen over de bepaling van het totaal, opgeloste en niet-purgeerbare organisch koolstofgehalte in eluaten.

De procedures zoals beschreven in NBN EN 1484 en ISO 8245 zijn van toepassing mits volgende verduidelijkingen en aanvullingen.

2 DEFINITIES

De volgende definities zijn hierbij van toepassing :

Total carbon, Totaal koolstof (TC)

De som van organisch en anorganisch gebonden koolstof aanwezig in water, met inbegrip van elementair koolstof.

Total inorganic carbon, totaal anorganisch koolstof (TIC)

de som van anorganisch koolstof aanwezig in water in de vorm van elementair koolstof, totaal koolstofdioxide, koolstofmonoxide, cyanide, cyanaat en thiocynaat.

Opmerking : TOC instrumenten meten doorgaans TIC als enkel CO_2 afkomstig van $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_2$, CO_3^{2-} en HCO_3^- .

Total organic carbon, totaal organisch koolstof (TOC)

de som van organisch gebonden koolstof aanwezig in water, gebonden aan opgelost of zwevend stof, met inbegrip van cyanaat, elementair koolstof en thiocynaat.

Dissolved organic carbon, opgelost organische koolstof (DOC)

de som van organisch gebonden koolstof aanwezig in water afkomstig van verbindingen die doorheen een membraanfilter met poriëngrootte van $0.45 \mu\text{m}$ passeren, met inbegrip van cyanaat en thiocynaat.

Volatile organic carbon/Purgeable organic carbon, Purgeerbare organische koolstof (VOC/POC)

organische koolstof aanwezig in water dat onder de condities van deze methode purgeerbaar is.

Non Volatile organic carbon/Non Purgeable organic carbon, Niet purgeerbare organische koolstof (NVOC/NPOC)

organische koolstof aanwezig in water dat onder de condities van deze methode niet purgeerbaar is.

3 PRINCIPE

Organische koolstof in water wordt geoxideerd tot koolstofdioxide door verbranding, door toevoeging van een geschikt oxidant, door UV straling of een andere hoog-energetische straling.

De toepasbaarheid van de ultraviolette methode met enkel zuurstof als oxidant is beperkt tot weinig verontreinigd water, dat lage concentraties aan TOC bevat.

Opmerking: In de aanwezigheid van humusmateriaal kunnen lage TOC waarden bekomen worden wanneer UV straling wordt gebruikt.

De koolstofdioxide gevormd tijdens de oxidatie wordt ofwel rechtstreeks bepaald of na reductie tot bv. methaan (CH_4).

De uiteindelijke bepaling van CO_2 kan volgens verschillende procedures worden uitgevoerd, bv. infrarood spectrometrie, titratie (bij voorkeur in een niet-waterige oplossing), thermische conductiviteit, conductimetrie, coulometrie, CO_2 -gevoelige sensoren en vlam ionisatie detectoren (gebruikt na reductie van CO_2 tot methaan).

Naast organische koolstof kan het watermonster koolstofdioxide bevatten of ionen van carbonzuur. Voorafgaandelijk aan de TOC bepalingen is het noodzakelijk dat de anorganische koolstof wordt verwijderd door het aangezuurde monster te purgeren met een gas vrij van CO_2 en organische componenten. Als alternatief, kan zowel totaal koolstof (TC) en totaal anorganische koolstof (TIC) worden bepaald en het gehalte aan organische koolstof (TOC) wordt berekend uit het verschil van de totaal koolstof en totaal anorganische koolstof. Deze laatste methode is voornamelijk geschikt bij monsters met een TIC gehalte lager dan het TOC gehalte.

Purgeerbare organische substanties, zoals benzeen, toluen, cyclohexaan en chloroform, kunnen gedeeltelijk ontsnappen bij het purgeren van het monster. In aanwezigheid van deze substanties, dient de TOC concentratie afzonderlijk te worden bepaald of kan de verschilmethode ($\text{TC} - \text{TIC} = \text{TOC}$) worden toegepast. Bij gebruik van de verschilmethode, dient de waarde van het TOC gehalte hoger te zijn dan het TIC gehalte of op zijn minst van gelijke grootte.

Anorganische koolstof wordt verwijderd door het monster aan te zuren en te purgeren of wordt afzonderlijk bepaald.

4 MONSTERVEROORBEHANDELING

~~De conservering en behandeling van monsters worden beschreven in CMA/1/B. Analyseer het monster als dusdanig binnen 24 uur, koel bewaard tussen 1–5°C. Het watermonster kan met H_2PO_4 of H_2SO_4 aangezuurd worden tot een pH lager dan 2. Het monster wordt koel bewaard (tussen 1 en 5°C) en geanalyseerd binnen 7 dagen. Indien niet haalbaar, wordt het monster in diepvries (–20°C) bewaard gedurende maximaal 1 maand.~~

5 KALIBRATIE

- Tijdens de validatieprocedure worden de kalibratielijnen opgesteld volgens de richtlijnen beschreven in NBN EN 1484 en ISO 8245 .
- Voor het uitvoeren van de dagdagelijkse analyses dient minimaal bij elke meetreeks de kalibratie gecontroleerd te worden (bv. met de hoogste standaard) en dient deze te voldoen aan de door het laboratorium vastgelegd criterium. Het al dan niet toepassen van een correctie wordt vastgelegd door het laboratorium.
- Per meetreeks wordt steeds een onafhankelijke controlestandaard(en) geanalyseerd bestaande uit een organische verbinding en een anorganische verbinding.

6 TOEPASSINGSKADER

- *Eluaten.* In de matrix eluaten wordt de opgeloste organische koolstof (DOC) bepaald. Bij eluaten mag de DOC- of NPOC methode toegepast worden en dient de parameter respectievelijk als DOC of NPOC gerapporteerd te worden. Bij eluaatanalyses stemt de gerapporteerde waarde voor de parameter NPOC overeen met de parameter DOC.

7 REFERENTIES

- NBN EN 1484:1997 Wateranalyse – Richtlijn voor het bepalen van de totale organische koolstof (TOC) en van de opgeloste organische koolstof (DOC)
- ISO 8245:1999 Water quality - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)

Fenolindex

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/D.8 van **november 2015**. De methode beschrijft de bepaling van de fenolindex in water (oa. eluaten). De term fenolindex omvat de fenolen welke na stoomdestillatie bij pH 1.4 en zonder chloroform extractie reageren met 4-aminoantipyrine.

De doorstroomanalysemethode volgens NBN EN ISO 14402:2000 *Water quality - Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA)*, mits de beperkingen/aanvullingen beschreven in §2, is van toepassing Enkel de methode na stoomdestillatie bij pH 1.4 en zonder chloroformextractie wordt weerhouden.

2 NBN EN ISO 14402:2000

- Deze standard beschrijft 2 methoden voor de bepaling van fenolindex in water:
 - Bepaling van de fenolindex (zonder destillatie) na extractie
 - Bepaling van de fenolindex (zonder extractie) na destillatieVoor de bepaling van de fenolindex wordt enkel de methode na stoomdestillatie (155°C) en zonder chloroformextractie toegestaan.
- Voor de praktische uitvoering/instellingen van het doorstroomanalysesysteem mogen de richtlijnen van de fabrikant worden toegepast.
- Andere reagentia en/of concentraties mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing.
- Instrument performantie controle: De minimum absorptantie dient gecontroleerd te worden, echter de gebruikte concentratie en de toegepaste procedure kan afwijken t.o.v. de beschreven ISO procedure.
- Reagentia blanco controle: De blanco controle van de reagentia is optioneel.

3 KWALITEITSCONTROLE

Bij elke meetreeks wordt 4-chloorfenol (100 µg/l) geanalyseerd als onafhankelijk controlemonster. De minimale terugvinding bedraagt 50%.

4 REFERENTIES

- NBN EN ISO 14402:2000 Water quality - Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA) (ISO 14402:1999)
- *Bepaling van fenolindex en cyaniden*, C. Vanhoof, A. Cluyts, E. Poelmans en K. Tirez, VITO rapport, 2015/SCT/R/0049, februari 2015.

Methoden voor bepaling van kationen

Deze procedure **vervangt de procedure van februari 2013**.

De volgende analysemethoden kunnen worden gebruikt voor de bepaling van ammonium in water (incl. extracten en destructieoplossingen).

Ammonium

- ISO 7150-1:1984 Water quality – Determination of ammonium – Part 1: Manual spectrometric method (CMA/2/I/E.1)
 - NBN EN ISO 11732:2005 Water quality – Determination of ammonium nitrogen – Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection (ISO 11732:2005) (CMA/2/I/E.2)
 - ISO 5664: 1984 Water quality – Determination of ammonium- Distillation and titration method (CMA/2/I/E.3)
 - NBN EN ISO 14911:1999 Water quality – Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography – Method for water and waste water (ISO 14911:1998) (CMA/2/I/E.4)
 - **ISO 15923-1:2013** Water quality -- Determination of selected parameters by discrete analysis systems -- Part 1: Ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with photometric detection (CMA/2/I/C.8)
-

Ammonium stikstof door manuele spectrofotometrie

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/B.4.1 van juli 2005 en beschrijft de manuele spectrofotometrische methode voor de bepaling van ammonium in water.

De procedure zoals beschreven in ISO 7150-1:1984 is van toepassing mits volgende aanvullingen:

- § 1.5 Gevoeligheid: De minimum absorbantie dient gecontroleerd te worden, echter de gebruikte concentratie en de toegepaste procedure kan afwijken t.o.v. de beschreven ISO procedure.
- § 4 Reagentia: Andere reagentia en/of concentraties mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing.
- § 7.3 Bepaling: Andere relevante concentratieniveau's mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing. Voor monsters en standaarden dient dezelfde procedure te worden toegepast.
- § 7.5 Kalibratie: Methodiek mag afwijken van de beschreven procedure mits de kalibratielijn wordt opgesteld met minstens 5 kalibratieoplossingen en deze voldoet voor deze toepassing.

2 REFERENTIES

- ISO 7150-1: 1984; Water quality – Determination of ammonium – Part 1 : Manual spectrometric method.

Ammonium stikstof met behulp van doorstroomanalyse

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/B.4.2 van juli 2005 en beschrijft de bepaling van ammonium stikstof in water met continu-doorstroomanalyse (CFA) met spectrometrische detectie.

De procedure zoals beschreven in ISO 11732:2005 is van toepassing mits volgende aanvullingen:

- §3 Bepaling van ammonium stikstof met flow injectie analyse (FIA) en spectrometrische bepaling: niet van toepassing
- §4.3 Reagentia: Andere reagentia en/of concentraties mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing
- §4.5.2 Instrument performantie controle: De minimum absorbantie dient gecontroleerd te worden, echter de gebruikte concentratie en de toegepaste procedure kan afwijken t.o.v. de beschreven ISO procedure.
- §4.5.3 Reagentia blanco controle: De blanco controle van de reagentia is optioneel.

2 REFERENTIES

- ISO 11732:2005 Water Quality – Determination of ammonium nitrogen – Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection.

Ammonium stikstof door destillatie en titratie

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure is nieuw en beschrijft een destillatie- en titratiemethode voor de bepaling van ammonium in water.

De procedure zoals beschreven in ISO 5664:1984 is van toepassing mits volgende aanvullingen:

- § 2.3 Gevoeligheid: niet van toepassing
- § 4 Reagentia: Andere reagentia en/of concentraties mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing.
- § 7.1 Selectie van testportievolume: Andere volumes mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing.
- §7.2.3 Bepaling: ook andere eindpuntdetecties zijn mogelijk.

2 REFERENTIES

- ISO 5664: 1984 Water quality – Determination of ammonium - Distillation and titration method.

Ammonium stikstof met behulp van ion chromatografie

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure is nieuw en beschrijft de bepaling van ammonium stikstof in water met ion chromatografie.

De procedure zoals beschreven in ISO 14911:1998 is van toepassing mits volgende aanvullingen:

- §6 Reagentia: Andere reagentia en/of concentraties mogen gebruikt worden mits deze voldoen voor deze toepassing.
- §8 Kwaliteitseisen voor scheidingskolom: Andere concentraties mogen gebruikt worden om scheidingscondities te evalueren.

2 REFERENTIES

- ISO 14911:1998 Water quality – Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography – Method for water and waste water.

Watergehalte en droogrest

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.1 van oktober 2013.

Deze procedure beschrijft een methode voor het berekenen van de droge stof fractie van slib, behandeld biologisch afval, bodem en afval waarvoor de resultaten van de uitgevoerde analyses moeten worden berekend op de droge stof basis. Afhankelijk van de aard en de herkomst van het monster, wordt de berekening gebaseerd op een bepaling van de droogrest (methode A) of een bepaling van het watergehalte (methode B). Het geldt voor monsters met meer dan 1% (massafractie) van de droogrest of meer dan 1% (massafractie) water.

Methode A is van toepassing op slib, behandeld biologisch afval, bodem en afval. Methode B geldt voor vloeibaar afval en monsters die zijn besmet of vermoedelijk vluchtige stoffen bevatten, behalve voor water. Enkel methode A is van toepassing voor de analyses in uitvoering van het Materialendecreet en het Bodemsaneringsdecreet.

De procedure zoals beschreven in NBN EN 15934:2012 is van toepassing mits volgende aanvullingen/aanpassingen.

2 PRINCIPE

Het monster wordt gedroogd tot constant gewicht in een oven bij $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ (Methode A). De droogrest (of droge stof) wordt uitgedrukt in %.

3 AANVULLINGEN NBN EN 15934

- §4.1 General: meer duiding omtrent de monstervoorbehandeling is beschreven in CMA/5/B.2 t.e.m CMA/5/B.6.
- §5 Monstervoorbehandeling: De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.2 t.e.m CMA/5/B.6.
- §6 Methode A – Drogen bij 105°C
 - §6.1 General:
Opmerking: Het monster voor de droogrest bepaling mag verder gebruikt worden voor het bepalen van relevante parameters.
 - §6.4.3 Analytische balans met een nauwkeurigheid van 1 mg of beter: nauwkeurigheid mag vastgelegd worden in functie van de vereiste precisie.
 - §6.5 Procedure
Opmerking: Bij monsters met een lage droogrest (bv. $< 30\%$ droogrest) kunnen droogperiodes van meer dan 16 uur noodzakelijk zijn.
- §7 Methode B: Directe Karl-Fischer-titratie: niet van toepassing

4 OPMERKINGEN

Om de mate van dehydratatie van gips in gipsbevattende monsters te verminderen, is het aanbevolen om te drogen bij maximum 60°C tot constant gewicht (volgens ASTM D2216-19).

5 REFERENTIES

- NBN EN 15934 Sludge, treated biowaste, soil and waste – Calculation of dry matter fraction after determination of dry residue or water content.
- NBN EN 12880:2000 Characterization of sludges – Determination of dry residue and water content.
- NBN EN 14346:2007 Characterization of waste – Calculation of dry matter by determination of dry residue or water content.
- ISO 11465:1993/Cor1 1994 Soil quality – Determination of dry matter and water content on a mass basis – Gravimetric methods.
- **ASTM D2216 – 19 Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass**

Asrest

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.2 van oktober 2013.

Deze procedure beschrijft een methode voor de bepaling van het gloeiverlies/asrest van de droge stof bij 550°C. De droge stof wordt bepaald volgens NBN EN 15934.

Deze methode is van toepassing op de bepaling van gloeiverlies/asrest van slib, behandeld biologisch afval, bodem en afval. Het gloeiverlies/asrest van sedimenten kan worden bepaald met deze methode.

Opmerking: Het gloeiverlies wordt vaak gebruikt als een schatting voor het gehalte aan organische stof in het monster. Anorganische stoffen of afbraakproducten (bv. H₂O, CO₂, SO₂, O₂) worden vrijgesteld of geabsorbeerd en sommige anorganische stoffen zijn vluchtig onder de reactieomstandigheden.

Opmerking: bij afval voor stortplaatsen (VLAREM artikel 5.2.4.1.8 § 7) moet het gloeiverlies bepaald worden, ten gevolge van de ontbinding van organische stoffen, uitgezonderd vaste polymeren of asfalt. Voor de toepassing van deze bepalingen wordt met vaste polymeren bedoeld de kunststoffen in vaste vorm zoals folies, granulaten, voorwerpen, vaste brokken. In het laboratorium kan op vraag van de klant via picking de polymeren en het asfalt verwijderd worden uit de fractie > 2 mm, dit zal op het verslag worden vermeld.

De procedure zoals beschreven in NBN EN 15935:2012 is van toepassing mits volgende aanvullingen/aanpassingen.

2 DEFINITIES

- Gloeiverlies (LOI): massafractie die weg is door het verbranden van een gedroogd monster tot constante massa bij een bepaalde temperatuur
- Asrest: massafractie die overblijft na het verbranden van een gedroogd monster tot constante massa bij een bepaalde temperatuur

3 PRINCIPE

Een gedroogd monster wordt verbrand in een oven tot constant gewicht bij (550 ± 25)°C. Het verschil in massa voor en na verbranden wordt gebruikt om het gloeiverlies of de asrest te berekenen. Het resultaat wordt uitgedrukt in % droge stof.

4 AANVULLINGEN NBN EN 15935

- De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.2 t.e.m CMA/5/B.6.
- §7 Procedure
 - §7.1 Monsters met een laag gehalte aan vluchtige bestanddelen:
Opmerking: Indien de monsters gedurende 4 uur verast worden bij (550 ± 25)°C, kan worden aangenomen dat het verassen compleet is. Voor deze monsters dient geen bijkomende verassing te worden uitgevoerd.
 - §7.2 Monsters met vluchtige bestanddelen: niet van toepassing.

5 REFERENTIES

- NBN EN 15935:2012 Sludge, treated biowaste, soil and waste - Determination of loss on ignition
- ~~NBN EN 12879:2000 Characterization of sludges – Determination of loss on ignition of dry mass.~~
- NBN EN 15169:2007 Characterization of waste – Determination of loss on ignition in waste, sludge and sediments.
- NBN EN 14775:2010 Solid biofuels – Methods for the determination of ash content.

Ontsluitingsmethode voor de bepaling van elementen in bodem, vaste en pasteuze materialen

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.3 van oktober 2017.

Deze methode beschrijft de ontsluitingsprocedure van bodem, vaste en pasteuze materialen door het gebruik van een zuurmengsel bestaande uit zoutzuur (HCl), salpeterzuur (HNO₃) en tetrafluorbor (HBF₄) als de ontsluitingsoplossing.

De ontsluiting met deze zuren wordt in feite beschouwd als een totale ontsluiting van het monster. Elementen die met deze procedure kunnen worden geëxtraheerd, kunnen in veel gevallen worden omschreven als "totaal", hoewel dit afhankelijk is van het monster.

Als gelijkwaardige analysetechniek voor de directe bepaling van Hg in bodemmonsters kan volgende methode worden toegepast:

- EPA 7473:1998 Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry

De procedure zoals beschreven in NBN EN 13656:2020 is van toepassing mits volgende aanvullingen/aanpassingen.

2 PRINCIPE

Een testportie wordt ontsloten volgens één van de volgende procedures:

- Methode A: Ontsluiting met destructieblok
 - A: Ontsluiting met HCl, HNO₃ en HBF₄ met behulp van een destructieblok bij (105 ± 5) °C gedurende 2 uur, gevolgd door filtratie/centrifugatie.
- Methode B: microgolfontsluiting
 - B1: Ontsluiting met HCl, HNO₃ en HBF₄ met behulp van een microgolfoven met temperatuur gecontroleerd proces tot een eindtemperatuur van (175 ± 5) °C in een gesloten bom, gevolgd door filtratie/centrifugatie.

Opmerking: Om veiligheidsredenen wordt in CMA enkel de ontsluiting met HCl, HNO₃ en HBF₄ weerhouden.

3 AANVULLINGEN NBN EN 13656

- §8.1 De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.2 t.e.m. CMA/5/B.6. De analyse wordt uitgevoerd op gedroogd en gemalen/verfijnd monster.
- §8.3 + §8.4 Ontsluiting: De hoeveelheid toe te voegen zuren bij een intake van 0.5 g monster is 6 ml HCl, 2 ml HNO₃ en 4 ml HBF₄. Bij een lagere intake tussen 0.2 en 0.5 g monster moet de ratio monster intake/toe te voegen zuren behouden blijven.

4 KWALITEITSCONTROLE

- Bij iedere reeks monsterontsluitingen dient er een procedureblanco en een onafhankelijk controlemonster te worden meegenomen. De procedureblanco bevat enkel de reagentia en doorloopt dezelfde procedure als de monsters.
- Bij elk monster wordt bij voorkeur een interne standaard (zoals In, Rh, Y, etc) toegevoegd om het ontsluitingsrendement te controleren.
- Afhankelijk van het type ontsluitingssysteem dient minstens 1x per jaar een vermogen- en/of temperatuurskalibratie te worden uitgevoerd. De controle/kalibratie-eis dient te voldoen aan de specificaties van de fabrikant.

5 REFERENTIES

- NBN EN 13656:2020 Soil, treated biowaste, sludge and waste - Digestion with a hydrochloric (HCl), nitric (HNO₃) and tetrafluoroboric (HBF₄) or hydrofluoric (HF) acid mixture for subsequent determination of elements
- *Evaluation of different microwave digestion procedures for soil and waste samples*, C. Vanhoof, F. Beutels, W. Brusten, K. Duyssens, W. Wouters and K. Tirez, VITO report 2015/SCT/R/0026, https://reflabos.vito.be/onderzoeksrapporten/2014_Report_digestion_methods_for_soil_and_waste_samples.pdf, January 2015.
- *Evaluation of different digestion procedures for soil and waste samples*, C. Vanhoof, F. Beutels, W. Brusten, K. Duyssens and K. Tirez, VITO report 2016/SCT/R/502, https://reflabos.vito.be/onderzoeksrapporten/2015_report_digestion_methods_for_soil_and_waste_samples-part-2-final2.pdf, januari 2016.

Steekvastheid

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.4 van oktober 2020.

De bepaling van de vintest-afschuifkracht is van belang bij de bepaling van de steekvastheid van slibvormige en pasteuze afvalstoffen.

De bepaling is enkel zinvol voor plastisch en cohesief materiaal. De vintest is een grondmechanische bepalingsmethode. In de grondmechanica wordt zij toegepast voor klei en kleiïge substraten.

2 PRINCIPE

De vastheid of consistentie van slib en pasteuze stoffen kan beschreven worden met behulp van het begrip afschuifkracht, ontleend aan de grondmechanica. De inwendige afschuifkracht of schuifspanning is de maximale kracht die aan elkaar grenzende bodem- of sliblagen op elkaar uitoefenen als reactie op een spanningstoestand die - zonder reactie van het materiaal - er toe zou leiden dat beide lagen ten opzichte van elkaar verschuiven waardoor een vervorming van de materiaalmassa veroorzaakt zou worden.

In de hier beschreven testmethode wordt gebruik gemaakt van een vin (4 lamellen in kruisvorm) die in het materiaal wordt gestoken en vervolgens wordt belast met een toenemend draaimoment. Net voor het in beweging komen van de vin, wordt dit draaimoment volledig tegengewerkt door de afschuifspanning van het materiaal.

Uit de dimensies van het breukvlak (dat wordt gevormd door draaiing van de vin) en uit de grootte van het draaimoment dat moet worden uitgeoefend om de vin in beweging te krijgen, kan de maximale afschuifspanning van het materiaal berekend worden. Deze wordt de vintest-afschuifkracht (symbool: C_v) genoemd. De dimensies ervan zijn die van kracht per oppervlakte-eenheid (gebruikelijke eenheid: kN/m^2 of kPa).

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

De voorbehandeling van het monster, welke een verdichtings- of consolidatiestap omvat, is van wezenlijk belang voor het analyseresultaat.

Zij dient dan ook op de hieronder beschreven, gestandaardiseerde wijze te gebeuren.

Verder zal het duidelijk zijn dat de afschuifkracht afhankelijk is van het watergehalte van het materiaal. Veranderingen hiervan, bijvoorbeeld door uitdrogen tijdens bewaring en voorbehandeling, dienen dan ook te worden vermeden.

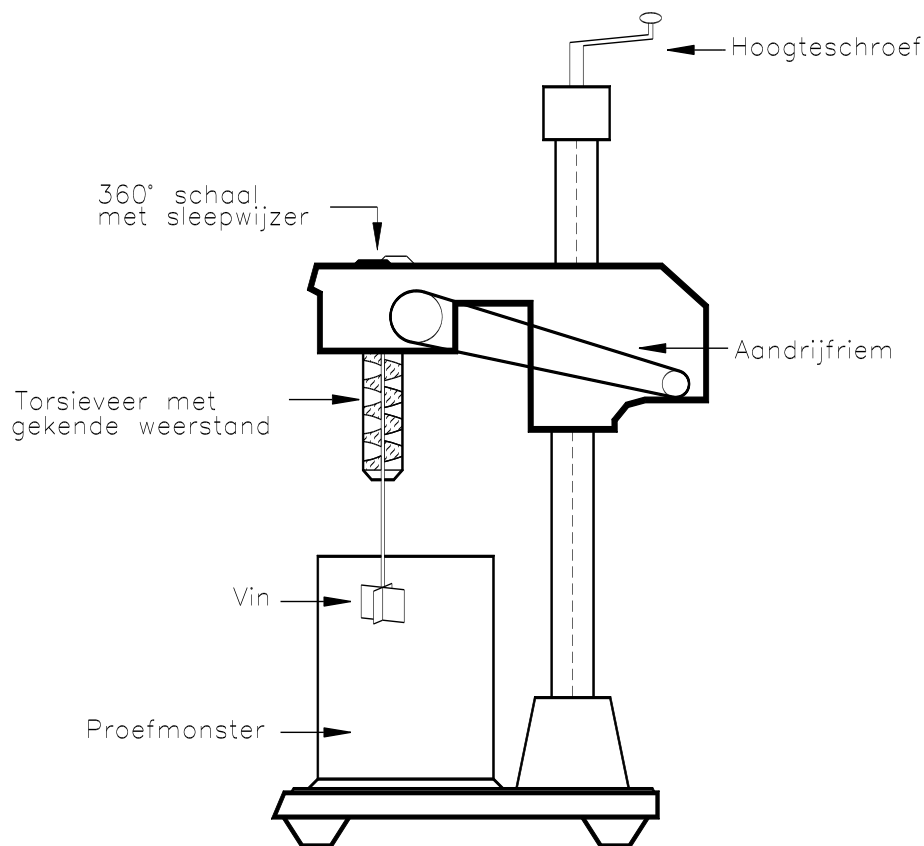
4 APPARATUUR EN MATERIAAL

Voor de voorbehandeling van het monster:

- 4.1 zeef met maaswijdte 8 mm of poriëndiameter 10 mm
- 4.2 houder uit stevig materiaal met een hoogte van 12 cm en een diameter van 10 cm
- 4.3 Proctor-hamer met een valgewicht van 2,5 kg een valhoogte van 30 cm

Voor de analyse:

- 4.4 vintest-apparaat (zie figuur I), voorzien van
- 4.5 een standaardvin, hoogte 12,7 mm, diameter 12,7 mm
- 4.6 een torsieveer met gekende koppel/draaiingshoek relatie
- 4.7 een aandrijfmechanisme met constante snelheid ($10^\circ/\text{min}$)



Figuur 1 : Het vintest-apparaat

5 MONSTERBEHANDELING

Voor de uitvoering van de vintest is het goed om ongeveer 2 kg materiaal te voorzien.

De voorbehandeling van het monster omhelst een verkleining en een verdichting van het materiaal.

Het monster wordt verdeeld tot een maximale agglomeraat-grootte van ca. 10 mm, wat gecontroleerd wordt met een zeef.

Daarna wordt het in drie lagen ingebouwd in de houder waarbij elke laag op een voorgeschreven wijze wordt gecompacteerd. Hiervoor gebruikt men de Proctor-hamer met een massa van 2,5 kg (5,5 lbs) en een valhoogte van 30 cm (12 inch). Men geeft 10 slagen per laag. De bovenkant van het proefmonster wordt afgesneden om een glad bovenoppervlak te bekomen.

6 ANALYSEPROCEDURE

De vin wordt 5 cm diep in het monster gestoken. Deze vin is verbonden met de onderkant van de torsieveer. De bovenkant van deze veer wordt met constante snelheid (10° per minuut) rondgedraaid. Na afschuiving van de vin, of wanneer de torsiehoek niet meer toeneemt, wordt de maximale torsiehoek afgelezen ter hoogte van de sleepwijzer (zie figuur I).

Wanneer de afgelezen torsiehoek groter is dan 120°, dient de meting herhaald te worden met een meer veerkrachtige torsieveer.

Op elk proefmonster, verdicht op de boven beschreven wijze, worden op drie verspreide plaatsen drie dergelijke metingen uitgevoerd.

7 BEREKENINGEN

De torsieveer bezit een lineair (of bijna lineair) verband tussen het draaimoment M dat op de veer wordt uitgeoefend en de torsiehoek h :

$$M = k \cdot h$$

Deze relatie moet gekend zijn, zodat uit de aflezing van de torsiehoek het draaimoment M (in Nm) gekend is.

De vintest afschuifkracht, C_v , wordt berekend als

$$C_v = \frac{M}{K}$$

C_v , Vintest-afschuifkracht (Pa)

M , draaimoment (Nm)

K , constante afhankelijk van dimensies vin (m^3)

$$K = \pi \cdot \frac{d^2 \cdot h}{2} \cdot \left(1 + \frac{d}{3 \cdot h} \right)$$

d , diameter vin (m)

h , hoogte vin (m)

voor standaardvin, hoogte = diameter = 0,0127 m

$$K = 4,279 \cdot 10^{-6} m^3$$

Voor een standaardvin wordt nu de vintest afschuifkracht, C_v (kPa), als volgt berekend uit het draaimoment, M (Nm),

$$C_v = 233,6 \cdot M$$

De uiteindelijke waarde is het gemiddelde van de drie metingen.

8 KWALITEITSCONTROLE

Het gebruik van de proctor-hamer bij de vintest wordt 4x per jaar gecontroleerd door het uitvoeren van duplo analyses.

9 WEERGAVE VAN DE RESULTATEN

De vintest-afschuifkracht wordt weergegeven met 2 beduidende cijfers.

10 REFERENTIES

- Dieltjens, W., Geuzens, P., Debaene, L. en Ockier, P. (1991) Definiëring van de steekvastheid van slibvormige afvalstoffen. Water, nr.61. 234-237.
- Loll, Kassner, Köhlhoff, e.a. (1989) Die Bestimmung der Deponierfähigkeit von Schlämmen mit der Referenzmethode "Laborflügelscherfestigkeit". Korrespondenz Abwasser, 8/89. 903-908.

Stookwaarde bij constante druk

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Monstervoorbehandeling	3
3	Analysemethoden	3
3.1	<i>Stookwaarde bij constante druk (NBN EN 15400)</i>	4
3.2	<i>Asgehalte (NBN EN 15403)</i>	5
3.3	<i>Vochtgehalte (CEN/TS 15414-1/2 en NBN EN 15414-3)</i>	5
3.4	<i>C, H-gehalte (NBN EN 15407)</i>	6
3.5	<i>S-gehalte (CMA 2/II/B.2 en NBN EN 15408)</i>	6
4	Analyzen en berekeningen	7
5	Rapportering	8
6	Referenties	8

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze koepelprocedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.5 ontwerp van maart 2015. In deze CMA methode wordt een overzicht gegeven van de te analyseren parameters voor de bepaling van de stookwaarde bij constante druk van een afvalstof (inclusief opgewerkte afgewerkte olie) met referentie naar de bijhorende CMA en/of Europese normering.

2 MONSTERVERORBEHANDELING

Voorafgaandelijk aan de bepaling van de verschillende parameters is het noodzakelijk dat de te analyseren monsters dienen gehomogeniseerd te worden en eventueel verfijnd te worden om alsojuiste en reproduceerbare resultaten te bekomen. De monsterveroorbehandelingsprocedure is voor vaste herwonnen brandstoffen beschreven in:

- NBN EN 15413:2011 Solid recovered fuels - Methods for the preparation of the test sample from the laboratory sample
- NBN EN 15443:2011 Solid recovered fuels - Methods for laboratory sample preparation

Voor houtafval en olie wordt de monsterveroorbehandeling beschreven in CMA/5/B.2 en CMA/5/B.7, respectievelijk. De monsterveroorbehandelingsprocedures voor andere afvalstoffen zijn opgenomen in CMA/5/A.

3 ANALYSEMETHODEN

In Tabel 1 wordt een overzicht gegeven van de parameters en de bijhorende referentiemeetmethoden noodzakelijk voor de bepaling van de stookwaarde bij constante druk op afvalstoffen.

Tabel 1: Lijst van parameters en analysemethoden inherent aan de bepaling van de stookwaarde bij Cte P

Parameter	CMA methode	Europese normering en Internationale normering
stookwaarde Cte P		NBN EN 15400
asgehalte		NBN EN 15403
vochtgehalte		CEN/TS 15414-1 CEN/TS 15414-2 NBN EN 15414-3
C, H -gehalte		NBN EN 15407
S -gehalte	CMA 2/II/B.2	NBN EN 15408

De bepaling van het asgehalte en het vochtgehalte, gekoppeld aan de bepaling van de stookwaarde, voor andere dan vaste afvalstoffen dient respectievelijk te gebeuren volgens CMA/2/II/A.2 en CMA/2/II/A.1 (voor olie CMA/2/III/E).

3.1 STOOKWAARDE BIJ CONSTATE Druk (NBN EN 15400)

Een afgewogen hoeveelheid van het analysestaal wordt verbrand onder hoge zuurstofdruk in een bom calorimeter onder specifieke condities. De werkelijke warmtecapaciteit van de calorimeter is bepaald in kalibratie experimenten door verbranding van gecertificeerd benzoëzuur onder gelijke omstandigheden, aangegeven in het certificaat. De juiste temperatuurstijging wordt vastgesteld door observatie van de temperatuur voor, tijdens en nadat de verbrandingsreactie plaatsvindt. De tijd en de frequentie van de temperatuur observaties is afhankelijk van het type calorimeter. Water wordt aan de bom toegevoegd om een verzadigde waterdampfase te krijgen voor de verbranding start, waardoor al het gevormde water, van de waterstof en het vocht in het staal, worden opgevangen als vloeibaar water.

De verbrandingswarmte wordt berekend uit de gecorrigeerde temperatuurstijging en de werkelijke warmtecapaciteit van de calorimeter, met aftrek van de bijdrage van ontstekingsenergie, verbranding van de ontsteker en voor thermische effecten van nevenreacties zoals de vorming van salpeterzuur. Verder wordt een correctie uitgevoerd voor de bijdrage van het verschil in energie tussen het waterige zwavelzuur dat gevormd wordt in de bomreactie en het gasvormige zwaveldioxide, dwz het vereiste reactieproduct van zwavel in de afvalstof.

Algemeen wordt de verbrandingswarmte bij constant volume gedefinieerd als de absolute waarde van de specifieke verbrandingsenergie, in joules, per massa-eenheid van een vaste stof, verbrand in zuurstofatmosfeer in een calorimeterbom onder de beschreven condities. De verbrandingsproducten worden verondersteld te bestaan uit gasvormig zuurstof, stikstof, koolstofdioxide en zwaveldioxide, vloeibaar water (in evenwicht met zijn damp) verzadigd met koolstofdioxide onder de bomreactiecondities, en van vaste assen, alles bij de referentietemperatuur (25°C).

De stookwaarde bij constante druk van het vast afval worden bekomen door berekening vertrekkende van de verbrandingswarmte op het analysestaal bij een constant volume. De bepaling van de stookwaarde bij constante druk vereist informatie over de vochtigheid en waterstof gehalte van het analysestaal, alsook over het zuurstof en stikstof gehalte van het staal.

De absolute waarde van de specifieke verbrandingswarmte (enthalpie), in joule, per massa-eenheid van vaste stof, verbrand in zuurstofatmosfeer bij constante druk onder zodanige condities dat al het water van de reactieproducten achterblijft als waterdamp (bij 0.1 MPa), de overige producten zijn zoals bij de verbrandingswarmte, alles bij de referentietemperatuur (25°C).

De onderste verbrandingswaarde bij constante druk voor een droog staal (droge basis en droge materie) wordt berekend door :

$$\begin{aligned} q_{p,net,d} &= q_{v,gr,d} + 6.15 \times w(H)_d - 0.8 \times [w(O)_d + w(N)_d] - 218.3 \times w(H)_d \\ &= q_{v,gr,d} - 212.2 \times w(H)_d - 0.8 \times (w(O)_d + w(N)_d) \\ &= q_{v,gr,d} - 212.2 \times w(H)_d - 0.8 \times [100 - w(as)_d - w(C)_d - w(H)_d - w(S)_d] \end{aligned}$$

Opmerking 1: $[w(O)_d + w(N)_d]$ wordt afgeleid door het percentage as, koolstof, waterstof en zwavel af te trekken van 100.

De stookwaarde bij constante druk en een vereist vochtgehalte M wordt berekend als volgt:

$$q_{p,net,m} = \{q_{v,gr,d} - 212 w(H)_d - 0.8 [w(O)_d + w(N)_d]\} \times (1 - 0.01M) - 24.43 M$$

$$= q_{p,net,d} \times (1 - 0.01M) - 24.43 \times M$$

$q_{v,gr,d}$ de bovenste verbrandingswaarde of calorische waarde (bij constant volume), van het vochtvrij staal in J per gram.

$q_{p,net,d}$ de onderste verbrandingswaarde (bij constante druk), van het vochtvrij staal in J per gram.

$q_{p,net,m}$ de stookwaarde bij constante druk, van het monster met een vochtgehalte M in J per gram (of onderste verbrandingswaarde op nat monster).

$w(H)_d$ is het gehalte waterstof van het droog staal (ook de waterstof afkomstig van het water van de hydratatie van de minerale materie als van de waterstof afkomstig van het staal) in procent.

$w(O)_d$ is het zuurstofgehalte van het vochtvrij staal in procent.

$w(N)_d$ is het stikstofgehalte van het vochtvrij staal in procent.

$w(as)_d$ is het asgehalte van het vochtvrij staal in procent.

$w(C)_d$ is het koolstofgehalte van het vochtvrij staal in procent.

$w(S)_d$ is het zwavelgehalte van het vochtvrij staal in procent.

M is het vochtgehalte waarvoor de berekening nodig is, in procent (op de droge basis, $M=0$; op luchtdroge basis, $M = M_{ad}$; op het bemonsterde of verbrande basis, $M = M_{ar}$ (totaal vochtgehalte zoals oorspronkelijk staal)).

De enthalpie van de verdamping van het water (bij constante druk) bij 25°C is 44.01 kJ/mol. Dit correspondeert met 218.3 J/g voor een waterstof gehalte van 1% in de herbruikbare vaste verbrandingsstof of met 24.43 J/g voor een vochtgehalte van 1%.

In de praktijk wordt vast afval verbrand bij constante (atmosferische) druk en is het gevormde water ofwel niet gecondenseerd (verwijderd als damp met de rookgassen) ofwel gecondenseerd. In beide gevallen is de te gebruiken operationele verbrandingswarmte de stookwaarde bij constante druk met vochtgehalte M .

3.2 ASGEHALTE (NBN EN 15403)

Het monster wordt opgewarmd onder lucht atmosfeer tot een temperatuur van $550 \pm 10^\circ\text{C}$ onder gecontroleerde condities van tijd, monsterhoeveelheid en instrumentatie specificaties. Het asgehalte wordt berekend uit de massa van het residu na opwarming.

3.3 VOCHTGEHALTE (CEN/TS 15414-1/2 EN NBN EN 15414-3)

Voor de bepaling van het vochtgehalte zijn volgende procedures beschreven :

- CEN/TS 15414-1:2010 Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 1: Determination of total moisture by a reference method
Deze procedure beschrijft de bepaling van het totale vochtgehalte van een afvalstof door drogen in een oven. Deze methode is geschikt voor de bepaling van het vochtgehalte wanneer een hoge precisie vereist is. Het monster wordt onmiddellijk na de monstervoorbehandeling

gewogen. De massa van het monster dient minstens 300 gram en bij voorkeur meer dan 500 g te bedragen.

Het monster wordt gedroogd bij 105°C onder lucht atmosfeer tot constant gewicht. Het percentage vochtgehalte wordt berekend uit het gewichtsverlies. De methode omvat een correctie voor opwaartse druk ("buoyancy effect").

- CEN/TS 15414-2:2010 Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 2: Determination of total moisture by a simplified method

Deze procedure beschrijft de bepaling van het totale vochtgehalte van een afvalstof door drogen in een oven. Deze methode is geschikt voor de bepaling van het vochtgehalte bij routine analyse (on site), wanneer geen hoge precisie vereist is. Het monster wordt onmiddellijk na de monstervoorbehandeling gewogen. De massa van het monster dient minstens 300 gram en bij voorkeur meer dan 500 g te bedragen.

Het monster wordt gedroogd bij 105°C onder lucht atmosfeer tot constant gewicht. Het percentage vochtgehalte wordt berekend uit het gewichtsverlies.

- NBN EN 15414-3:2011 Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 3: Moisture in general analysis sample

Deze procedure beschrijft de bepaling van het vochtgehalte van een analyseportie van een afvalstof door drogen in een oven. Deze methode is geschikt voor alle afvalstoffen. De analyseportie die wordt gebruikt voor deze bepaling is verkleind tot < 1mm.

Het monster wordt gedroogd bij 105°C onder lucht atmosfeer (of stikstof atmosfeer) tot constant gewicht. Het percentage vochtgehalte wordt berekend uit het gewichtsverlies.

3.4 C, H-GEHALTE (NBN EN 15407)

Deze methode kan worden toegepast voor concentraties (op droge stof) van C vanaf 0,1 % en H vanaf 0,1 %. De methode is gebaseerd op een volledige oxidatie van het monster waarbij alle organische substanties worden omgezet in verbrandingsproducten. De resulterende verbrandingsgassen worden met behulp van een dragergas (helium) door een (reducerende) oven gestuurd naar een chromatografische kolom waar deze gescheiden worden en kwantitatief gedetecteerd worden.

Het monster worden in een aangepaste houder gebracht en vervolgens in een kwarts oven buis bij 1000°C gebracht onder een zuurstofstroom voor complete oxidatie in aanwezigheid van een katalysator. De overmaat aan zuurstof wordt verwijderd door contact met koper, terwijl stikstof oxiden worden gereduceerd tot elementair stikstof.

Naast de instrumentele configuratie zoals beschreven in CEN/TS 15407 zijn eveneens andere configuraties mogelijk. Hierbij is de grootte van de testportie die kan geanalyseerd worden een relevant criterium.

3.5 S-GEHALTE (CMA 2/II/B.2 EN NBN EN 15408)

Zwavel kan in verschillende vormen voorkomen in afvalstoffen. Zuurstofverbranding in een gesloten bom kan toegepast worden om de gemakkelijk verbrandbare afvalstoffen te destrueren en de te bepalen elementen in oplossing te brengen. Bij moeilijk verbrandbare afvalstoffen wordt een microgolf zuurdestructie vooropgesteld. In onderstaande tabel staan de referentiemeetmethoden beschreven per matrixtype.

Overzicht referentiemethoden (ontsluiting+meting) voor de bepaling van S¹

	Zwavel
Olie	Bom + IC
Steenkool	Bom + IC
Polymeer	Bom + IC
Hout	Bom + IC
Klei	Microgolf ⁽¹⁾ + ICP-AES
Sediment	Microgolf ⁽¹⁾ + ICP-AES
Vliegass	Microgolf ⁽¹⁾ + ICP-AES
Varia	Microgolf ⁽¹⁾ + ICP-AES

⁽¹⁾ Microgolf zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl conform CMA/2/II/A.3.

4 ANALYSEN EN BEREKENINGEN

Voor de berekening van de onderste verbrandingswaarde van een afvalstof van een droog monster mogen een aantal vereenvoudigingen worden doorgevoerd:

1. Omdat de term $0.8[100-w(\text{as})_d-w(\text{C})_d-w(\text{H})_d-w(\text{S})_d]$ verwaarloosbaar is t.o.v. $q_{V,gr,d}$, mag de formule voor de berekening van de onderste verbrandingswaarde vereenvoudigd worden tot:

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} - 212.2 \times w(\text{H})_d - 0.8 \times [100 - w(\text{as})_d - w(\text{C})_d - w(\text{H})_d - w(\text{S})_d]$$

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} - 212.2 \times w(\text{H})_d$$

2. Het is niet noodzakelijk om bij elk monster een analytische bepaling van het H-gehalte uit te voeren; een vast H-gehalte van 7.0 % ds mag gebruikt worden voor de berekening van de onderste verbrandingswaarde. De formule wordt bijgevolg vereenvoudigd tot:

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} - 212 \times 7.0$$

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} - 1484$$

Opmerking: bij de bepaling van de stookwaarde van opgewerkte afgewerkte olie mag een vast H-gehalte van 11.4 % ds gebruikt worden voor de berekening van de onderste verbrandingswaarde.

De berekening van de stookwaarde bij constante druk van een afvalstof met een bepaald vochtgehalte M wordt:

$$q_{p,net,m} = \{q_{V,gr,d} - 1484\} \times (1 - 0.01M) - 24.43 M$$

waarbij

$q_{V,gr,d}$ de bovenste verbrandingswaarde of calorische waarde (bij constant volume), van het vochtvrij staal in J per gram.

$q_{p,net,d}$ de onderste verbrandingswaarde (bij constante druk), van het vochtvrij staal in J per gram.

¹ IC: ionenchromatografie; ICP-AES: inductief gekoppeld plasma-atomaire emissie spectrometrie.

$q_{p,net,m}$ de stookwaarde bij constante druk, van het monster met een vochtgehalte M in J per gram (of onderste verbrandingswaarde op nat monster).

5 RAPPORTERING

Volgende parameters worden gerapporteerd op het analyseverslag:

- Bovenste verbrandingswaarde op het droge monster $q_{v,gr,d}$
- Onderste verbrandingswaarde op het droge monster, $q_{p,net,d}$
- Stookwaarde bij constante druk met een welbepaald vochtgehalte M , $q_{p,net,M}$
- Vochtgehalte M

6 REFERENTIES

- NBN EN 15400:2011 Solid recovered fuels - Methods for the determination of calorific value.
- NBN EN 15403:2011 Solid recovered fuels - Methods for the determination of ash content.
- NBN EN 15407:2011 Solid recovered fuels - Method for the determination of carbon (C), hydrogen (H) and nitrogen (N) content.
- NBN EN 15408:2011 Solid recovered fuels - Methods for the determination of sulphur (S), chlorine (Cl), fluorine (F) and bromine (Br) content.
- CEN/TS 15414-1:2010 Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 1: Determination of total moisture by a reference method.
- CEN/TS 15414-2:2010 Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 2: Determination of total moisture by a simplified method.
- NBN EN 15414-3:2011 Solid recovered fuels - Determination of moisture content using the oven dry method - Part 3: Moisture in general analysis sample.
- NBN EN 14918:2010 Solid Biofuels – Method for the determination of calorific values
- ISO 1928:2009 Solid mineral fuels – determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method, and calculation of net calorific value.
- ISO 609:1996 Solid mineral fuels -- Determination of carbon and hydrogen -- High temperature combustion method.
- CMA/2/II/B.2 Zwavel en halogenen na zuurstofverbranding in gesloten bom.
- C. Vanhoof, Groep AN en K. Tirez, *Proefronde voor de bepaling van de stookwaarde van vaste (herwonnen) brandstoffen*, VITO rapport 2009/MANT/R/002, januari 2009, https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/rapport_proefronde_stookwaarde_2009.pdf.

Kleigehalte (pipetmethode van Robinson-Köhn)

Deze methode is niet meer van toepassing

Kleigehalte (pipetmethode van Robinson-Köhn)

1 PRINCIPE

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.6 van september 2021.

Het kleigehalte wordt bepaald door een gedeeltelijke textuuranalyse uit te voeren. De textuuranalyse betreft de scheiding van de minerale bodem in korrelgroottefracties, met name zand, leem en klei, alsook de bepaling van de proporties van de fracties. De analyse wordt uitgevoerd op de fijne aarde (< 2 mm), na afscheiding van de grove elementen. Om een goede dispersie van de kleifractie te bekomen, dienen alle cementserende materialen als organisch materiaal, carbonaten en aanwezige opgeloste zouten verwijderd te worden.

De fijne fracties (leem en klei) worden gescheiden van het zand door natte zeving op een zeef van $50\text{ }\mu\text{m}$ of $63\text{ }\mu\text{m}$. De bepaling van het kleigehalte gebeurt met behulp van een pipet van Robinson-Köhn na dispersie van de colloïdale fractie met een dispergerende stof. De tijd en de diepte van de pipetopname (10 cm) worden afgeleid van de Wet van Stokes.

De procedure zoals beschreven in ISO 11277:2020 is van toepassing mits volgende aanvullingen/aanpassingen.

2 AANVULLINGEN ISO 11277:2020

- §7 Monstervoorbehandeling: De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.4. De analyse wordt uitgevoerd op het monster gedroogd bij max. 40°C en gezeefd over een zeef met maaswijdte van 2 mm.

Opmerking: Flowchart beschreven in figuur 2 bevat foutieve nummeringen.

- §9.2.2. Insteekdiepte: De opname van klei is gebaseerd op de relatie tussen de sedimentatiesnelheid en de korrelgrootte van de partikels en kan gebeuren op een variërende insteekdiepte (10 ± 0.5 cm) op een vooraf bepaald tijdstip bij een welbepaalde temperatuur ofwel op een vaste insteekdiepte (10 ± 0.1 cm) bij een variërend tijdstip bij een welbepaalde temperatuur (zie tabel 3 in ISO norm).
- §9.6 Verwijderen van organisch materiaal
 - wassen tot geleidbaarheid $< 40\text{ mS/m}$ is facultatief. Een wasstap wordt uitgevoerd na het verwijderen van de carbonaten en dus vóór de dispersiestap.
- §9.7 Verwijderen van zouten en gypsum wordt gecombineerd met §9.8 Verwijderen van carbonaten
- §9.8 Verwijderen van carbonaten
 - alternatief kan de procedure zoals beschreven in paragraaf 3 van deze CMA methode worden toegepast.
 - wassen tot geleidbaarheid $< 40\text{ mS/m}$
- §9.9 Verwijderen van ijzeroxide: niet van toepassing
- §9.11 Nat zeven bij $63\text{ }\mu\text{m}$: zeven bij $50\text{ }\mu\text{m}$ is ook toegestaan

3 VERWIJDERING VAN CARBONATEN

De fijne fractie (< 2 mm) wordt getest op de aanwezigheid van carbonaten door enkele druppels HCl toe te voegen aan een kleine hoeveelheid van het gezeefde monster.

- Indien een bruisende reactie optreedt moeten de carbonaten vernietigd worden in trekkast. Dit gebeurt als volgt:
voeg 50 ml 1 N HCl toe, behandel 1 minuut ultrasoon bij minimale frequentie bij 70°C en laat 2 uur reageren. Af en toe even omroeren of ultrasoon behandelen bij 70°C (1 minuut).

De toegevoegde hoeveelheid 1 N HCl voor het verwijderen van carbonaten komt stoichiometrisch overeen met een gehalte van 1.5% totaal anorganisch koolstof in de bodem. Wanneer een bodem met een hoger gehalte wordt voorbehandeld, is de toegevoegde hoeveelheid HCl onvoldoende en is bijgevolg de pH van de oplossing niet zuur genoeg voor het bekomen van een goede bezinking van de kleideeltjes.

Controleer na 30 minuten de pH van de bovenstaande oplossing in de centrifugebuis met behulp van een pH-indicator strip. Als de pH van de oplossing groter is dan pH 3 was er onvoldoende zuur toegevoegd. Er wordt dan extra 5 ml 1 N HCl aan de centrifugebuis toegevoegd waarna er geroerd of ultrasoon bij 70°C behandeld (1 minuut) wordt. Na 10 minuten wordt de pH van de bovenstaande oplossing weer gecontroleerd. Indien de pH nog steeds groter is dan pH 3 wordt er weer 5 ml 1 N HCl toegevoegd. Dit wordt herhaald totdat de pH van de bovenstaande oplossing kleiner is dan pH 3.

- Indien er geen bruisende reactie plaats vindt met het 2 N HCl, dan zijn er geen carbonaten aanwezig. In dit geval moet het monster met een weinig water worden bevochtigd. Vervolgens wordt het monster aangezuurd, door 5 ml 1 N HCl toe te voegen. De pH van de bovenstaande oplossing wordt gecontroleerd. Net zoals bij monsters waar wel carbonaten aanwezig zijn, dient de pH kleiner dan 3 te zijn. Er moet eventueel nog zuur worden toegevoegd.

4 REFERENTIE

- ISO 11277:2020: Soil quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation

Totaal organisch koolstofgehalte (TOC)

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.7 van oktober 2018.

Deze procedure beschrijft twee methoden voor de bepaling van totaal organische koolstof (TOC) in slib, behandeld biologisch afval, bodem, afval en sediment monsters.

Opmerking: bij afval voor stortplaatsen (VLAREM artikel 5.2.4.1.8 § 7) moet het TOC gehalte bepaald worden, uitgezonderd de koolstof vervat in vaste polymeren of asfalt. Voor de toepassing van deze bepalingen wordt met vaste polymeren bedoeld de kunststoffen in vaste vorm zoals folies, granulaten, voorwerpen, vaste brokken. In het laboratorium kan op vraag van de klant via picking de polymeren en het asfalt verwijderd worden uit de fractie > 2 mm, dit zal op het verslag worden vermeld.

De procedure zoals beschreven in NBN EN 15936:2012 is van toepassing mits volgende aanvullingen/aanpassingen.

2 DEFINITIES

- TC (totaal koolstof): gehalte aan koolstof aanwezig in het monster in de vorm van organische, anorganische en elementaire koolstof
- TIC (totaal anorganisch koolstof): gehalte aan koolstof dat wordt vrijgesteld als CO₂ door zuurhydrolyse
- TOC (totaal organisch koolstof): gehalte aan koolstof dat wordt omgezet in CO₂ door verbranding en dat niet wordt vrijgesteld als CO₂ door zuurhydrolyse (i.e. het verschil tussen TC en TIC).

3 PRINCIPE

De TOC bepaling kan uitgevoerd worden volgens de indirecte methode (Methode A) of volgens de directe methode (Methode B).

Bij de indirecte methode (Methode A) wordt het TOC-gehalte berekend uit het verschil van de analyseresultaten van het TC en TIC gehalte. Het TC gehalte wordt bepaald door meting van het CO₂ vrijgesteld door verbranding van het gedroogde monster in een zuurstof bevattende gasstroom vrij van CO₂. Om een volledige verbranding te verkrijgen kunnen katalysatoren/modifiers worden toegevoegd. De vrijgegeven hoeveelheid CO₂ wordt gemeten met infrarood spectrometrie, thermische geleidbaarheid detectie, vlamionisatiedetectie na reductie tot methaan, of door gravimetrie, coulometrie, conductometrie na absorptie. Het TIC wordt afzonderlijk bepaald op een ander deelmonster door aanzuren van het monster waarbij de anorganische koolstof wordt verwijderd door purgeren en het gevormde CO₂ gas wordt gemeten door een van de bovenstaande technieken.

Bij de directe methode (Methode B) worden de in het monster aanwezige carbonaten voorafgaandelijk verwijderd door het monster te behandelen met zuur. De hoeveelheid CO₂ die wordt vrijgesteld bij de daaropvolgende verbranding, wordt gemeten door een van de bovenstaande technieken en is een directe maat voor het TOC gehalte.

4 AANVULLINGEN NBN EN 15936

- §6 Reagentia: Andere reagentia en/of concentraties kunnen worden gebruikt mits deze voldoen voor deze toepassing.
- §8 Monstervoorbehandeling: De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.2 t.e.m CMA/5/B.6.
- §9 Procedure – Methode A (indirecte methode):
 - §9.1.2 Bepaling van TC:
Opmerking: Indien voor TC metingen de verbranding bij 900°C wordt uitgevoerd is toevoeging van een katalysator noodzakelijk (e.g. V₂O₅ in mengverhouding 1/1 katalysator/monster).
 - §9.1.3 Bepaling van TIC laatste paragraaf:
Het behandelen van monsters met verwarmd zuur is niet van toepassing.
 - §9.2 Kalibratie:
Voor het uitvoeren van de dagdagelijkse analyses dient minimaal bij elke meetreeks de kalibratie gecontroleerd te worden (bv. met de hoogste standaard) en dient deze te voldoen aan de door het laboratorium vastgelegd criterium. Het al dan niet toepassen van een correctie wordt vastgelegd door het laboratorium.
 - §9.3 Controlemetingen:
De terugvindingsgraad voor het TC en het TIC gehalte van controlemonster A dient gelegen te zijn tussen 90 en 110% van de juiste waarde.
 - §9.4 Berekeningen:
Methode A is toepasbaar bij een TIC/TOC ratio < 10; indien niet voldaan, wordt dit als opmerking op het verslag vermeld.
Bij de berekening van het TOC gehalte worden steeds de gemeten waarden van TC en TIC gebruikt (geen rekening houden met de bepalingsgrens).
- §10 Procedure – Methode B (directe methode)
 - §10.1.2 Verwijderen van TIC en bepaling van TOC:
Opmerking: Indien voor TOC metingen de verbranding bij 900°C wordt uitgevoerd is toevoeging van een katalysator noodzakelijk (e.g. V₂O₅ in mengverhouding 1/1 katalysator/monster).
 - §10.2 Kalibratie:
Voor het uitvoeren van de dagdagelijkse analyses dient minimaal bij elke meetreeks de kalibratie gecontroleerd te worden (bv. met de hoogste standaard) en dient deze te voldoen aan de door het laboratorium vastgelegd criterium. Het al dan niet toepassen van een correctie wordt vastgelegd door het laboratorium.
 - §10.3 Controlemetingen:
De terugvindingsgraad voor het TOC gehalte van controlemonster B dient gelegen te zijn tussen 90 en 110% van de juiste waarde.

Opmerking 1: Het laboratorium dient over de nodige gegevens te beschikken die aantonen dat de zuurbehandeling effectief is ter verwijdering van de aanwezige carbonaten voor het type monsters dat door het laboratorium geanalyseerd worden. Dit dient minimaal op 1 monster aangetoond te worden per zuurbehandeling/monsterreeks.

Opmerking 2: Andere controlemonsters dan deze vermeld in EN 15936, mogen gebruikt worden zolang de juistheid en de precisie kan worden geverifieerd.

Opmerking 3: Voor de matrices slakken en shredder is het noodzakelijk om de TC en TIC meting in duplo uit te voeren en de gemiddelde waarde te rapporteren. Het verschil tussen de gemeten waarde en de gemiddelde waarde moet ≤ 10% van de gemiddelde waarde. Als dit niet het geval is, worden de individuele resultaten gerapporteerd met een opmerking op het verslag.

5 BEREKENINGEN

Het TOC resultaat kan uitgedrukt worden in g/kg droge stof of in m/m % **droge stof**.

Het gehalte aan organisch materiaal in bodem (uitgedrukt in m/m % **droge stof**) wordt berekend door het gehalte aan TOC (m/m % **droge stof**) te vermenigvuldigen met factor 1.72.

6 REFERENTIES

- NBN EN 15936:2012 Sludge, treated biowaste, soil and waste – Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion.

Wateroplosbaar gedeelte

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.8 van november 2001.

Deze methode beschrijft de bepaling van het wateroplosbaar gedeelte van vaste stoffen met de enkelvoudige schudtest. Het resultaat van deze bepaling is de hoeveelheid materiaal die oplost onder gedefinieerde experimentele testcondities.

Deze bepaling is gebaseerd op een 1 stappen uitloging met water bij een vloeistof tot vaste stof verhouding van 10 l/kg op een materiaal met een deeltjesgrootte kleiner dan 10 mm.

2 PRINCIPE

Het testmateriaal, met een deeltjesgrootte kleiner dan 10 mm (eventueel verkregen door verkleinen van het materiaal), wordt in contact gebracht de uitloogvloeistof onder gedefinieerde condities. De methode is gebaseerd op de aanname dat een evenwichtstoestand (of een bijna-evenwichtstoestand) wordt bereikt tussen de vloeistof en de vaste fasen gedurende de testperiode. Het vaste residu wordt na de testperiode afgescheiden door filtratie. De wateroplosbare fractie wordt bepaald door droogdampen van het gefiltreerde eluaat of een gedeelte daarvan en wordt uitgedrukt ten opzichte van het droog monster.

3 ANALYSEPROCEDURE

3.1 ENKELVOUDIGE SCHUDTEST

De enkelvoudige schudtest wordt uitgevoerd volgens CMA/2/II/A.12.

3.2 BEPALING VAN DE CONCENTRATIE VAN OPGELOSTE BESTANDDELEN

Van het gefiltreerde eluaat of een gedeelte daarvan wordt de droogrest bepaald volgens CMA/2/I/A.3.

4 BEREKENINGEN

Het wateroplosbaar gedeelte van een monster wordt uitgedrukt in massaprocent ten opzichte van het droog monster volgens:

$$WOG = \frac{DR}{1000}$$

waarin:

WOG = wateroplosbaar gedeelte in % bij L/S=10 l/kg (m/m) ten opzichte van het droog monster

DR = droogrest van het eluaat (mg/l).

Uitloging van anorganische componenten met de kolomproef voor bouwstof

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Opmerkingen	3
4	Apparatuur en materiaal	4
5	Reagentia	4
6	Monsterbehandeling	4
6.1	<i>Monsterneming</i>	4
6.2	<i>Monsterbereiding</i>	5
6.3	<i>Bepaling van het droge stof gehalte (%)</i>	5
6.4	<i>Analysemonster</i>	6
7	Procedure	6
7.1	<i>Eisen eluaatmonsters</i>	6
7.2	<i>Uitvoering kolomproef bouwstoffen</i>	6
7.2.1	voorbereiding	6
7.2.2	vullen en pakken van de kolom	7
7.2.3	opstarten kolomproef en opvangen van eerste eluaatfractie stap 1	8
7.2.4	opvangen volgende eluaatfracties (stap 2 tot en met stap 7)	9
7.3	<i>Analyse</i>	10
7.4	<i>Procedure blanco</i>	10
8	Berekeningen	11
9	Kwaliteitscontrole	12
10	Verslag	12
11	Referenties	13

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.9.1 van oktober 2019.

Deze methode beschrijft de kolomproef waarbij 7 eluaatfracties worden opgevangen en waarin dan telkens de uitloging van anorganische componenten uit granulaire materialen wordt bepaald als functie van de verhouding tussen vloeistof en vaste stof (L/S-waarde), over een traject variërend van 0,1 tot en met 10 liter per kg droge stof. Het gaat om een dynamische uitloging, waarbij het materiaal éénmalig doorstroomd wordt met een hoeveelheid water.

Het resultaat van deze bepaling is de afgifte (uitloging) van componenten (in mg per kg droge stof) die optreedt onder de experimentele testcondities, zoals hierna beschreven. De L/S-waarde kan worden gerelateerd aan een tijdschaal, zodat op grond van de resultaten van de kolomproef een oordeel kan worden gevormd over de tijdsafhankelijkheid van de uitloging van een materiaal onder experimentele omstandigheden en over opgetreden afgiftemechanismen (bijv. afspoeling, matrixgerelateerde uitloging).

De methode kan toegepast worden op granulaire materialen met een deeltjesgrootte kleiner dan 4 mm (met of zonder verkleining van het materiaal).

Deze uitloogmethode is een basiskarakteriseringstest voor afvalstoffen met het oog op het gebruik als secundaire grondstof meerbepaald als niet-vormgegeven bouwstof.

Omwille van dit specifieke toepassingsgebied en om verwisseling te vermijden met de kolomproef voor stortplaats (aanvaarding van afvalstoffen op stortplaatsen) wordt deze uitloogmethode aangeduid als 'kolomproef voor bouwstof'.

2 PRINCIPE

De kolomproef heeft als doel de uitloging van anorganische componenten uit granulaire materialen te simuleren als functie van de L/S-waarde over een traject variërend van 0,1 tot en met 10 liter per kg droge stof.

In de kolomproef wordt het te onderzoeken materiaal, met een deeltjesgrootte kleiner dan 4 mm (met of zonder verkleining) in een verticaal opgestelde kolom van onderuit met een uitloogvloeistof (ultrapuur water) doorstroomd, zodat de kolom verzadigd is. Na doorstroming van zeven vooraf vastgestelde hoeveelheden uitloogvloeistof ($L/S = 0,1; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0$ l/kg ds) worden de concentraties van de uitgeloopte componenten in de verschillende eluaatfracties gemeten. De pH-waarde van het eluaat wordt opgelegd door het materiaal zelf. Op basis van de resultaten van de kolomproef kan zowel per opgevangen eluaatfractie als cumulatief, de emissie (uitgeloopte hoeveelheid) van elke geanalyseerde component worden berekend.

3 OPMERKINGEN

De vermelde uitloogcondities in de kolomproef zijn arbitrair. Het is geen simulatie van een specifiek scenario.

Deze methode is mogelijk niet toepasbaar op biologisch degradeerbare materialen of materialen die een reactie ondergaan met de uitloogvloeistof, resulterend in bijv. overmatige gasontwikkeling of een overmatige warmteontwikkeling.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

De hierna genoemde toestellen en hulpmiddelen moeten voor gebruik zijn gecontroleerd op goede werking en afwezigheid van storende elementen die het resultaat van de proef kunnen beïnvloeden.

De onder 4.6, 4.7 en 4.8 genoemde toestellen moeten tevens gekalibreerd zijn.

- 4.1 kolom uit glas of plastic (bijv. PMMA, PTFE) met een vulbare hoogte van ten minste 4 maal de binnendiameter, voorzien van verstelbare afsluiters waarin filters (4.2 en/of 4.3) kunnen worden aangebracht. Kolommen met binnendiameter van 5 ± 0.5 cm zijn aanbevolen.

Opmerking: Andere kolomformaten zijn mogelijk, zolang rekening wordt gehouden dat de binnendiameter van de kolom 10 maal groter is dan de korrelgrootte van het vulmateriaal, en dat de kolom een vulbare hoogte bezit van ten minste 4 maal de binnendiameter.

- 4.2 niet eerder gebruikte membraanfilters voor voor in-line of off-line filtratie van de eluaten, met een poriëngrootte van $0,45 \mu\text{m}$
- 4.3 voorfilters voor de kolom (4.1) met een poriëngrootte van tussen $1,5 \mu\text{m}$ en $8 \mu\text{m}$
- 4.4 pomp (peristaltische of gelijkwaardig), met een instelbare en afleesbare capaciteit tussen 0 ml/h en 50 ml/h
- 4.5 afsluitbare glazen of plastic (bijv. HDPE, PP, PTFE, PET) recipiënten voor het opvangen van de eluaten en voor het conserveren van de eluaten.
Voor anorganische componenten worden flessen van PE geprefereerd, behalve voor stalen waarin Hg wordt geanalyseerd
- 4.6 analytische balans met een meetgebied tot ten minste 1000 g en een meetnauwkeurigheid beter dan ± 10 mg
- 4.7 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden
- 4.8 geleidbaarheidsmeter met een meetnauwkeurigheid beter dan $5 \mu\text{S/cm}$
- 4.9 kunststof slangmateriaal
- 4.10 breekapparatuur: bijv. kaakbreker
- 4.11 zeefapparatuur met nominale maaswijdte van 4 mm
- 4.12 monsterverdeler of uitrusting om te kwarteren (facultatief)

5 REAGENTIA

- 5.1 ultra puur water: gedemineraliseerd water, gedistilleerd water of water met een zelfde zuiverheid ($5 < \text{pH} < 7$), met een geleidbaarheid van ten hoogste $5 \mu\text{S/cm}$.

6 MONSTERBEHANDELING

6.1 MONSTERNEMING

De monsterneming moet gebeuren volgens gebruikelijke monsternemingsprocedures om een representatief laboratoriummonster te bekomen.

Het materiaal dat in het labo toekomt (laboratoriummonster) moet tenminste 2,5 kg droge stof bedragen (in het geval een kolom met diameter van 5 cm wordt gebruikt). Gebruik een monsterverdeler of kwarter om het materiaal verder op te splitsen.

6.2 MONSTERBEREIDING

De kolomproef wordt bij voorkeur uitgevoerd op een analysemonster in dezelfde toestand zoals het materiaal aan het laboratorium overhandigd werd (korrelgrootte, vochtgehalte). Indien het monster waaruit het analysemonster wordt verkregen een voorbehandeling (bijv. verkleinen van de deeltjesgrootte) moet ondergaan, wordt verwezen naar de werkwijzen monstervoorbehandeling zoals beschreven in CMA/5/A.1 t.e.m. A.9.

Voor de uitvoering van deze methode moet ten minste 95% (massa) van het analysemonster een deeltjesgrootte hebben kleiner dan 4 mm. Hiertoe wordt het materiaal (laboratoriummonster) gezeefd en wordt de zeefrest gewogen. Indien de zeefrest minder dan 5% (massa) bedraagt, wordt de zeefrest terug bij de zeefdoorval gevoegd en gehomogeniseerd. Indien het grovere materiaal (zeefrest) meer dan 5% (massa) bedraagt, wordt de volledige grovere fractie verkleind. Het materiaal mag in geen geval fijngemalen worden. Niet-breekbaar materiaal (bijv. metallische deeltjes zoals moeren, bouten, schroot) wordt verwijderd en het gewicht en de aard ervan wordt genoteerd. Na eventuele verkleining wordt het verkleinde en het gezeefde materiaal samengebracht en gehomogeniseerd (met uitzondering van het niet-breekbaar materiaal). Uit dit gehomogeniseerde materiaal wordt het analysemonster genomen.

Indien het materiaal niet kan worden gebroken of gezeefd omwille van zijn vochtigheid, mag het worden voorgedroogd. Dit mag niet bij hogere temperatuur dan 40°C gebeuren.

Bij het sediment van een waterbodem wordt voor het uitvoeren van de kolomproef het monster gedroogd bij 40°C tot een droge stof gehalte van minimaal 95%. Tijdens het droogproces dient het monster te worden omgezet en verkruid. Zie CMA/5/B.3.

Afhankelijk van de maximum korrelgrootte kan het nodig zijn om de grovere deeltjes te verkleinen om zo te voldoen aan de regels voor monsterneming.

Ten gevolge van het breken en zeven kan contaminatie van het materiaal optreden zodanig dat dit de uitloging van belangrijke componenten beïnvloedt, bijv. Co en W bij kaakbrekers uitgerust in wolframcarbide, of Cr, Ni, Mo en V uit roestvaststalen breektoestellen.

Vezelachtige materialen en plastics kunnen meestal verkleind worden na cryogene behandeling.

Drogen kan leiden tot oxidatie en/of carbonatisering. Indien het materiaal als niet-geoxideerd of niet-gecarbonateerd materiaal dient getest te worden, **mag er geen (voor)droogproces toegepast worden op het te analyseren materiaal. moet het droogproces onder inerte atmosfeer uitgevoerd worden.**

6.3 BEPALING VAN HET DROGE STOF GEHALTE (%)

Het analysemonster bekomen na 6.2 wordt niet verder gedroogd.

Het droge stofgehalte ds van het analysemonster moet bepaald worden op een separaat deelmonster dat gedroogd is bij $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ volgens CMA 2/II/A.1 (droogrest).

6.4 ANALYSEMONSTER

Voor het uitvoeren van de kolomproef in enkelvoud is ten minste 0,5 liter analysemonster nodig, waarvan het droge stofgehalte ds bekend is en waarvan ten minste 95 % (m/m) (droge stof) van de deeltjes kleiner is dan 4 mm.

7 PROCEDURE

De uitloging als functie van de L/S-waarde wordt bepaald door achtereenvolgens:

- de eisen aan de te analyseren eluaatmonsters vast te stellen volgens 7.1;
- de kolomproef uit te voeren volgens 7.2;
- het eluaat te analyseren volgens 7.3;
- de berekening uit te voeren volgens hoofdstuk 8.

7.1 EISEN ELUAATMONSTERS

Bepaal de hoeveelheid eluaat die nodig is voor de analyse van de uitgeloopte componenten en bepaal de wijze waarop de eluaatmonsters moeten worden bewaard volgens de navolgende procedure:

- ga eerst na hoeveel, voor welke componenten en volgens welke methoden analyses moeten worden uitgevoerd. Raadpleeg de analysemethoden beschreven in CMA/2/I (anorganische analyses/water);
- ga na voor welke componenten het eluaat moet worden geconserveerd en op welke wijze (zie CMA/1B);
- bepaal aan de hand van het voorgaande voor elke te analyseren component de minimaal noodzakelijke hoeveelheid eluaat en de wijze waarop de eluaatmonsters moeten worden geconserveerd. Raadpleeg hiervoor CMA/1/B.

Opmerking: Om veranderingen in het eluaat door fysische, chemische of biologische reacties te voorkomen, moeten eluaatmonsters zo goed mogelijk worden geconserveerd en bewaard. Conservering van metalen in het eluaat gebeurt meestal door aanzuring met salpeterzuur tot pH = 2 (voor tin wordt zoutzuur gebruikt; kwik wordt geconserveerd door toevoeging van salpeterzuur en kaliumdichromaat). Om anionen (bijvoorbeeld chloride, sulfaat, fluoride) te conserveren, mag juist niet worden aangezuurd.

Indien de hoeveelheid eluaat uit de eerste fractie van de kolomproef niet toereikend is voor het analyseren van alle te bepalen componenten volgens de daarbij geselecteerde analysemethoden, dient de kolomproef meervoudig uitgevoerd te worden.

7.2 UITVOERING KOLOMPROEF BOUWSTOFFEN

De kolomproef bouwstoffen wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 20 ± 5 °C.

Een constante temperatuur van 20°C in de kolomproef kan worden bereikt door ofwel de omgevingstemperatuur van het laboratorium te controleren, ofwel door de temperatuur van de uitloogvloeistof te controleren en de kolom te isoleren.

7.2.1 VOORBEREIDING

Spoel de kolom, de aan- en afvoerslangen, de voorfilters en de opvangflessen voor de aanvang van de proef met salpeterzuur en spoel na met water.

Breng aan de onder- en bovenzijde van de kolom afsluiters aan, voorzien van voorfilters en -in het geval van in-line filtratie- aan de bovenzijde een membraanfilter om meespoelen van fijne deeltjes met het eluaat te voorkomen. De afsluiters moeten zo zijn aangebracht dat de vloeistofstroom niet om de filters heen kan en dat geen open ruimte boven het materiaal achterblijft.

Weeg de kolom, inclusief afsluiters en de daarin aangebrachte filters (zonder aan- en afvoerslangen).

7.2.2 VULLEN EN PAKKEN VAN DE KOLOM

Vul de kolom met het analysemonster tot een bedhoogte van ten minste 4 maal de binnendiameter van de kolom.

Tijdens het vullen moet zorg worden gedragen voor een goede pakking in de kolom. Vul daartoe de kolom laagsgewijs in lagen van ca. 5 cm. Verdicht elke laag afzonderlijk door een valgewicht van ca. 125 g driemaal vanaf een hoogte van ca. 20 cm te laten vallen.

Opmerking: Bij zeer droge materialen kunnen tijdens de kolomproef gemakkelijk preferentiële doorstroomkanalen ontstaan. Ervaring leert dat dit in het algemeen niet optreedt indien het analysemonster ca. 10% vocht bevat. Bij droge, poedervormige materialen, wordt het analysemonster bij voorkeur vooraf bevochtigd met een bekende hoeveelheid water (5.1). Bepaal of bereken het droge stofgehalte van het aldus bevochtigde materiaal.

Opmerking: Niet-poedervormige materialen kunnen meestal gepakt worden in de staat (vochtig of droog) waarin ze zich bevinden.

Opmerking: Sommige materialen kunnen te vochtig zijn om een goede pakking te realiseren. Het analysemonster (of enkel de analyseportie) kan in dat geval gedroogd worden aan de lucht. De temperatuur mag in geen geval 40°C overschrijden. Het droogproces kan evenwel leiden tot oxidatie en/of carbonatatie.

Opmerking: Materialen die nat in de kolom gepakt worden, “zetten” zich soms na de start van de test nog, waarbij een vrije ruimte bovenaan de kolom ontstaat. Gebruik daarom een kolom met verstelbare afsluiters, die tijdens de proef nog omlaag kunnen worden gebracht.

Opmerking: Zelfs indien goed gepakt, kan de doorstroming bij sommige materialen in de loop van de proef nog problemen veroorzaken. Meestal gaat het om materialen die niet of moeilijk waterdoorlatend zijn, en/of met hydraulische (reactieve) eigenschappen, die leiden tot uitzetting, lage permeabiliteit, en zelfs breken van de kolom. Volgende procedures kunnen dan toegepast worden:

- menging met een inert mineraal materiaal bijv. uitgedroogd gewassen zeezand, glasparels (max. 2 mm in diameter), in een verhouding van maximaal 1:1
- voorafgaandelijk laten reageren met ultrapuur water, eventueel voordrogen bij 40°C (indien nodig)

Een opmerking wordt aan het analyseverslag toegevoegd.

Weeg de aldus gevulde kolom tot op 1 g nauwkeurig.

Bepaal de droge massa van het analysemonster in de kolom volgens:

$$m_0 = m \times ds \quad (1)$$

waarin:

m_0 = de massa van het analysemonster in de kolom, in kg droge stof;

m = de door verschilweging bepaalde hoeveelheid analysemonster, in kg;

ds = het droge stofgehalte (m/m) van het analysemonster in de kolom bepaald volgens CMA 2/II/A.1.

Indien het analysemonster in de kolom vooraf is bevochtigd, moet het droge stofgehalte, bepaald aan een separaat deelmonster, worden gecorrigeerd voor de toegevoegde hoeveelheid water.

7.2.3 OPSTARTEN KOLOMPROEF EN OPVANGEN VAN EERSTE ELUAATFRACTIE STAP 1

Sluit de pomp via een aanvoerslang aan op de onderzijde van de kolom en doorstroom de kolom van onder naar boven met gedemineraliseerd water. Stel de doorstroomsnelheid zo in dat de kolom in minimaal 6 u tijd geheel verzadigd is. Stop de doorstroming vervolgens gedurende een periode van 18 u tot 72 u.

Opmerking: De wachttijd is bedoeld voor het verkrijgen van chemisch evenwicht tussen de vaste stof en de uitloogvloeistof. Doorgaans is 24 u voldoende.

Opmerking: Het bereiken van het chemisch evenwicht tussen vaste stof en vloeistof kan gecontroleerd worden door na het starten van de pomp een kleine hoeveelheid eluaat van ca. 15 ml. Meet de pH van dit eerste (deel)eluaat. Vang een tweede hoeveelheid eluaat op gelijk aan $(0,1 \pm 0,02) \cdot m_0$ (inclusief het eerste (deel)eluaat). Meet de pH van het tweede (deel)eluaat, en vergelijk beide pH-waarden. Voorwaarde voor het bereiken van de evenwichtstoestand is een pH-verskil < 0.5 pH-eenheid tussen beide (deel)eluat. Indien niet voldaan wordt aan de evenwichtsvoorwaarde zijn er verschillende denkpistes mogelijk.

- Het chemisch evenwicht is (nog) niet is ingetreden. Herhaal de opstartprocedure, en laat de kolom langer dan 72 u in evenwicht komen.
- Het testmateriaal is reactief, produceert bijv. tijdens de evenwichtsperiode zure gassen waardoor het 1ste (deel)eluaat beïnvloed wordt. De resultaten van het 1ste eluaat worden in dit geval informatief vermeld op het analyseverslag.
- Er is geen verklaring voor de pH-sprong: de test wordt beëindigd, ofwel wordt melding gemaakt van de pH-sprong op het analyseverslag.

Na de evenwichtsperiode wordt de pomp (opnieuw) gestart. Verbind de bovenzijde van de kolom met een opvangrecipiënt. Sluit de opvangrecipiënt met afvoerslang zo goed mogelijk af om vervluchtiging tegen te gaan.

Stel het debiet van de pomp q in op een waarde ($\pm 20\%$) berekend volgens:

$$q = a \times m_0 \quad (2)$$

waarin:

q = het debiet van de pomp, in l/h;

m_0 = de massa van het analysemonster in de kolom, in kg droge stof;

a = is een coëfficiënt gelijk aan $(0,021 \pm 0.004)$ l/kg.h.

Indien de aard van het te onderzoeken materiaal het voorgeschreven debiet niet toelaat, ook niet onder verhoging van het drukverschil, moet de proef worden uitgevoerd met het maximaal te bereiken pompdebiet.

Bij het voorgeschreven pompdebiet duurt de kolomproef ca. 3 weken. Bij slibs en kleiachtige materialen met een geringe doorlatendheid kan de voorgeschreven debietwaarde niet altijd worden bereikt. In dat geval mag de proef toch worden uitgevoerd, maar zal de proef langer duren.

Verwissel de aangesloten opvangrecipiënt door een nieuwe zodra een hoeveelheid van $(0,1 \pm 0,01) \cdot m_0$ liter water is doorgestroomd. Dit is de eerste fractie k_1 van het eluaat. Meet het volume V_1 (op 1 ml nauwkeurig). Filtreer het eluaat off-line over een $0,45 \mu\text{m}$ membraanfilter, indien geen in-line filters werden gebruikt.

Meet van deze eluaatfractie k_1 onmiddellijk de pH ($\pm 0,1$ pH-eenheid) volgens de methode CMA/2/I/A.1. Noteer de pH-waarde en de temperatuur van het eluaat.

Meet van deze eluaatfractie k_1 de geleidbaarheid ($\pm 1 \%$) volgens de methode CMA/2/I/A.2.

Verdun het eluaat met ultra puur water indien de geleidbaarheid hoger is dan 200 mS/cm. Verdun het eluaat zodanig dat de geleidbaarheid een waarde bereikt tussen 100 mS/cm en 200 mS/cm en noteer de toegevoegde hoeveelheid water.

Opmerking: Door de geleidbaarheid van het eluaat op een waarde lager dan 200 mS/cm te brengen, wordt voorkomen dat precipitatiereacties optreden ten gevolge van de relatief hoge concentraties aan uitgeloopte componenten.

Opmerking: Bij lage geleidbaarheden van het eluaat kan het in de kolom doorstroomde volume water berekend worden uit de massa van het opgevangen eluaat, omdat de dichtheid daarvan vrijwel gelijk is aan 1,00 l/kg. De dichtheid van onverdund eluaat, waarvan de geleidbaarheid hoger is dan 200 mS/cm, is echter niet bekend en doorgaans hoger dan 1,00 l/kg. De doorgestroomde hoeveelheid water moet in dat geval volumetrisch bepaald worden (zowel voor als na verdunnen).

Verdeel de eluaatfractie k_1 (na goed opschudden) in een gepast aantal deelmonsters voor de verschillende chemische analyses. Conserveer en bewaar de geconserveerde (deel)eluaten in goed afsluitbare monsterflessen rekening houdend met de richtlijnen in CMA/1/B (conservering en recipiënten).

7.2.4 OPVANGEN VOLGENDE ELUAATFRACTIES (STAP 2 TOT EN MET STAP 7)

Verwissel de opvangfles door een nieuwe, zodra weer een hoeveelheid gedemineraliseerd water volgens Tabel 1 is doorgestroomd. Dit zijn de eluaatfracties k_2 tot en met k_7 . Meet van het opgevangen eluaat het volume V_i (op 1 ml nauwkeurig). Houd bij het opvangen van de eluaatfracties rekening met beide criteria in Tabel 1 (het volume van de eluaatfractie én de cumulatieve L/S-waarde). De kolom wordt gedurende de proef doorstroomd met een totale hoeveelheid water gelijk aan $(10,0 \pm 0,2) \cdot m_o$ liter. Filtreer elke eluaatfractie k_i off-line over een 0,45 μm membraanfilter (4.2), indien geen in-line filters werden gebruikt.

Tabel 1: Overzicht voor het opvangen van de eluaatfracties

Fractie	Fractievolume V_i	L/S-waarde (cumulatief) (l/kg ds)
k_1	$(0,1 \pm 0,01) \cdot m_o$	$0,1 \pm 0,01$
k_2	$(0,1 \pm 0,01) \cdot m_o$	$0,2 \pm 0,02$
k_3	$(0,3 \pm 0,03) \cdot m_o$	$0,5 \pm 0,05$
k_4	$(0,5 \pm 0,05) \cdot m_o$	$1,0 \pm 0,1$
k_5	$(1,0 \pm 0,1) \cdot m_o$	$2,0 \pm 0,2$
k_6	$(3,0 \pm 0,3) \cdot m_o$	$5,0 \pm 0,5$
k_7	$(5,0 \pm 0,5) \cdot m_o$	$10,0 \pm 0,2$

Het symbool k bij de fracties staat voor "kolomproef" en de index 1 tot en met 7 geeft het volgnummer aan.

Meet van de opgevangen eluaatfracties k_i telkens onmiddellijk de pH (tot op 0,1 pH-eenheid) volgens de methode CMA/2/I/A.1. Noteer de pH-waarde en de temperatuur van het eluaat.

Meet van de eluaatfracties k_i de geleidbaarheid ($\pm 1\%$) volgens de methode CMA/2/I/A.2.

Opmerking: Het verloop van de geleidbaarheid heeft een karakteristieke vorm. De geleidbaarheid neemt exponentieel af tijdens de kolomproef. Afwijkingen van dit patroon kunnen erop duiden dat de kolomproef niet op juiste wijze is uitgevoerd.

Opmerking: Het verloop van de pH geeft een indicatie van de stabiliteit van het onderzochte materiaal. Grote variaties in de pH van de eluaten duiden erop dat het onderzochte materiaal nog niet stabiel is. Grote spreidingen in de pH treden vooral op bij verbrandingsresiduen die nog niet volledig verouderd of gecarbonateerd zijn.

Opmerking: Naast de pH en de geleidbaarheid van het eluaat is ook de redoxpotential een belangrijke parameter bij het bepalen van het uitloggedrag. Indien men de redoxpotential in het eluaat van de kolomproef wil vaststellen, is het noodzakelijk om deze bepaling direct na het uittreden van het eluaat uit te voeren (in-line). De potentiaal verandert immers zodra het eluaat in contact komt met omgevingslucht.

Verdun het eluaat met ultra puur water indien de geleidbaarheid hoger is dan 200 mS/cm. Verdun het eluaat zodanig dat de geleidbaarheid een waarde bereikt tussen 100 mS/cm en 200 mS/cm en noteer de toegevoegde hoeveelheid water.

Verdeel de eluaatfracties k_2 tot en met k_7 (na goed opschudden) in een gepast aantal deelmonsters voor de verschillende chemische analyses. Conserveer en bewaar de geconserveerde (deel)eluaten in goed afsluitbare monsterflessen rekening houdend met de richtlijnen in CMA/1/B (conservering en recipiënten).

7.3 ANALYSE

Bepaal de concentratie van de op te volgen componenten in alle eluaatfracties k_i conform de analysemethoden beschreven in CMA/2/I (anorganische analysemethoden/water).

Indien meer dan 1 ml conserveringsmiddel per 250 ml eluaat nodig is, moeten de volgens 7.3 bepaalde concentraties daarvoor worden gecorrigeerd in de berekeningen (8).

7.4 PROCEDURE BLANCO

Twee volumes uitloogvloeistof worden onderworpen aan de hele procedure (met uitzondering van de monstervoorbehandeling, maar inclusief de eluaatanalyse).

Doorstroom een lege kolom, compleet met afsluiters (20 cm “vul” hoogte) en aan- en afvoerslangen en filters met de uitloogvloeistof (5.1), zodat deze geheel gevuld wordt. Laat het volume uitloogvloeistof vervolgens circuleren in de kolom en aan- en afvoerleidingen. Stop de pomp na 2 dagen, ledig de kolom via de onderkant, en collecteer het (eerste) blanco eluaat. Start de pomp en vul de kolom een tweede keer met de uitloogvloeistof. Na 2 dagen wordt op gelijkaardig wijze het tweede blanco eluaat opgevangen.

Opmerking: Indien het niet mogelijk is de blanco test uit te voeren volgens bovenstaande procedure omwille van bijv. software gestuurde apparatuur voor sturing van het debiet en opvangen van eluaatfracties, mag de kolom nadat hij volledig gevuld is, doorstroomd worden volgens de reguliere procedure in 7.2.3 en 7.2.4 (zonder circulatie in kolom en leidingen). Het debiet bij vullen en doorstromen wordt afgestemd op de vloeistofmassa in de gevulde kolom (formule 2). Collecteer de doorstroomde uitloogvloeistof binnen de eerste week na opstart in 2 opeenvolgende blanco eluaten. Daarna mag de doorstroming gestopt worden.

Meet de geleidbaarheid van beide blanco eluaten. Conserveer de eluaten volgens de in 7.1 gegeven aanwijzingen.

Vermits deze methode wordt uitgevoerd in het kader van de specifieke regelgeving voor het gebruik van afvalstoffen als niet-vormgegeven bouwstoffen, wordt het criterium voor de analytische resultaten van de blanco test opgelegd door deze regelgeving. Herbereken hiervoor de normwaarden (uitloging, in mg/kg ds) naar concentratiewaarden ($\mu\text{g/l}$), met een L/S-verhouding van 1 l/kg ds.

De eluaten van de blanco test moeten aan de volgende minimumvoorwaarden voldoen:

- de concentratie van elke component die wordt beschouwd in het eerste blanco eluaat moet kleiner zijn dan de bepalingsgrensis van de betreffende component;
- de geleidbaarheid van het tweede blanco eluaat moet kleiner zijn dan 5 µS/cm.

Als deze voorwaarden niet worden vervuld, dient de blanco procedure herhaald te worden. De resultaten van de blanco test worden niet afgetrokken van de resultaten van de uitloogtest.

Deze voorzorgsmaatregel houdt geen rekening met de handelingen uitgevoerd tijdens de voorbereiding van het analysemonster (zeven, verkleinen, verdelen,...).

8 BEREKENINGEN

Bereken voor iedere component de uitgeloopte hoeveelheid (emissie E) in alle eluaatfracties, op basis van droge stof, met de formule:

$$E_{ki} = \frac{V_i}{m_0} \times \frac{c_i}{f} \quad (3)$$

waarin:

i = de index van de eluaatfractie (1, 2,...,7);

E_{ki} = de uitgeloopte hoeveelheid van een component per hoeveelheid analysemonster in mg per kg droge stof, in de eluaatfractie i van de kolomproef

c_i = de concentratie van die component in de eluaatfractie i, in µg/l;

m_0 = is de massa van het analysemonster in de kolom; kg droge stof;

V_i = is het volume van eluaatfractie i in l;

f = is een dimensieloze factor: 1000 µg/mg.

De in formule (3) bedoelde concentratie c_i is de oorspronkelijk in het eluaat aanwezige concentratie; de volgens 7.3 bepaalde meetwaarde moet worden gecorrigeerd voor de in 7.2 toegevoegde hoeveelheid conserveringsmiddel indien dit meer bedraagt dan 1 ml per 250 ml eluaat.

Indien de concentratie van een component in één of meer eluaatfracties beneden de onderste bepalingsgrens ligt, moeten voor die component in die fracties twee berekeningen worden uitgevoerd. De bovengrens van E_{ki} wordt berekend door in formule (3) c_i gelijk te stellen aan de onderste bepalingsgrens; de ondergrens van E_{ki} is gelijk aan 0 vermits in formule (3) c_i gelijkgesteld wordt aan 0.

Bereken ook voor iedere component de cumulatieve uitloging $E = \sum E_{ki}$ door de uitgeloopte hoeveelheden van de desbetreffende component in de opeenvolgend opgevangen eluaatfracties bij elkaar op te tellen. Indien de concentratie van een component in een bepaalde eluaatfractie beneden de onderste bepalingsgrens ligt, moeten voor die component weer twee berekeningen worden uitgevoerd, om zowel de bovengrens als de ondergrens van $E = \sum E_{ki}$ aan te geven.

De uitloging per component kan ook worden uitgedrukt als een percentage van het oorspronkelijke gehalte van de desbetreffende component in het analysemonster. Uit de uitgeloopte

hoeveelheden van een bepaalde component, zoals berekend met formule (3), en de oorspronkelijke gehalten van die component in het analysemonster, kan de relatieve uitloging in de kolomproef worden berekend met de formule:

$$RE_{ki} = \frac{E_{ki}}{S_0} \times 100\% \quad (4)$$

waarin:

RE_{ki} = het percentage van een uitgeloopte component in eluaatfractie i van de kolomproef ten opzichte van het oorspronkelijke gehalte in het analysemonster;

E_{ki} = de uitgeloopte hoeveelheid van die component per hoeveelheid analysemonster in mg per kg droge stof, in de eluaatfractie i van de kolomproef;

S_0 = het oorspronkelijke gehalte van die component in het analysemonster, in mg per kg droge stof. Dit gehalte moet zijn bepaald na een volledige ontsluiting, gevolgd door een analysemethode.

9 KWALITEITSCONTROLE

- Opvolging van de waterkwaliteit conform de gestelde eisen in §5.1.
- Opvolging van de temperatuur van het laboratorium conform de gestelde eis in §7.2.
- Regelmatige controle van het doorstromingsdebiet van kolom conform de eis in formule 2 in §0
- 1x/maand (als er proeven lopen) wordt een procedure blanco volgens 7.4 uitgevoerd.
- 2 à 6 x/jaar (frequentie afstemmen op aantal uitgevoerde proeven) wordt een reëel controlemonster uitloging opgestart. Hierbij worden minimaal pH en geleidbaarheid opgevolgd, alsook 2 relevante metalen (in functie van de uitloogbaarheid van het controlemonster) met concentratieniveau minimaal 2 x groter dan de bepalingsgrens.
- Facultatief: duplometing kolomproef op een routinemonster.

10 VERSLAG

Het verslag moet ten minste de volgende gegevens bevatten:

- verwijzing naar de referentie in het CMA, indien de kolomproef niet volledig conform werd uitgevoerd moeten alle afwijkingen gemotiveerd worden zoniet mag niet naar de referentie verwezen worden;
- voorbehandeling van het analysemonster (methode van verkleinen, inclusief het drogen indien dit nodig was, fractie > 4 mm, fractie niet-breekbaar, methode van verdelen, droge stofgehalte in %);
- tijdsduur van de kolomproef (begin - einde);
- de afzonderlijke fracties (7) met hun respectievelijke L/S-waarden afgerond op maximum 2 significante cijfers;
- pH en geleidbaarheid van het eluaat per fractie;
- de onderzochte componenten en hun bepalingsgrenzen in het eluaat;
- de gemeten concentraties (in mg/l of µg/l, zoals gewenst) en uitgeloopte hoeveelheid per fractie (in mg/kg ds) van de onderzochte componenten op maximum 2 significante cijfers;

- de berekende cumulatieve emissie van de onderzochte componenten $EL/S=10 = \sum E_{ki}$, (in mg/kg ds) bij de overeenstemmende L/S-waarden. Bij analyseresultaten onder de bepalingsgrens (8) moeten voor de cumulatieve emissie $EL/S=10 = \sum E_{ki}$ zowel een ondergrens als bovengrens aangegeven worden.

11 REFERENTIES

- NBN EN 14405:2017 - Characterization of waste – Leaching behaviour test – Up-flow percolation test (under specified conditions)
- NEN 7373:2004 – Uitloogkarakteristieken - Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige materialen met een kolomproef - Vaste grond- en steenachtige materialen

Uitloging van anorganische componenten uit vormgegeven en monolithische materialen met de diffusieproef

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	4
2	PRINCIPE	4
3	OPMERKINGEN	4
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	4
5	REAGENTIA	5
6	MONSTERBEHANDELING	5
6.1	<i>Algemeen</i>	5
6.2	<i>Bereiding van de analyseportie P_1</i>	6
7	PROCEDURE	6
7.1	<i>Eluaatmonsters</i>	7
7.2	<i>Bepaling van de beschikbaarheid</i>	7
7.3	<i>Bepaling van het geometrisch oppervlak A van het proefstuk P_1</i>	7
7.4	<i>Uitvoering van de diffusieproef</i>	8
7.4.1	<i>stap 1</i>	8
7.4.2	<i>stap 2 tot en met 8</i>	9
7.5	<i>Analyse van de eluaten</i>	9
7.5.1	<i>Criterium 1</i>	10
7.5.2	<i>Criterium 2</i>	10
7.6	<i>Blanco test</i>	10
8	BEREKENINGEN	11
8.1	<i>Gemeten uitloging van een component per fractie</i>	11
8.2	<i>Gemeten en rekenkundige cumulatieve uitloging van een component</i>	12
8.2.1	<i>Gemeten cumulatieve uitloging</i>	12
8.2.2	<i>rekenkundige cumulatieve uitloging van een component</i>	13
8.3	<i>Bepaling van het (de) opgetreden uitloogmechanisme(n) bij de diffusieproef</i>	13
8.3.1	<i>Indeling in deeltrajecten</i>	14
8.3.2	<i>Trajectanalyse per component</i>	15
8.3.3	<i>Bepaling of de materiaalmatrix oplost</i>	15
8.3.4	<i>Bepaling of de verschillende componenten diffusiebepaald uitlogen, of dat (ook) andere uitloogmechanismen een rol spelen</i>	16
8.4	<i>Berekening van de diffusiebepaalde uitloging van een component per oppervlakte-eenheid</i>	18
8.5	<i>Berekening van de oppervlakteafspoeling in combinatie met diffusie-bepaalde uitloging</i>	19
8.6	<i>Bepaling van de bovengrens voor uitloging van componenten waarvoor geen diffusie kan worden vastgesteld</i>	20
8.6.1	<i>De concentratiefactor CF_{1-8} is kleiner dan 1,5</i>	20

8.6.2	Afspoeling gevolgd door lage concentraties in volgende fracties	20
8.6.3	Schijnbare uitputting/verschillende chemische vormen	21
8.6.4	Oplossen	21
8.6.5	Grote spreiding in gemeten concentraties	22
8.6.6	Overzicht van situaties waarin een bovengrens van de uitloging kan worden berekend	22
9	KWALITEITSCONTROLE	23
10	VERSLAG	23
11	REFERENTIES	24
BIJLAGE A Toelichting op de voorgeschreven proefstukken en de bepaling van het geometrisch oppervlak		25
A.1	Toelichting proefstukken	25
A.2	Bepaling geometrisch oppervlak	26
A.2.1	Proefstukken waarvan het gehele geometrisch oppervlak wordt bepaald	26
A.2.2	Proefstukken waarvan het oppervlak gedeeltelijk wordt afgedekt	27
A.2.3	Sterk onregelmatige proefstukken waarbij geen regelmatig zijvlak te identificeren is	27
BIJLAGE B Bepaling en beoordeling van de effectieve diffusiecoëfficiënt, de bepaling van de uitgeloopte hoeveelheid per massa-eenheid, en bepaling van de immissiewaarde		29
B.1	Bepaling van de effectieve diffusiecoëfficiënt van een component	29
B.2	Beoordeling van een diffusiecoëfficiënt	29
B.3	Bepaling van de uitgeloopte hoeveelheid per massa-eenheid	30
B.4	Berekening van de immissiewaarde uit emissiewaarden voor metalen bepaald aan de hand van een diffusieproef voor vormgegeven bouwstoffen	31
B.5	Berekening van de immissiewaarde uit emissiewaarden voor anionen bepaald aan de hand van een diffusieproef voor vormgegeven bouwstoffen	32
B.6	Bepaling van de immissie over een periode van 100 jaar voor metalen die geen diffusiegecontroleerd uitloggedrag vertonen	32
B.7	Bepaling van de immissie over een periode van 1 jaar voor anionen die geen diffusiegecontroleerd uitloggedrag vertonen	33
BIJLAGE C (INFORMATIEF) Berekening van de bovengrens voor uitloging in bijzondere gevallen		34
C.1	Algemeen	34
BIJLAGE D (informatief) Grafische representatie van diffusiebepaalde uitloging in bijzondere gevallen		35

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.9.2 van december 2009.

In deze methode wordt de diffusieproef beschreven, die kan worden gebruikt voor de bepaling van het uitlooggedrag van vaste, niet-korrelvormige materialen in het kader van karakterisering als secundaire grondstof in vormgegeven toepassingen. Deze proef levert onder meer als resultaat de cumulatieve emissie uit het aan uitloging blootgestelde oppervlak (in mg/m²). Op grond van de resultaten van de diffusieproef kan een oordeel worden gevormd over de tijdsafhankelijkheid van de uitloging van een materiaal onder praktijkomstandigheden.

2 PRINCIPE

De diffusieproef heeft als doel de uitloging van anorganische componenten uit vormgegeven en monolitische materialen te simuleren, als functie van de tijd over een periode van 64 dagen.

In de proef worden de aard en eigenschappen van de te onderzoeken materiaalmatrix bepaald door een proefstuk daarvan in zijn geheel in de uitloogvloeistof (ultrapuur water) te plaatsen en het eluaat te verversen volgens het in deze procedure bepaalde tijdschema (na 0.25, 1, 2.25, 4, 9, 16, 36 en 64 dagen). De concentraties van de uitgeloopte componenten in de successievelijk verkregen eluaatfracties worden gemeten. De pH-waarde waaronder de uitloging plaatsvindt, wordt opgelegd door het materiaal zelf. Op basis van de resultaten van de diffusieproef kan zowel per fractie als cumulatief de uitgeloopte hoeveelheid per oppervlakte-eenheid van elke geanalyseerde component worden berekend. Uit het verloop van de afgifte van componenten in de tijd kunnen parameters worden afgeleid, waaronder de mate van oppervlakte-afspoeling en de effectieve diffusiecoëfficiënt, waarmee de uitloging op langere termijn kan worden geschat.

3 OPMERKINGEN

De diffusieproef is niet geschikt voor materialen die in oplossing gaan tijdens de uitvoering van de proef. Hiervoor zijn in deze procedure criteria opgenomen.

Enkele opvallende wijzigingen ten opzichte van versie februari 2007:

- proefstuk minstens 2 dimensies groter dan 40 mm;
- proefstuk gevormd door verharding van een mengsel van diverse stoffen en bindmiddelen, worden slechts na 28 dagen verharding onderzocht;
- rapportage van de 3 criteria inzake oplosgedrag van de materiaalmatrix;
- aanvulling van immissieberekening voor anionen.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

De hierna genoemde toestellen en hulpmiddelen moeten voor gebruik zijn gecontroleerd op goede werking en afwezigheid van storende elementen die het resultaat van de proef kunnen beïnvloeden. Ze mogen geen van de in de eluaten te bepalen componenten afgeven of absorberen.

De hieronder genoemde toestellen moeten gekalibreerd zijn.

- 4.1 uitloogrecipiënt: afsluitbare bak of emmer van glas of kunststof (bijv. PMMA, PTFE, PE, PP) met zodanige afmeting dat het proefstuk aan alle zijde omringd is door 2 cm onder water, bij een hoeveelheid water tussen 2 en 5 maal het volume V_p van het proefstuk P_1 of, indien het oppervlak van het proefstuk gedeeltelijk met een afsluitende laag is afgedekt, een hoeveelheid water (in liter) tussen 50 en 200 maal het oppervlak (in m^2) van het niet-afgedekte deel van het oppervlak van het proefstuk.
In de bak moet een zodanige ondersteunende constructie van kunststof zijn aangebracht, dat het proefstuk aan alle zijden door de vloeistof wordt omgeven. Het proefstuk kan ook aan een kunststof draad aan het deksel van de bak of emmer worden opgehangen.
- Opmerking1 : Gedurende de hele diffusieproef wordt éénzelfde uitloogrecipiënt gebruikt.
- 4.2 filtreerapparatuur, ofwel een vacuümfilter (werkend tussen 30 kPa en 70 kPa; 300 - 700 mbar), ofwel een apparaat geschikt voor filtratie bij verhoogde druk (< 0.5 Mpa; 5 bar).
- 4.3 niet eerder gebruikte membraanfilters voor de filtreerapparatuur (4.2) met een poriëngrootte van $0,45 \mu m$
- 4.4 afsluitbare glazen of plastic (bijv. HDPE, PP, PTFE, PET) recipiënten voor het conserveren en bewaren van de eluaten.
Voor anorganische componenten worden flessen van PE geprefereerd, behalve voor stalen waarin Hg wordt geanalyseerd
- 4.5 balans met een meetgebied tot ten minste 1000 g en een meetnauwkeurigheid beter dan ± 10 mg
- 4.6 meetapparatuur voor bepaling afmetingen proefstuk met een meetnauwkeurigheid beter dan 1 mm
- 4.7 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden
- 4.8 geleidbaarheidsmeter met een meetnauwkeurigheid beter dan $5 \mu S/cm$
- 4.9 facultatief: zaagmachine met diamantschijf en/of boorapparatuur (droog proces)

5 REAGENTIA

- 5.1 puur of ultrapuur water: gedemineraliseerd water, gedistilleerd water of water met een zelfde zuiverheid ($5 < pH < 7$), met een geleidbaarheid van ten hoogste $5 \mu S/cm$.

6 MONSTERBEHANDELING

6.1 ALGEMEEN

Voor het uitvoeren van de diffusieproef is een analysemonster nodig dat bestaat uit ten minste twee proefstukken, waarvan structuur, homogeniteit en samenstelling representatief zijn voor het te onderzoeken materiaal of product. Uit het analysemonster worden 2 analyseporties bereid: één voor uitvoering van de diffusieproef (P_1) en een tweede (P_2) voor uitvoering van de maximale beschikbaarheidsproef volgens CMA/2/II/A.9.3.

De analyseportie voor de diffusieproef (P_1) bestaat uit één (of meerdere) proefstuk(ken) waarvan de afmeting bij 2 van de 3 dimensies groter is dan 40 mm, en waarvan het volume (V_p) in l, de massa (m) in kg en de volumieke massa (ρ) in kg/m^3 bekend zijn. Het proefstuk P_2 mag kleiner zijn dan P_1 en de grootheden m , ρ , V_p en A van P_2 dienen niet bepaald te worden.

Opmerking 2 : Om de representativiteit van de analyseportie voor de diffusieproef te garanderen, wordt aanbevolen om meer dan 1 proefstuk samen in één diffusieproef uit te logen. Het contactoppervlak in de diffusieproef is in dit geval de som van het oppervlak van de individuele proefstukken.

Indien een te onderzoeken vormgegeven of monolithisch materiaal wordt geproduceerd in een productformaat, waarvan de kleinste afmeting kleiner is dan 40 mm, kan dit product als proefstuk worden gebruikt indien aan één zijde van P_1 een nauwkeurig te bepalen geometrisch oppervlak A aanwezig is van ten minste 75 cm².

De proefstukken kunnen bemonsterd worden vanuit de praktijktoepassing (bijv. boring wegdek, fundering), maar kunnen ook ad hoc bereid worden onder laboratoriumomstandigheden die met de praktijk overeenstemmen (bijv. proctor proefstukken). De monsterneming in praktijktoepassingen moet gebeuren volgens gebruikelijke monsternemingsprocedures om een representatief laboratoriummonster te bekomen.

Veroudering is een belangrijke factor bij uitloging van afvalstoffen. Met name afval dat afkomstig is van een stabilisatieproces, in een praktijktoepassing (weg, fundering) of geproduceerd onder laboratoriumomstandigheden, moet voldoende lang uitgehard zijn om verschillen in uitloging te vermijden door wijzigende poriestructuur en uitloogprocessen van de minerale fasen. Bouwstoffen die worden gevormd door verharding van een mengsel van diverse stoffen en bindmiddelen, worden in het uitloogonderzoek slechts na 28 dagen verharding onderzocht. De aanmaakdatum en/of uithardingsijd van het analysemonster moet voor deze materialen vermeld worden op het analyseverslag.

Voor een verdere toelichting op gestelde eisen voor de afmetingen van de proefstukken in P_1 wordt naar annex A verwezen.

6.2 BEREIDING VAN DE ANALYSEPORTIE P_1

De proefstukken P_1 worden bekomen door manuele selectie, of door snijden, zagen of boren (droog proces) uit het analysemonster (6.1). Indien het materiaal een snij-, zaag- of boorproces ondergaat, moet dit vermeld worden op het analyseverslag.

Opmerking 3 : De vorm en afmetingen van het proefstuk (cilinder, kubus, ...) zijn minder van belang, enkel de afmeting bij 2 van de 3 dimensies moet groter zijn dan 40 mm; de uitloging in de diffusieproef wordt in de eerste plaats gerelateerd aan het blootgestelde oppervlak.

De proefstukken in P_1 worden in gesloten dozen of recipiënten bewaard bij kamertemperatuur (20 ± 5°C) om blootstelling aan de atmosfeer te minimaliseren, met als gevolg veranderingen aan het materiaaloppervlak (drogen, carbonatie,...).

Voor het opstarten van de diffusieproef (ca. 1 uur vooraf) worden stof en losse deeltjes verwijderd door met perslucht zachtjes over het (de) proefstuk(ken) te blazen. Het (de) proefstuk(ken) mogen in geen geval in contact gebracht worden met een vloeistof van gelijk welke aard.

7 PROCEDURE

De diffusieproef wordt uitgevoerd door achtereenvolgens:

- de eisen aan de te analyseren eluaatmonsters vast te stellen volgens 7.1;
- de beschikbaarheidsproef uit te voeren volgens 7.2;

- het geometrisch oppervlak van het proefstuk, bestemd voor het uitvoeren van de diffusieproef, te bepalen volgens 7.3;
- de diffusieproef uit te voeren volgens 7.4;
- het eluaat te analyseren volgens 7.5;
- de berekeningen uit te voeren volgens 8.

7.1 ELUAATMONSTERS

Bepaal de hoeveelheid eluaat die nodig is voor de analyse van de uitgeloopte componenten en bepaal de wijze waarop de eluaatmonsters moeten worden bewaard volgens de navolgende procedure:

- ga eerst na hoeveel, voor welke componenten en volgens welke methoden analyses moeten worden uitgevoerd. Raadpleeg de analysemethoden beschreven in CMA/2/I (anorganische analyses/water);
- ga na voor welke componenten het eluaat moet worden geconserveerd en op welke wijze (zie CMA/1/B);
- bepaal aan de hand van het voorgaande voor elke te analyseren component de minimaal noodzakelijke hoeveelheid eluaat en de wijze waarop de eluaatmonsters moeten worden geconserveerd. Raadpleeg hiervoor CMA/1/B.

Opmerking 4 : Om veranderingen in het eluaat door fysische, chemische of biologische reacties te voorkomen, moeten eluaatmonsters zo goed mogelijk worden geconserveerd en bewaard. Conservering van metalen in het eluaat gebeurt meestal door aanzuring met salpeterzuur tot pH = 2 (voor tin wordt zoutzuur gebruikt; kwik wordt geconserveerd door toevoeging van salpeterzuur en kaliumdichromaat). Om anionen (bijvoorbeeld chloride, sulfaat, fluoride) te conserveren, mag juist niet worden aangezuurd.

Houd er bij de uitvoering van het bovenstaande rekening mee dat het, voor de bepaling van het in oplossing gaan van de materiaalmatrix, nodig kan zijn om alle eluaatfracties (bijkomend) te analyseren op calcium, chloride en sulfaat. Zekerheid hierover wordt pas verkregen na uitvoering van de gehele proef.

7.2 BEPALING VAN DE BESCHIKBAARHEID

Bepaal op het proefstuk P_2 , volgens CMA/2/II/A.9.3, de voor uitloging beschikbare hoeveelheid (U_{bes}) van iedere te onderzoeken component in mg per kg droge stof.

Deze beschikbaarheid is nadien nodig voor het berekenen van de effectieve gemiddelde diffusiecoëfficiënt D_e (zie annex B.1).

7.3 BEPALING VAN HET GEOMETRISCH OPPERVLAK A VAN HET PROEFSTUK P_1

De bepaling van het oppervlak van het proefstuk P_1 vindt plaats door meting van kenmerkende meetkundige grootheden van het geometrisch buitenoppervlak A van het proefstuk.

Voor een nauwkeurige bepaling van de diffusiecoëfficiënt is het nodig om het geometrisch oppervlak van een proefstuk nauwkeurig en eenduidig te bepalen. Daartoe moeten proefstukken of delen van proefstukken worden onderzocht, waarvan het geometrisch oppervlak eenvoudig en eenduidig is te bepalen. In de meeste situaties kunnen proefstukken worden gevonden waarvan het geometrisch oppervlak van het gehele proefstuk eenvoudig en eenduidig kan worden bepaald. In annex A worden de voorwaarden en de procedure voor de bepaling van een regelmatig oppervlak gegeven. De procedure voor de selectie en bepaling van bruikbare oppervlakken van proefstukken met een (gedeeltelijk) onregelmatig oppervlak is complexer.

7.4 UITVOERING VAN DE DIFFUSIEPROEF

De diffusieproef wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 20 ± 5 °C.

Spoel de bak of emmer voor de uitvoering van de proef met salpeterzuur en spoel na met (ultra)puur water. Plaats daarna het (de) proefstuk(ken) P_1 in de bak of emmer.

7.4.1 STAP 1

Vul de bak met een tot op 1 % nauwkeurig bepaalde hoeveelheid V (ultra)puur water zo dat,

- indien geen delen van het oppervlak zijn afgedekt:

$$2 \times V_p \leq V \leq 5 \times V_p \quad (1)$$

of

- indien wel delen van het oppervlak zijn afgedekt:

$$50 \times A \times f \leq V \leq 200 \times A \times f \quad (2)$$

waarin:

V = het volume van de uitloogvloeistof in l;

V_p = het volume van het proefstuk P_1 in l;

A = het niet-afgedekte geometrisch oppervlak van het proefstuk P_1 in m^2

f = omrekeningsfactor = 1 l/m^2 .

Het proefstuk moet zo zijn geplaatst dat het aan alle zijden in contact is met het water en het niet-afgedekte deel van het proefstuk ten minste 2 cm is ondergedompeld. Indien meer proefstukken in de bak worden geplaatst, moet de ruimte tussen de proefstukken minimaal 2 cm bedragen.

Sluit de bak of emmer af.

Tap al het water na $6 \text{ u} \pm 0,5 \text{ u}$ af. Dit is de fractie d_1 uit periode 1. Droog of spoel het proefstuk niet na. Filtreer het afgetapte water over een membraanfilter.

Meet van het aldus verkregen eluaat d_1 de pH ($\pm 0,1$ pH-eenheid) volgens CMA/2/I/A.1. Noteer de pH-waarde en de temperatuur van het eluaat.

Meet van het aldus verkregen eluaat d_1 de geleidbaarheid (± 1 %) volgens CMA/2/I/A.2.

De waarde van de pH en de geleidbaarheid zijn nodig om vast te kunnen stellen of de materiaalmatrix tijdens de proef in oplossing gaat (zie 7.5.1, 7.5.2 en 8.3.3). De waarde van de pH zegt iets over de alkaliniteit van het proefstuk en het verloop van de pH tijdens de diffusieproef geeft een identificatie van de stabiliteit van het onderzochte materiaal. Grote variaties in de pH van de eluaten duiden erop dat het onderzochte materiaal nog niet in evenwicht, of nog niet stabiel is.

Verdeel de eluaatfractie d_1 (na goed opschudden) in een gepast aantal deelmonsters voor de verschillende chemische analyses. Conserveer en bewaar de geconserveerde (deel)eluaten in goed

afsluitbare monsterflessen rekening houdend met de richtlijnen in CMA/1/B (conservering en recipiënten).

7.4.2 STAP 2 TOT EN MET 8

Vul onmiddellijk na het aftappen volgens stap 1 de bak of emmer opnieuw met (ultra)puur water. Gebruik tot op $\pm 1\%$ nauwkeurig dezelfde hoeveelheid V als gebruikt in stap 1.

Herhaal de in stap 1 beschreven procedure nog 7 maal volgens het schema in Tabel 1 (de tijdstippen gelden vanaf de onderdompeling).

Tabel 1: Tijdstip waarop het water moet worden ververs

Periode	Tijdstip (in dagen)
1	$0,25 \pm 10\%$
2	$1 \pm 10\%$
3	$2,25 \pm 10\%$
4	$4 \pm 10\%$
5	$9 \pm 10\%$
6	16 ± 1
7	36 ± 1
8	64 ± 1

Bepaal tot op 15 min nauwkeurig de verversingstijdstippen (tijdstip waarop de bak net is gelege) van elke periode n.

Meet van het aldus verkregen eluaat d_i (met $i=2$ t.e.m. 8) de pH ($\pm 0,1$ pH-eenheid) volgens CMA/2/I/A.1. Noteer de pH-waarde en de temperatuur van het eluaat.

Meet van het aldus verkregen eluaat d_i de geleidbaarheid ($\pm 1\%$) volgens CMA/2/I/A.2.

7.5 ANALYSE VAN DE ELUATEN

Bepaal de concentratie van de op te volgen componenten in alle eluaatfracties d_i conform de analysemethoden beschreven in CMA/2/I (anorganische analysemethoden/water).

Indien meer dan 1 ml conserveringsmiddel per 250 ml eluaat nodig is, moeten de volgens 7.5 bepaalde concentraties daarvoor worden gecorrigeerd in de berekeningen (8).

Indien de in de eluaten gemeten pH-waarden en geleidbaarheden daartoe aanleiding geven, moeten in ieder geval de componenten Ca, sulfaat en chloride worden bepaald, om op grond daarvan te kunnen nagaan of de materiaalmatrix in oplossing gaat. Om hierover een uitspraak te kunnen doen moeten de volgende berekeningen worden uitgevoerd en moet worden nagegaan of aan de criteria 1 en 2 wordt voldaan.

- Bereken de gemiddelde waarde van de gemeten geleidbaarheden in de stappen 5 en 6 (S_{5-6}) in mS/cm;
- Bereken de gemiddelde waarde van de gemeten geleidbaarheden in de stappen 7 en 8 (S_{7-8}) in mS/cm;

- Bereken de gemiddelde waarde van de gemeten pH-waarden in de stappen 7 en 8
- (pH_{7-8}).

7.5.1 CRITERIUM 1

Ga na of

$$S_{7-8} > 1.5 \frac{V}{V_p} + 10^{(pH_{7-8}-11.75)} + 10^{(2.5-pH_{7-8})}$$

waarin:

V = het volume van de uitloogvloeistof in l;

V_p = het volume van het proefstuk P_1 in l;

- Wordt niet voldaan aan criterium 1: dan lost de matrix niet op, en is er geen noodzaak om de componenten Ca, chloride en sulfaat te analyseren;
- Wordt wel voldaan aan criterium 1: ga dan door naar criterium 2 (7.5.2).
-

7.5.2 CRITERIUM 2

Ga na of

$$S_{7-8} > 2 \cdot S_{5-6}$$

- Wordt niet voldaan aan criterium 2: dan lost de materiaalmatrix niet op, en is er geen noodzaak om de componenten Ca, chloride en sulfaat te analyseren.
- Wordt wel voldaan aan criterium 2: analyseer dan Ca, chloride en sulfaat in alle eluaten (zie criterium 3 in 8.3.3).

7.6 BLANCO TEST

Twee volumes uitloogvloeistof worden onderworpen aan de hele procedure (met uitzondering van de monstervoorbehandeling, maar inclusief de eluaatanalyse).

Vul een willekeurig, maar gelijkaardig uitloogrecipiënt volledig met uitloogvloeistof en laat gedurende 24 ± 1 u staan. Collecteer het eluaat (blanco eluaat 1), filtreer, en behandel verder zoals de eluaten in de normale testprocedure (bewaring, conservering, etc.). Vul de uitloogrecipiënt opnieuw volledig met uitloogvloeistof en laat nogmaals staan gedurende 24 ± 1 u. Collecteer het tweede blanco eluaat en filtreer volgens de normale filtratieprocedure. Meet de geleidbaarheid van blanco eluaat 2.

De eluaten van de blanco test moeten aan de volgende minimumvoorwaarden voldoen:

- de concentratie van elke component die wordt beschouwd in het eerste blanco eluaat moet kleiner zijn dan de bepalingsgrens-eis van de betreffende component;
- de geleidbaarheid van het tweede blanco eluaat moet kleiner zijn dan $5 \mu S/cm$.

Als deze voorwaarden niet worden vervuld, dient de blanco procedure herhaald te worden. De resultaten van de blanco test worden niet afgetrokken van de resultaten van de uitloogtest.

Deze voorzorgsmaatregel houdt geen rekening met de handelingen uitgevoerd tijdens de voorbereiding van het analysemonster (zagen, boren,...).

8 BEREKENINGEN

De gemeten uitloging per fractie, de cumulatief uitgeloopte hoeveelheden, het opgetreden uitloogmechanisme, de cumulatieve uitloging per oppervlakte-eenheid, de oppervlakteafspoeling en de bovengrens van de uitloging van componenten, waarvoor geen diffusiebepaalde uitloging kan worden vastgesteld, worden bepaald door voor iedere te onderzoeken component achtereenvolgens:

- De gemeten uitloging per fractie te berekenen volgens 8.1;
- De gemeten, respectievelijk rekenkundig cumulatieve uitloging te berekenen volgens 8.2;
- Het opgetreden uitloogmechanisme te bepalen volgens 8.3;
- De cumulatieve uitloging per oppervlakte-eenheid te berekenen volgens 8.4;
- De oppervlakteafspoeling in combinatie met diffusiebepaalde uitloging te berekenen volgens 8.5;
- De bovengrens van de uitloging te berekenen voor die componenten waarvoor geen diffusiebepaalde uitloging kan worden vastgesteld, volgens 8.6;

Bovengenoemde grootheden hebben geen realiteitswaarde en mogen alleen gebruikt worden voor extrapolaties in de tijd, indien de matrix van het desbetreffende materiaal niet oplost. In 8.3.3 wordt nagegaan of aan deze randvoorwaarde wordt voldaan.

8.1 GEMETEN UITLOGING VAN EEN COMPONENT PER FRACTIE

Bereken voor iedere te onderzoeken component afzonderlijk, de gemeten uitloging per fractie met de formule:

$$E_i^* = \frac{c_i \times V}{f \times A} \quad (3)$$

waarin:

- E_i^* = de gemeten cumulatieve uitloging van een component in fractie i, in mg/m²;
 c_i = de concentratie van die component in fractie i, in µg/l;
 V = het volume van het eluaat in l;
 A = het oppervlak van het proefstuk P_1 , in m²;
 f = een omrekeningsfactor ($f = 1000 \text{ µg/mg}$).

De in formule (3) bedoelde concentratie c_i is de oorspronkelijk in het eluaat aanwezige concentratie; de volgens 7.5 bepaalde meetwaarde moet worden gecorrigeerd voor de toegevoegde hoeveelheid conserveringsmiddel indien dit meer bedraagt dan 1 ml per 250 ml eluaat.

Indien de concentratie van een component in een bepaalde eluaatfractie beneden de bepalingsgrens ligt, moeten voor die component twee berekeningen worden uitgevoerd. De bovengrens van

E_i^* wordt berekend door in formule (3) c_i gelijk te stellen aan de bepalingsgrens; de ondergrens van E_i^* wordt berekend door in formule (3) c_i gelijk te stellen aan 0.

8.2 GEMETEN EN REKENKUNDIGE CUMULATIEVE UITLOGING VAN EEN COMPONENT

8.2.1 GEMETEN CUMULATIEVE UITLOGING

Bereken voor iedere te onderzoeken component afzonderlijk de gemeten cumulatieve uitloging $\mathcal{E}_n^*$ in elk van de periodes $n = 1$ tot en met N , waarbij de periode $n = 1$ duurt vanaf het begin van de proef tot het eerste verversingstijdstip (omvat de fractie $i = 1$), periode $n = 2$ vanaf het begin van de proef tot het tweede verversingstijdstip (omvat de fracties $1 + 2$), enz... Voer deze berekening uit volgens:

$$\mathcal{E}_n^* = \sum_{i=1}^n E_i^* \text{ voor } n = 1 \text{ tot en met } N \quad (4)$$

waarin:

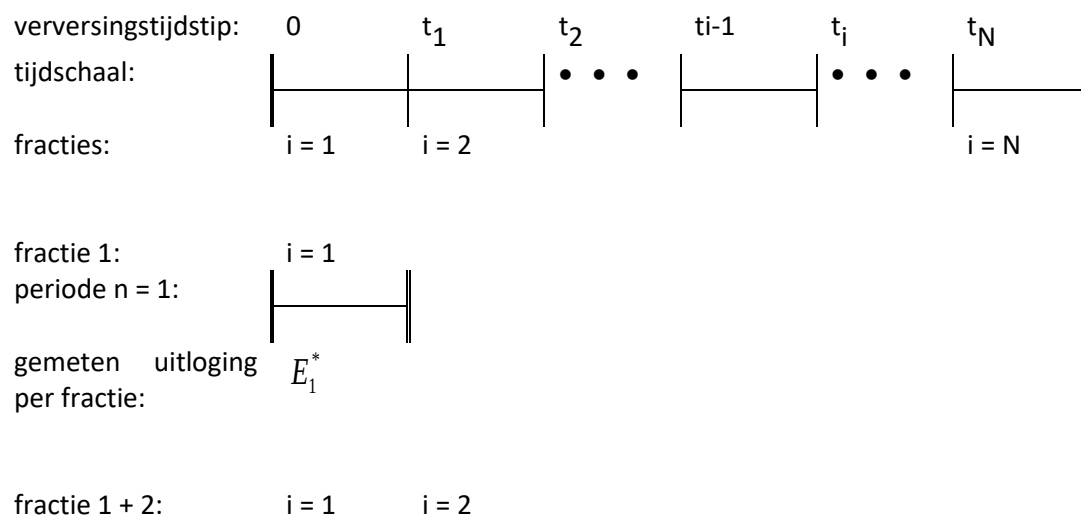
$\mathcal{E}_n^*$ = de gemeten cumulatieve uitloging van een component voor periode n omvattende fractie i
= 1 tot en met N , in mg/m^2 ;

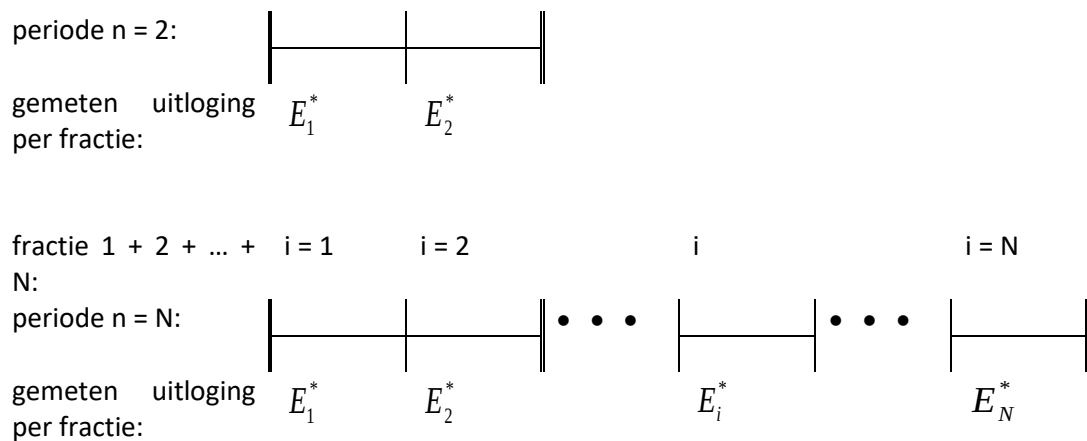
E_i^* = de gemeten uitloging van die component in fractie i , in mg/m^2 ;

N = het aantal periodes, gelijk aan het aantal voorgeschreven verversingstijdstippen ($N = 8$).

Indien de concentratie van een component in één of meerdere eluaatfracties beneden de bepalingsgrens ligt, moeten voor die component twee berekeningen worden uitgevoerd. De bovengrens van $\mathcal{E}_n^*$ wordt berekend door in formule (4) voor die eluaatfracties, de bovengrens van E_i^* te hanteren (zie 8.1); de ondergrens van $\mathcal{E}_n^*$ wordt berekend door, voor die eluaatfracties, in formule (4) de ondergrens van E_i^* te hanteren (zie 8.1).

De berekeningswijze kan met de volgende figuur worden toegelicht:





Figuur 1: Schematisch overzicht van termen die in deze norm worden gebruikt bij de bepaling van het uitloggedrag van een proefstuk. De fracties $i = 1$ tot en met $i = N$ duiden de opeenvolgende eluaatfracties aan; de periode $n = x$ komt overeen met de som van het aantal fracties $i = 1$ tot en met $i = x$

8.2.2 REKENKUNDIGE CUMULATIEVE UITLOGING VAN EEN COMPONENT

Bereken voor iedere te onderzoeken component afzonderlijk de rekenkundige cumulatieve uitlogging ε_n in elk van de periodes $n = 1$ tot en met N , waarbij een periode n duurt vanaf het begin van de proef tot het n -de verversingstijdstip (omvat fracties $i = 1$ tot en met $i = n$).

Voer deze berekening uit volgens:

$$\varepsilon_n = E_i^* \cdot \frac{\sqrt{t_i}}{\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}} \text{ voor } n = 1 \text{ tot en met } N \quad (5)$$

waarin:

ε_n = de rekenkundige cumulatieve uitlogging van een component voor periode n omvattende fractie $i = 1$ tot en met $i = n$, in mg/m^2 ;

E_i^* = de gemeten uitlogging van die component in fractie i , in mg/m^2 ;

t_i = het verversingstijdstip van fractie i , m.a.w. tijdstip einde van fractie i , in s;

t_{i-1} = het verversingstijdstip van fractie $i-1$, m.a.w. tijdstip begin van fractie i , in s.

In de gemeten cumulatieve uitlogging ε_n^* , wordt steeds de gemeten uitlogging van vorige periodes meegenomen. Dit betekent dat eventuele afwijkingen in een periode (bijvoorbeeld afspoeleffecten) doorwerken in de volgende periodes, wat de interpretatie kan bemoeilijken.

Bij de rekenkundige cumulatieve uitlogging ε_n , wordt alleen op basis van de gemeten uitlogging in periode i de cumulatieve uitlogging tot en met de periode i bepaald. Deze waarden kunnen worden gebruikt om te beoordelen of de uitlogging door diffusie wordt bepaald (zie 8.3). Door de rekenkundige uitlogging te vergelijken met de gemeten waarden van de uitlogging wordt tevens inzicht verkregen of afspoeleffecten, oplossing en/of uitputting van een component is opgetreden. Indien er inderdaad sprake is van door diffusie bepaalde uitlogging, geeft het verloop van ε_n een correcte schatting voor het diffusie-aandeel in de uitlogging.

8.3 BEPALING VAN HET (DE) OPGETREDEN UITLOGMECHANISME(N) BIJ DE DIFFUSIEPROEF

Voer de procedure van deze paragraaf uit, voor elk van de te onderzoeken componenten. Stel hierbij vast, op basis van de uitloging van componenten als bedoeld in 7.5, of de materiaalmatrix van het proefstuk tijdens de uitvoering van de proef bezig was op te lossen. Ga, indien dat niet het geval was, voor alle afzonderlijke componenten na of de uitloging diffusie-bepaald verliep of dat (ook) andere uitloogmechanismen een rol speelden..

Ter ondersteuning en controle van de verdere beoordeling en de berekening van het uitlooggedrag verdient het aanbeveling de in 8.1 en 8.2 bepaalde cumulatieve uitloging grafisch weer te geven (zie annex D). Zet hiertoe voor alle te onderzoeken componenten de logaritme van de rekenkundige cumulatieve uitlogingen grafisch uit tegen de logaritme van de tijd t_i voor $n = 1$ tot en met N om een visuele inspectie van de meetgegevens mogelijk te maken. Zet in dezelfde grafiek ook de logaritme van de gemeten cumulatieve uitloging ε_n^* uit.

8.3.1 INDELING IN DEELTRAJECTEN

Gropeer de eluaatfracties, die in de perioden 1 t.e.m. 8 zijn opgevangen, als volgt:

Rangorde	Eluaatfracties	Deeltraject a – b
1.	Fracties 2 t.e.m. 7	Deeltraject 2-7
2.	Fracties 5 t.e.m. 8	Deeltraject 5-8
3.	Fracties 4 t.e.m. 7	Deeltraject 4-7
4.	Fracties 3 t.e.m. 6	Deeltraject 3-6
5.	Fracties 2 t.e.m. 5	Deeltraject 2-5
6.	Fracties 1 t.e.m. 4	Deeltraject 1-4

Analyseer de uitlooggegevens volgens de procedure van 8.3.2, te beginnen bij het eerstgenoemde deeltraject 2-7, vervolgens deeltraject 5-8, en zo verder. Houd bij iedere component steeds de bovenstaande volgorde aan.

Opmerking 5 : Deeltraject 2-7 is te beschouwen als een 'totaaltraject' voor de gehele diffusieproef, waarbij de eerste fractie niet wordt meegenomen om interpretatiefouten bij de analyse ten gevolge van eventuele afspoeleffecten te elimineren. De laatste fractie maakt ook geen deel uit van dit totaaltraject om uitputting van een bepaalde component zoveel mogelijk uit te stellen.

De methode van vaststellen van het bij de diffusieproef opgetreden uitloogmechanisme is als volgt opgebouwd:

Eerst worden de eluaatfracties die in de perioden 1 t.e.m. 8 zijn opgevangen en geanalyseerd, ingedeeld in trajecten die lang genoeg zijn om het opgetreden uitloogmechanisme te kunnen vaststellen;

Voor alle te bepalen componenten en voor elk van de volgens a) ingedeelde trajecten worden de concentratiefactor (CF), de richtingscoëfficiënt (r_c) van de lineaire regressielijn van $\log \varepsilon$ versus $\log t$ en de standaardafwijking van de richtingscoëfficiënt (sd_{r_c}) bepaald en in een tabel geplaatst (zie 8.3.2);

Vervolgens wordt, op basis van deze gegevens, gecontroleerd of de materiaalmatrix niet oplost (zie 8.3.3). Indien het proefstuk (de materiaalmatrix) wel oplost, dan kan de uitloging uit dit proefstuk niet worden bepaald met de diffusieproef.

Lost de materiaalmatrix niet op, dan wordt voor alle componenten, per traject, nagegaan of er al dan niet sprake is van diffusiebepaald uitlooggedrag (zie 8.3.4). Het eerste traject volgens de onder a) aangegeven rangorde, waarvoor diffusiebepaald uitlooggedrag kan worden vastgesteld is het uitloogmechanisme-bepalende traject;

Tevens wordt vastgesteld of er, naast diffusie, nog andere uitloogmechanisme een rol spelen;

Als er voor bepaalde componenten geen diffusiebepaalde uitloging uit het proefstuk kan worden vastgesteld (en er geen sprake is van oplossen van de materiaalmatrix), dan kan een inschatting worden gemaakt van de bovengrens van de uitloging.

8.3.2 TRAJECTANALYSE PER COMPONENT

Voer voor elke te onderzoeken component een trajectanalyse uit op de volgende wijze:

STAP 1:

Bepaal van elk deeltraject a – b de concentratiefactor CF_{a-b} :

$$CF_{a-b} = \frac{\text{gemiddelde concentratie in het deeltraject}}{\text{onderste bepalingsgrens}} \quad (6)$$

Indien in alle fracties van het deeltraject a-b de gemeten concentraties hoger zijn dan de bepalingsgrens voor die component én de factor CF_{a-b} voor een component $\geq 1,5$, ga verder met Stap 2. Indien dit niet het geval is, kan voor die component in desbetreffende deeltraject geen uitloogmechanisme worden vastgesteld.

Opmerking 6 : Indien voor een deeltraject de factor CF_{a-b} voor de onderzochte component kleiner is dan 1,5, dan zijn de gemeten concentraties in dat deeltraject te laag om het uitloogmechanisme te kunnen bepalen. Ook indien in één van de fracties van het deeltraject de concentratie lager is dan de bepalingsgrens, kan niet worden vastgesteld of de uitloging diffusiebepaald verloopt.

STAP 2:

Bepaal met lineaire regressie van de relatie $\log \varepsilon_n - \log t_i$, (met $i = n$), waarbij de rekenkundige cumulatieve uitloging ε_n wordt gebruikt, voor alle genoemde deeltrajecten de richtingscoëfficiënt rc en de bijbehorende, uit de regressie-analyse berekende, standaardafwijking sd_{rc} .

De concentratiefactoren, richtingscoëfficiënten en de standaardafwijkingen kunnen overzichtelijk worden weergegeven op een wijze als in Tabel 2, ter ondersteuning en vereenvoudiging van de beoordeling en verdere bewerkingen van de resultaten van de proef.

Tabel 2: Overzicht van de concentratiefactoren, richtingscoëfficiënten en standaardafwijkingen, zoals bepaald in de onderscheiden deeltrajecten

Deeltraject a – b	CF_{a-b}	rc	sd_{rc}
Deeltraject 2-7			
Deeltraject 5-8			
Deeltraject 4-7			
Deeltraject 3-6			
Deeltraject 2-5			
Deeltraject 1-4			

8.3.3 BEPALING OF DE MATERIAALMATRIX OPLOST

De bepaling van het uitloogmechanisme en de kwantificering van de uitloging per component hebben alleen realiteitswaarde en mogen alleen gebruikt worden voor extrapolaties in de tijd, indien de matrix van het onderzochte materiaal niet oplost.

In 7.5 is aan de hand van 2 criteria nagegaan of in principe het geval zou kunnen zijn.

Indien in 7.5 niet aan beide criteria is voldaan, dan lost de matrix niet op. Ga in dat geval door naar 8.3.4.

Indien in 7.5 wel aan beide criteria is voldaan, ga dan, aan de hand van de in 8.3.2 berekende grootheden voor calcium, chloride en sulfaat na of aan criterium 3 wordt voldaan:

Criterium 3:

Ga na of voor tenminste 2 van de 3 bovennoemde componenten geldt dat $CF_{5-8} > 3$ en dat $rc > 0,8$.

Indien niet aan criterium 3 wordt voldaan, dan lost de matrix niet op. Ga in dat geval door naar 8.3.4.

Indien wel aan criterium 3 wordt voldaan, dan lost de materiaalmatrix wel op. In dat geval kan de uitloging uit dit proefstuk niet worden bepaald met de diffusieproef.

Opmerking 7 : Aan dit criterium zullen voornamelijk gipsproducten en bepaalde materialen met een hoog zoutgehalte voldoen.

Indien de materiaalmatrix oplost, kunnen alleen schattingen van de bovengrens voor uitloging verkregen worden door het uitvoeren van de kolomproef CMA/2/II/A.9.1

8.3.4 BEPALING OF DE VERSCHILLENDE COMPONENTEN DIFFUSIEBEPAALD UITLOGEN, OF DAT (OOK) ANDERE UITLOOGMECHANISMEN EEN ROL SPELEN

Op basis van de in 8.3.2 berekende concentratiefactoren (CF_{a-b}), richtingscoëfficiënten (rc) en standaardafwijkingen van de rc (s_{drc}) kan worden bepaald welk(e) uitloogmechanisme(n) een rol spelen bij de emissie van de verschillende componenten uit het onderzochte proefstuk(ken). Hiervoor wordt met name gebruik gemaakt van de richtingscoëfficiënt van de lineaire regressielijn door de gegevenspunten, uitgezet als $\log \varepsilon_n - \log t_i$. Wel geldt als randvoorwaarde dat de standaarddeviatie van de richtingscoëfficiënt aan bepaalde eisen moet voldoen. Bij volledig diffusiegecontroleerd gedrag in de richtingscoëfficiënt exact 0,5.

De betekenis van richtingscoëfficiënten van de afzonderlijke deeltrajecten is samengevat in Tabel 3:

Tabel 3: betekenis van de richtingscoëfficiënten van de afzonderlijke deeltrajecten

(Deel)traject	Richtingscoëfficiënt		
	< 0,35	>0,35 en ≤ 0,65	> 0,65
Deeltraject 2-7	oppervlakte-afspoeling	diffusie	oplossing
Deeltraject 5-8	uitputting	diffusie	oplossing
Deeltraject 4-7	uitputting	diffusie	oplossing
Deeltraject 3-6	uitputting	diffusie	oplossing
Deeltraject 2-5	uitputting	diffusie	oplossing
Deeltraject 1-4	oppervlakte-afspoeling	diffusie	oplossing

STAP 1:

Bepaal per parameter in alle deeltrajecten, te beginnen bij deeltraject 2-7 en in de aangegeven volgorde (van boven naar beneden in Tabel 3), of het uitloogmechanisme diffusiebepaald is op grond van de criteria in Tabel 4. Hierbij geldt het eerste deeltraject waarop voor een parameter

diffusiebepaalde uitloging wordt vastgesteld, als het uitloogmechanisme-bepalende traject voor die parameter.

Tabel 4: criteria voor concentratiefactor, richtingscoëfficiënt en standaardafwijking in deeltraject a-b

	CF _{a-b}	rc	sd _{rc}
Criterium	CF _{a-b} ≥ 1,5	0,35 < rc ≤ 0,65	sd _{rc} ≤ 0,5

Indien aan bovenstaand criterium wordt voldaan, dan kan de diffusiebepaalde uitloging van de desbetreffende parameter worden berekend met behulp van de formules in 8.4 hieronder.

Indien, naast diffusiebepaalde uitloging, ook sprake is van oppervlakte-afspoeling in het deeltraject 1-4, kan deze oppervlakte-afspoeling worden gekwantificeerd met de formule in 8.5 hieronder.

STAP 2:

Indien voor een zekere parameter op geen enkel deeltraject een diffusiebepaalde uitloging kan worden vastgesteld (en het materiaal volgens de criteria van 8.3.3 niet oplost), dan wordt voor die parameter een bovengrens voor uitloging berekend. Ga hiervoor naar 8.6, waarin voor diverse situatie formules worden gegeven, afhankelijk van het optredende uitloogmechanisme.

In BIJLAGE D zijn enkele bijzondere gevallen grafisch weergegeven: uitputtingsverschijnselen in Figuur D.2, oppervlakteafspoeling in figuur D.4 en chemische veranderingen in het materiaal in de figuren D.3, D.5 en D.6.

8.4 BEREKENING VAN DE DIFFUSIEBEPAALEN UITLOGING VAN EEN COMPONENT PER OPPERVLAKTE-EENHEID

De berekening van de uitloging van een component per oppervlakte-eenheid moet in alle gevallen worden uitgevoerd, waarin voor de desbetreffende component bij de trajectanalyse volgens 8.3.4 diffusiebepaalde uitloging is vastgesteld.

De rekenkundige uitloging van een component per oppervlakte-eenheid over een willekeurig tijdsinterval kan worden bepaald met de formule:

$$\varepsilon_{x,y} = \left\{ \sqrt{t_y} - \sqrt{t_x} \right\} \left\{ \prod_{i=a}^b \frac{E_i^*}{\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}} \right\}^{\frac{1}{1+b-a}} \quad (7)$$

waarin:

$\varepsilon_{x,y}$ = rekenkundige uitloging van een component tussen de tijdstippen t_x en t_y , in mg/m²

E_i^* = gemeten uitloging van die component in fractie i , in mg/m²

t_x = begintijdstip van het te beschouwen interval ten opzichte van het begin van de proef, in dagen

t_y = eindtijdstip van het te beschouwen interval ten opzichte van het begin van de proef, in dagen

t_i = het eindtijdstip van fractie i , welke onderdeel is van het deeltraject a-b, waarvoor diffusie is vastgesteld, ten opzichte van het begin van de proef, in dagen

t_{i-1} = begintijdstip van fractie i , welke onderdeel is van het deeltraject a-b, waarvoor diffusie is vastgesteld, ten opzichte van het begin van de proef, in dagen

a, b = dimensieloze indices waarmee een traject a-b, waarvoor een diffusiemechanisme is vastgesteld wordt aangegeven

De productformule is een maat voor de gemiddelde uitloogsnelheid, rekening houdend met het diffusie-bepaald karakter van het uitloogproces. De uitloging is immers gecorrigeerd via de wortel uit de tijd. Deze wijze van middelen leidt in feite tot een berekende, gemiddelde negatieve

logaritme van de effectieve diffusiecoëfficiënt (pD_e). Voor het bepalen van de gemiddelde effectieve diffusiecoëfficiënt D_e wordt verwezen naar BIJLAGE B.

Opmerking 8 : Indien, als voorbeeld, een diffusie-gecontroleerd mechanisme is vastgesteld in traject 2-7, dan moet de productfunctie worden ingevuld met $a=2$ en $b=7$:

$$\left\{ \prod_{i=2}^7 U_i \right\}^{\frac{1}{6}} = \{U_2 \times U_3 \times U_4 \times U_5 \times U_6 \times U_7\}^{\frac{1}{6}} \quad \text{waarin } U_i = \frac{E_i^*}{\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}} \quad (8)$$

Bereken voor iedere te onderzoeken component afzonderlijk de rekenkundige cumulatieve uitloging per oppervlakte-eenheid over 64 dagen, ε_{64} , met de formule:

$$\varepsilon_{64} = \left\{ \sqrt{64} \right\} \left\{ \prod_{i=a}^b \frac{E_i^*}{\sqrt{t_i} - \sqrt{t_{i-1}}} \right\}^{\frac{1}{1+b-a}} \quad (9)$$

waarin:

ε_{64} = rekenkundige cumulatieve uitloging van een component over 64 dagen, in mg/m^2

E_i^* = gemeten uitloging van die component in fractie i , in mg/m^2

t_i = eindtijdstip van deeltraject i , waarvoor diffusie is vastgesteld, ten opzichte van het begin van de proef, in dagen

t_{i-1} = begintijdstip van deeltraject i , waarvoor diffusie is vastgesteld, ten opzichte van het begin van de proef, in dagen

a, b = dimensieloze indices waarmee een traject a - b , waarvoor een diffusiemechanisme is vastgesteld, wordt aangegeven

Bereken ook voor iedere te onderzoeken component afzonderlijk de gemeten cumulatieve uitloging per oppervlakte-eenheid over 64 dagen, ε_{64}^* met de formule:

$$\varepsilon_{64}^* = \sum_{i=1}^N E_i^* \quad (10)$$

waarin:

ε_{64}^* = gemeten cumulatieve uitloging van een component over 64 dagen, in mg/m^2

E_i^* = gemeten uitloging van die component in fractie i , in mg/m^2

N = aantal periodes, gelijk aan het aantal voorgeschreven verversingstijdstippen ($N=8$)

Indien de gemeten cumulatieve uitloging over 64 dagen (ε_{64}^*) berekend volgens bovenstaande formule, kleiner is dan de rekenkundige cumulatieve uitloging, en bovendien de richtingscoëfficiënten in de deeltrajecten 3-6 en 4-7 kleiner zijn dan 0,35, wordt de gemeten cumulatieve emissie over 64 dagen beschouwd als bovengrens.

8.5 BEREKENING VAN DE OPPERVLAKTEAFSPOELING IN COMBINATIE MET DIFFUSIE-BEPAALDE UITLOGING

$$\varepsilon_{afsp,0-2} = E_1^* + E_2^* - \varepsilon_{64}^* \sqrt{(1/64)} \quad (11)$$

waarin:

$\varepsilon_{afsp,0-2}$ = afgespoelde hoeveelheid, indien groter dan 0, in mg/m^2 ;

E_1^* = gemeten uitloging in fractie 1 (1/4 dag), in mg/m^2 ;

E_2^* = gemeten uitloging in fractie 2 (1 dag), in mg/m²;
 ε_{64} de met formule (9) berekende, uitgeloopte hoeveelheid van de desbetreffende component door diffusie over 64 dagen, in mg/m².

Opmerking 9 : Voor een grafische voorstelling van deze vorm van uitloging: zie annex D figuur D.4.

8.6 BEPALING VAN DE BOVENGRENS VOOR UITLOGING VAN COMPONENTEN WAARVOOR GEEN DIFFUSIE KAN WORDEN VASTGESTELD

Indien de materiaalmatrix niet oplost, kan voor bepaalde componenten waarvoor bij de trajectanalyse geen diffusie kan worden vastgesteld, toch een schatting van de lange termijn uitloging worden gemaakt door toepassing van de vergelijkingen voor diffusie-bepaalde uitloging. De berekening van de bovengrens voor uitloging van een component per oppervlakte-eenheid moet alleen dan worden uitgevoerd, wanneer de desbetreffende component volgens 8.3.4 niet-diffusiebepaald uitloopt en de materiaalmatrix volgens 8.3.3 niet oplost.

De genoemde voorwaarden en bijhorende berekeningen moeten in de hierna aangegeven volgorde worden nagegaan, respectievelijk uitgevoerd.

8.6.1 DE CONCENTRATIEFACTOR CF_{1-8} IS KLEINER DAN 1,5

Indien de concentratiefactor CF_{1-8} kleiner is dan 1,5 wordt de bovengrens van de cumulatieve emissie over 64 dagen berekend met de formule:

$$\varepsilon_{64} = \varepsilon_{1-8}^* \quad (12)$$

waarin ε_{1-8}^* wordt berekend volgens 8.1 en 8.2.1, waarbij in 8.1, formule (3) voor c_i wordt gelijkgesteld aan de bepalingsgrens.

De bovengrens voor de uitloging over een periode T vanaf het begin van de uitloging wordt dan berekend met de formule:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_{1-8}^* \times \sqrt{(T/64)} \quad (13)$$

waarin:

ε_T bovengrens van de uitloging van een component over een periode T, in mg/m²
 T duur van de periode, in dagen

8.6.2 AFSPOELING GEVOLGD DOOR LAGE CONCENTRATIES IN VOLGENDE FRACTIES

Indien bij de trajectanalyse volgens 8.3.4 blijkt dat afspoeling is opgetreden, gevolgd door lage concentraties in volgende fracties, wordt de bovengrens voor de uitloging over een periode T vanaf het begin van de uitloging berekend met de formule:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_{1-2}^* + \varepsilon_{3-8}^* \times \frac{\sqrt{T} - \sqrt{1}}{\sqrt{64} - \sqrt{1}} \quad (14)$$

waarin:

ε_T bovengrens van de uitloging van een component over een periode T, in mg/m²
 ε_{1-2}^* gemeten cumulatieve uitloging over deeltraject 1-2, in mg/m²

ε_{3-8}^* gemeten cumulatieve uitloging over deeltraject 3-8 (boven grens, zie 8.1), in mg/m²
 T duur van de periode, in dagen

Opmerking 10 : Formule (14) voor de afspoeling geldt indien in het traject 1-4 zowel de richtingscoëfficiënt kleiner is dan 0,35 en bovendien de concentraties goed meetbaar zijn, terwijl in het traject 5-8 de concentraties niet goed meetbaar zijn. Extrapolatie van de gemeten uitloging volgens een diffusie bepaalde uitloging zal een overschatting geven van de werkelijke uitloging. Het is echter niet correct om de initiële afspoeling te extrapoleren met de formule voor diffusie bepaalde uitloging; in plaats daarvan zou de afspoeling moeten worden opgeteld bij de diffusie bepaalde uitloging.

8.6.3 SCHIJNBARE UITPUTTING/VERSCHILLENDE CHEMISCHE VORMEN

Indien bij de trajectanalyse volgens 8.3.4 voor een component blijkt dat voor tenminste twee van de trajecten 3-6 en/of 4-7 en/of 5-8 de richtingscoëfficiënt kleiner is dan 0,35 en de concentratiefactor groter is dan 1,5, dan is er sprake van schijnbare uitputting van deze component.

Er is ook sprake van schijnbare uitputting indien, na een initiële afspoeling, goed meetbare concentraties in de volgende fracties worden gevonden (in tegenstelling tot de situatie beschreven in 8.6.1). Extrapolatie van de cumulatief gemeten uitloging zal een overschatting geven van de werkelijke uitloging. Het is echter niet correct om de initiële afspoeling mee te extrapoleren met de formule voor diffusie bepaalde uitloging.

Opmerking 11 : De inerte componenten kenmerken zich door de laagste pD_e-waarden in de betreffende matrix, terwijl de overige componenten altijd een hogere pD_e hebben. Dat betekent dat bij inerte componenten uitputting altijd eerder gaat optreden dan bij andere componenten. Het optreden van een $r_c < 0,35$ in een dergelijk geval kan derhalve alleen worden verklaard uit het feit dat chemische omstandigheden veranderen, waardoor er een sprong optreedt naar, bijvoorbeeld, een ander diffusieniveau of dat een mobielere chemische vorm uitgeput raakt, terwijl een andere uitloogbare vorm van de betreffende component in de matrix (beter) gebonden blijft.

De bovengrens voor de uitloging over een periode T vanaf het begin van de uitloging wordt dan berekend met de formule:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_{1-2}^* + \varepsilon_{3-8}^* \times \frac{\sqrt{T} - \sqrt{1}}{\sqrt{64} - \sqrt{1}} \quad (15)$$

waarin:

ε_T bovengrens van de uitloging van een component over een periode T, in mg/m²
 ε_{1-2}^* gemeten cumulatieve uitloging over deeltraject 1-2, in mg/m²
 ε_{3-8}^* gemeten cumulatieve uitloging over deeltraject 3-8 (boven grens, zie 8.1), in mg/m²
 T duur van de periode, in dagen

8.6.4 OPLOSSEN

Indien de richtingscoëfficiënt voor de betreffende component voor het totaaltraject (2-7) groter is dan 0,65 (volgens 8.3.4, stap 1), wordt de uitloging over 64 dagen bepaald volgens:

$$\varepsilon_{64} = \varepsilon_{1-8}^* \quad (16)$$

ε_{1-8}^* wordt bepaald volgens 8.1 en 8.2.1, waarbij in 8.1, formule (3) voor c_i wordt gelijkgesteld aan de bepalingsgrens indien de concentratie van een component in een fractie lager is dan de bepalingsgrens (= bovengrens van ε_n^*).

De bovengrens voor de uitloging over een periode T vanaf het begin van de uitloging is dan:

$$\varepsilon_T = 2 \times \varepsilon_{1-8}^* \times \sqrt{(T/64)} \quad (17)$$

waarin:

ε_T	bovengrens van de uitloging van een component over een periode T, in mg/m ²
ε_{1-8}^*	<u>gemeten</u> cumulatieve uitloging over de totale duur van de proef, in mg/m ²
T	duur van de periode, in dagen

Indien de richtingscoëfficiënt groter is dan 0,65, is sprake van oplossen van de component. Dit lijkt strijdig met de vaststelling dat het proefstuk diffusiebepaald uitlooft. Dit hoeft echter niet in alle gevallen zo te zijn. Wel kan geconcludeerd worden dat, gelet op het uitlooggedrag van de materiaalmatrix, het oplossen van de desbetreffende component geen permanent karakter hebben.

Het is slechts mogelijk dat sprake is van het oplossen uit alleen de buitenlaag van het proefstuk. Ook kan de richtingscoëfficiënt > 0,5, zijn indien bij lage concentraties de spreiding en chemische invloed van andere componenten relatief groot is. In de formule voor de extrapolatie is een factor 2 opgenomen. Enerzijds is hierin verrekend dat het oplosgedrag in het beginstadium tot een hogere emissie over een langere termijn leidt dan diffusiebepaald gedrag; anderzijds is deze verhoging beperkt, aangezien het proefstuk zelf niet oplost.

8.6.5 GROTE SPREIDING IN GEMETEN CONCENTRATIES

Indien de gemeten concentraties een zodanige spreiding vertonen ($sd_{rc} > 0,5$), is geen bepaling van de richtingscoëfficiënt mogelijk volgens 8.3.2, stap 2. In dat geval wordt de uitloging over 64 dagen berekend met de formule:

$$\varepsilon_{64} = \varepsilon_{1-8}^* \quad (18)$$

waarin ε_{1-8}^* wordt berekend volgens 8.1 en 8.2.1, waarbij in 8.1, formule (3) voor c_i wordt gelijkgesteld aan de bepalingsgrens indien de concentratie van een component in een fractie lager is dan de bepalingsgrens (= bovengrens van ε_n^*).

De bovengrens voor de uitloging over een periode T vanaf het begin van de uitloging is dan:

$$\varepsilon_T = 5 \times \varepsilon_{1-8}^* \times \sqrt{(T/64)} \quad (19)$$

waarin:

ε_T	bovengrens van de uitloging van een component over een periode T, in mg/m ²
ε_{1-8}^*	<u>gemeten</u> cumulatieve uitloging over de totale duur van de proef, in mg/m ²
T	duur van de periode, in dagen

Tijdens het validatieonderzoek is nagegaan hoe groot de afwijking in de waarde van pD_e kan zijn wanneer $sd_{rc} > 0,5$. In dat geval kan de richtingscoëfficiënt rc oplopen tot 1,5, zodat de waarde van pD_e een gehele eenheid $\log (m^2/s)$ lager wordt vastgesteld. Dit komt overeen met een 10 maal zo hoge diffusiecoëfficiënt, hetgeen een ruim 3 maal zo hoge uitloging betekent. Omdat binnen de meetperiode van de diffusieproef de waarde van pD_e soms nog verder afneemt door veranderingen in de chemische omstandigheden (bijvoorbeeld bij uitloging van lood uit een reducerend materiaal), is in de formule voor ε_T een factor 5 gehanteerd als de te beschouwen bovengrens.

8.6.6 OVERZICHT VAN SITUATIES WAARIN EEN BOVENGRENS VAN DE UITLOGING KAN WORDEN BEREKEND

In Tabel 5 wordt een overzicht gegeven van de te gebruiken formules voor de berekening van de bovengrens voor uitloging indien geen sprake is van diffusie, en indien de materiaalmatrix niet oplost.

Tabel 5: berekening van de bovengrens van de uitloging van een component in bijzondere gevallen

Omschrijving	Criteria ^a	Formule voor de berekening van ε_T ^a
Gemeten, gemiddelde concentratie in alle fracties te laag	$CF_{1-8} < 1,5$	$\varepsilon_T = \varepsilon_{1-8}^* \times \sqrt{(T/64)}$
Afspoeling in eerste twee deeltrajecten, daarna gemeten concentraties te laag	$CF \geq 1,5$ en $rc < 0,35$ voor traject 1-4, en $CF_{3-8} < 1,5$ voor traject 3-8	$\varepsilon_T = \varepsilon_{1-2}^* + \varepsilon_{3-8}^* \times \frac{\sqrt{T} - \sqrt{1}}{\sqrt{64} - \sqrt{1}}$
Schijnbare uitputting of verschillende chemische vormen	$rc < 0,35$ en $CF \geq 1,5$ voor tenminste 2 van de trajecten 3-6 en/of 4-7 en/of 5-8	$\varepsilon_T = \varepsilon_{1-2}^* + \varepsilon_{3-8}^* \times \frac{\sqrt{T} - \sqrt{1}}{\sqrt{64} - \sqrt{1}}$
Oplossen over het traject 2-7	$rc > 0,65$ voor traject 2.7	$\varepsilon_T = 2 \times \varepsilon_{1-8}^* \times \sqrt{(T/64)}$
Grote spreiding in alle deeltrajecten	$sd_{rc} > 0,5$ voor deeltraject 3-6, 4-7, 5-8	$\varepsilon_T = 5 \times \varepsilon_{1-8}^* \times \sqrt{(T/64)}$
^a De grootheden hebben volgende betekenis: CF_{a-b} concentratiefactor in deeltraject a-b rc richtingscoëfficiënt van het desbetreffende traject sd_{rc} standaardafwijking van de richtingscoëfficiënt van het desbetreffende traject ε_T bovengrens van de uitloging van een component over een periode T, in mg/m ² ε_{a-b}^* <u>gemeten</u> cumulatieve uitloging over de desbetreffende deeltrajecten a-b, in mg/m ² T duur van de periode, in dagen		

9 KWALITEITSCONTROLE

- Waterkwaliteit conform de gestelde eisen in §5.
- Temperatuur van het laboratorium conform de gestelde eis in §7.4.
- 1x/2 maanden (als er proeven lopen) wordt een procedure blanco volgens 7.6 uitgevoerd.
- 1 à 3x/jaar (frequentie afstemmen op aantal uitgevoerde proeven) wordt een reëel controlemonster uitloging opgestart. **Hierbij worden minimaal 2 relevante parameters gemeten waarvan minstens 1 hoofdelement.**

10 VERSLAG

Het verslag moet ten minste de volgende gegevens bevatten:

- verwijzing naar de referenties in het CMA, indien de diffusie- en beschikbaarheidsproef niet volledig conform werden uitgevoerd, moeten alle afwijkingen gemotiveerd worden zoniet mag niet naar de referenties verwezen worden;
- dimensies en geometrisch oppervlak, de volumieke massa (in kg droge stof/m³) van het proefstuk;

- eventueel andere relevante informatie van het proefstuk en/of relevante staalvoorbehandeling (boren, snijden, zagen, ...). Indien het proefstuk specifiek voor deze proef werd gevormd door verharding van een mengsel van diverse grondstoffen en bindmiddelen, dient de aanmaakdatum en testdatum vermeld te worden (het proefstuk mag slechts na 28 dagen verharding onderzocht worden);
- de pH en geleidbaarheid van het eluaat, per fractie;
- de toetsing aan 3 criteria inzake oplosgedrag van de materiaalmatrix (cfr punten 7.5 en 8.3.3)
- de onderzochte componenten (inclusief inerte componenten) en hun bepalingsgrenzen;
- de gemeten concentraties, de gemeten cumulatieve uitloging over 64 dagen (ϵ_{64}^*) en de berekende cumulatieve uitloging over 64 dagen (ϵ_{64}) in mg/m^2 per component;
- bepaling van het opgetreden uitloogmechanisme via de richtingscoëfficiënten met bijhorende standaardafwijking van totaal- en deeltrajecten in de uitloging-tijd-grafiek (logaritme van de rekenkundige cumulatieve uitloging vs. logaritme van de tijd) voor elk van de onderzochte componenten;
- het start-en eindpunt van het uitloogmechanisme-bepalende traject, indien de desbetreffende component diffusiebepaald uitloogt;
- het resultaat van het onderzoek naar het plaatsvinden van het al dan niet oplossen van het proefstuk;
- de eventueel opgetreden oppervlakte-afspoeling van de onderzochte componenten, in mg/m^2 ;
- de eventueel berekende bovengrens voor uitloging over een periode van 64 dagen en 100 jaar (36500 dagen, voor metalen) en/of 1 jaar (365 dagen, voor anionen) in bijzondere gevallen van uitloging van één of meer componenten, in mg/m^2 ;
- berekening van de gemiddelde effectieve diffusiecoëfficiënt in m^2/s van componenten met een diffusiebepaalde uitloging;
- de voor uitloging maximale beschikbaarheid van de onderzochte componenten, zoals bepaald volgens CMA/2/II/A.9.3 (inclusief inerte componenten);
- berekening van de immissie over 100 jaar, in mg/m^2 bodem/100 jaar. Voor anionen wordt de immissie berekend over een termijn van 1 jaar.

11 REFERENTIES

NEN 7375 (2004) Uitloogkarakteristieken - Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit vormgegeven en monolitische materialen met een diffusieproef - Vaste grond- en steenachtige materialen

BIJLAGE A**TOELICHTING OP DE VOORGESCHREVEN PROEFSTUKKEN EN DE BEPALING VAN HET GEOMETRISCH OPPERVLAK****A.1 Toelichting proefstukken**

Het verdient aanbeveling ten minste drie proefstukken beschikbaar te hebben, waarvan er twee voldoen aan de afmetingseisen, omdat soms aanvullend onderzoek nodig kan blijken. Het derde proefstuk is nodig voor het uitvoeren van de beschikbaarheidproef en wordt daartoe eerst fijngemalen.

In het algemeen zal de diffusie worden bepaald op basis van de uitloging vanuit het gehele proefstuk. Dit kan een exemplaar van een origineel bouwelement zijn (bijvoorbeeld een baksteen) of een proefstuk, dat uit het te onderzoeken materiaal in een speciale mal wordt gevormd (bijvoorbeeld een Marshall-tablet van asfaltbeton).

Om praktische problemen bij de uitvoering van de proef te voorkomen, wordt aanbevolen voor de grootste afmeting van het proefstuk een bovengrens van 300 mm aan te houden.

Om te voorkomen dat tijdens de diffusieproef de uitloging afneemt vanwege uitputting van een component, is de afmeting van het proefstuk bij 2 van de 3 dimensies groter dan 40 mm. Voor componenten met een grote mobiliteit kan tijdens de proef soms toch nog uitputting optreden indien de kleinste afmeting in de buurt van de ondergrens van 40 mm ligt. Uitputting van mobiele componenten kan dan worden voorkomen door een iets groter proefstuk te nemen.

Bepaalde bouwmaterialen worden standaard geproduceerd met een dikte van minder dan 40 mm, zoals leisteen dakbedekking, grofkeramische dakpannen, dunne tegels, holle bouwstenen of grastegels.

De vereiste sterkte van deze producten leidt in het algemeen impliciet tot materialen met een zodanig hoge pD_e waarde dat tijdens de diffusieproef geen uitputtingsverschijnselen optreden. Voor een optimaal resultaat bij de diffusieproef moeten dergelijke dunne proefstukken aan één zijde worden afgedekt.

Voor het gedeeltelijk afdekken van een proefstuk met een afsluitende laag moet materiaal worden gebruikt dat geen storende invloed heeft op het diffusieproces door te onderzoeken componenten af te geven, te absorberen of (vertraagd) door te laten. Gebleken is dat acrylaathars een geschikt afsluitend materiaal is voor uitloogonderzoek van anorganische componenten met de diffusieproef. De bruikbaarheid van andere afsluitende materialen wordt nog onderzocht.

Het proefstuk kan op laboratoriumschaal zijn bereid onder omstandigheden die met de praktijk overeenstemmen. De voorkeur wordt echter gegeven aan het product zoals het in de praktijk wordt gemaakt. Het proefstuk kan ook een gedeelte van het vervaardigde product zijn, tenzij door oppervlaktebewerking significante verschillen in de oppervlaktestructuur, respectievelijk het slijpoppervlak zijn ontstaan. Dit laatste kan worden ondervangen door de betreffende oppervlakken af te dekken, zodat tijdens de proef geen afspoeling of diffusie vanuit die oppervlakken optreedt.

Indien een product na productie een bepaalde periode moet verharden, voordat de voor de praktijk gewenste sterkte wordt bereikt, bestaat de mogelijkheid dat ook het uitloggedrag van het proefstuk gedurende de uithardingsperiode kan veranderen. Bouwstoffen die worden gevormd

door verharding van een mengsel van diverse stoffen en bindmiddelen, worden in het uitloogonderzoek slechts na 28 dagen verharding onderzocht.

Soms worden proefstukken gezaagd of geboord uit een groter geheel, bijvoorbeeld een boorkern uit een wegdek. De zijden die zijn gevormd door het zagen of boren kunnen een andere mate van uitloging vertonen dan de niet bewerkte oppervlakken. De bewerkte oppervlakken moeten worden afgedekt volgens de procedure van A.2.2. Bij een aantal materialen is gebleken dat de diffusie niet of slechts weinig verschilt van de diffusie van het niet bewerkte deel. In die gevallen kunnen ook de gezaagde of geboorde oppervlakken bij de bepaling van de diffusie worden betrokken.

Indien niet het gehele buitenoppervlak een duidelijk en eenduidig bepaalbaar geometrisch oppervlak heeft, kan de proef veelal op een deel van het buitenoppervlak worden uitgevoerd. Voorbeelden van materialen waarbij een deel van het oppervlak moet worden afgedekt, zijn grove slakken en keien. Vaak kunnen uit een representatief samengesteld monster van dergelijke slakken of keien één of meer proefstukken worden geselecteerd waarvan grote delen een goed meetkundig bepaalbaar geometrisch oppervlak hebben.

Gedeeltelijk afdekken kan ook nodig zijn bij bepaalde producten met een regelmatig en goed geometrisch bepaalbaar oppervlak, bijvoorbeeld dakpannen (allerlei randjes en afrondingen) of grastegels (met gaten). Bij holle bouwmaterialen moeten de gaten worden opgevuld met een afsluitend materiaal.

Soms hebben bouwstenen aan verschillende zijden verschillende eigenschappen, bijvoorbeeld, indien glazuurlagen of verflagen zijn aangebracht. In die gevallen kan het te onderzoeken type materiaaloppervlak worden afgezonderd door de andere oppervlakken af te dekken.

Indien het oppervlak van een proefstuk zodanig onregelmatig is dat niet op een van bovengenoemde wijzen een representatief oppervlak kan worden gevonden met een voldoende groot geometrisch oppervlak om tot een meetbare uitloging te komen, is het betreffende proefstuk niet geschikt voor de diffusieproef.

A.2 Bepaling geometrisch oppervlak

A.2.1 Proefstukken waarvan het gehele geometrisch oppervlak wordt bepaald

Bepaling van het geometrisch oppervlak van een regelmatig proefstuk waarvan het geometrisch oppervlak van het gehele proefstuk eenduidig meetbaar is.

- Deel het oppervlak van het proefstuk in een aantal platte of gebogen vlakken (eenheden), zo dat van elke eenheid het oppervlak geometrisch te berekenen is uit opgemeten kenmerkende grootheden als lengte, breedte, hoogte en straal.
- De onder 1) bedoelde eenheden moeten zo zijn gekozen, dat de gedefinieerde geometrische oppervlakken samenvallen met het betreffende vlak van het proefstuk, waarbij de werkelijke afstand tussen het materiaal en het gedefinieerde vlak van die eenheid bij onregelmatigheden in het oppervlak nergens groter is dan 3 mm.
- Bepaal de lengte van de kenmerkende grootheden met een onnauwkeurigheid van minder dan 1 mm.
- Bereken met de gemeten kenmerkende eenheden het geometrisch oppervlak van elk van de gekozen eenheden. Het geometrisch oppervlak (A), uitgedrukt in m^2 , is de som van de berekende oppervlakken van elk van de eenheden.

A.2.2 Proefstukken waarvan het oppervlak gedeeltelijk wordt afgedekt

Bepaling van het geometrisch oppervlak van een proefstuk waarvan:

- niet het gehele geometrisch oppervlak eenduidig meetbaar is;
- één of meer zijden zijn ontstaan door het zagen of boren van het proefstuk uit een groter element en waarbij die zijden niet bij de uitloging worden betrokken;
- één dimensie kleiner is dan 40 mm.

Dek de delen van het oppervlak:

- waarvan het geometrisch oppervlak niet eenduidig is te bepalen, af met een waterafsluitende laag;
- die ontstaan zijn als zaagvlakken en boorvlakken, af met een waterafsluitende laag;
- van een dun proefstuk (met een dikte van 40 mm of minder), af met een waterafsluitende, zo dat de onafgedekte eenheden van het geometrisch oppervlak nergens een onderlinge afstand hebben van 40 mm of minder, gemeten loodrecht op elk punt van het geometrisch beschreven oppervlak.
- Gebruik voor de afdekking een waterondoorlatend en goed hechtend materiaal (bijvoorbeeld acrylaathars of parafine) dat op het oppervlak van het proefstuk wordt aangebracht. Bepaal het vrijblijvende geometrisch oppervlak nadat het hars is uitgehard.

Deel het niet afgedekte deel van het oppervlak van het proefstuk in een aantal platte of gebogen vlakken (eenheden), zo dat van elke eenheid het oppervlak geometrisch is te berekenen uit opgemeten kenmerkende grootheden als lengte, breedte, hoogte en straal.

De eenheden moeten zo zijn gekozen, dat de gedefinieerde geometrische oppervlakken samenvallen met het betreffende vlak van het proefstuk, waarbij de werkelijke afstand tussen het materiaal en het gedefinieerde vlak van die eenheid bij onregelmatigheden in het oppervlak nergens groter is dan 3 mm.

Bepaal de lengte van de kenmerkende grootheden met een onnauwkeurigheid van minder dan 1 mm.

Bereken hiermee het geometrisch oppervlak van elk van de gekozen eenheden. Het geometrisch oppervlak (A), uitgedrukt in m^2 , is de som van de berekende oppervlakken van elk van de eenheden.

A.2.3 Sterk onregelmatige proefstukken waarbij geen regelmatig zijvlak te identificeren is

Bepaling van het geometrisch oppervlak volgens de papiermethode:

- Dek elk vlak gedeelte van het proefstuk zo strak mogelijk af met een stuk papier. Gebruik daarvoor een papersoort die geen duidelijk absorberende eigenschappen vertoont (bijvoorbeeld gangbaar printer/kopieerpapier);
- Vouw langs de randen van elk vlak van het proefstuk het papier om en scheur of knip het papier zo nauwkeurig mogelijk af langs de vouwen. Verwijder ook eventuele, buiten het vlak uitstekende delen papier;
- Bepaal de totale massa van de stukken papier;
- Bepaal de massa van een vel papier met bekend oppervlak en vergelijkbare eigenschappen als het toegepaste papier;
- Bereken het oppervlak van het proefstuk uit de massaverhouding van de stukken papier ten opzichte van het papier met gekend oppervlak;

- Om meetfouten te minimaliseren moet de bepaling in tweevoud worden uitgevoerd. Herhaal daarom de vorige stappen en bepaal het gemiddelde van de uitgevoerde metingen. Het resultaat is het geometrisch oppervlak volgens de papiermethode. Bij metingen op meerdere proefstukken/elementen uit één partij is een enkelvoudige bepaling van het geometrisch oppervlak volgens de papiermethode voldoende.

BIJLAGE B**BEPALING EN BEOORDELING VAN DE EFFECTIEVE DIFFUSIECOËFFICIËNT, DE
BEPALING VAN DE UITGELOOGDE HOEVEELHEID PER MASSA-EENHEID, EN
BEPALING VAN DE IMMISSIEWAARDE****B.1 Bepaling van de effectieve diffusiecoëfficiënt van een component**

De effectieve diffusiecoëfficiënt van een component kan alleen dan berekend worden, wanneer voor de desbetreffende component voor de materiaalmatrix bij de procedure volgens 8.3.3, dan wel bij de trajectanalyse volgens 8.3.2, diffusiebepaalde uitloging is vastgesteld, en wanneer van dit materiaal de voor uitloging beschikbare hoeveelheid bekend is (zie CMA/2/II/A.9.3). Daarbij moet de navolgende procedure gevolgd worden:

Bereken de gemiddelde effectieve diffusiecoëfficiënt D_e van een component met de formule:

$$D_e = \left(\frac{\varepsilon_{64}}{2653 \times \rho \times U_{bes}} \right)^2 \times f \quad (B.1)$$

waarin:

D_e = gemiddelde, effectieve diffusiecoëfficiënt voor een bepaalde component (in m^2/s)

ε_{64} = rekenkundige cumulatieve uitloging van die component over 64 dagen, zoals bepaald met formule (9) (in mg/m^2)

ρ = volumieke massa van het proefstuk, in kg droge stof per m^3

U_{bes} = volgens CMA/2/II/A.9.3 bepaalde voor uitloging beschikbare hoeveelheid, in mg/kg d.s.

f = factor gelijk aan 1 s^{-1}

Druk de gemiddelde waarde van de effectieve diffusiecoëfficiënt uit in de vorm van een negatieve logaritme:

$$pD_e = -\log D_e \quad (B.2)$$

B.2 Beoordeling van een diffusiecoëfficiënt

De waarde van pD_e geeft aan in welk tempo de uitloging plaatsvindt. De minimale waarde van pD_e (maximale snelheid van uitloging) voor de component als natrium is gelijk aan 8,88 (vrije mobiliteit van natrium in water).

Hoe hoger de pD_e -waarde, des te geringer is de snelheid van uitloging van de betreffende component bij een gelijkblijvende beschikbaarheid U_{bes} (deze bepaalt de concentratiegradiënt die de drijvende kracht is voor diffusie):

- $pD_e > 12,5$ component met lage mobiliteit
- $11,5 < pD_e < 12,5$ component met gemiddelde mobiliteit
- $pD_e < 11,0$ component met hoge mobiliteit

Een pD_e -waarde kleiner dan 9,5 heeft geen fysische betekenis omdat het te onderzoeken materiaal dan geen interne porositeit (tortuositeit) meer bezit. Indien bij de berekening toch een dergelijke lage waarde wordt gevonden, is het raadzaam de gemeten beschikbaarheid te verifiëren.

Vergelijking van de mobiliteit van een component in een vormgegeven of monolitische materiaal met vrije mobiliteit van natrium in water

De tortuositeit is een maat voor de fysische retardatie en zegt iets over de weglengte, die een diffunderend ion in een poreuze matrix moet afleggen. Het is een materiaaleigenschap en is dus niet ion-afhankelijk. Voor de berekening van de tortuositeit moet een component worden gekozen die geen chemische interactie vertoont met de matrix. Die component zal in de betreffende matrix de laagste pD_e -waarde vertonen. In de meeste gevallen is natrium een geschikte keuze.

De tortuositeit van een vormgegeven of monolithisch materiaal kan worden berekend met de formule:

$$T = \frac{D_{Na}}{D_{e,Na}} \quad (B.3)$$

waarin:

T = de tortuositeit van het materiaal

D_{Na} = diffusiecoëfficiënt van natrium in water ($10^{-8,88}$), in m^2/s

$D_{e,Na}$ = effectieve diffusiecoëfficiënt van natrium in het materiaal, in m^2/s

De retentiefactor is een maat voor chemische retentie van een component in een vormgegeven of monolithisch materiaal. Voor een component die geen interactie vertoont met de materiaalmatrix is deze gelijk aan 1.

De retentiefactor (R) voor de betreffende component kan worden berekend met de formule:

$$R = \frac{D}{D_e \cdot T} \quad (B.4)$$

waarin:

R = retentiefactor

D = diffusiecoëfficiënt voor de component in water, in m^2/s

D_e = effectieve diffusiecoëfficiënt voor de component in het materiaal, in m^2/s ;

T = tortuositeit van het materiaal.

B.3 Bepaling van de uitgeloopte hoeveelheid per massa-eenheid

De per massa-eenheid uitgeloopte hoeveelheid van een component tot en met tijdstip t , kan worden berekend met de formule:

$$U_{dif,t} = \frac{2 \times A \times \rho \times U_{bes} \times \sqrt{\frac{D_e \times t}{\pi}}}{m} \quad (B.5)$$

waarin:

- $U_{dif,t}$ = in de diffusieproef uitgeloopte hoeveelheid van een component tot en met tijdstip t , in mg per kg droge stof
 U_{bes} = voor uitloging beschikbare hoeveelheid van die component, in mg per kg droge stof (beschikbaarheidsproef)
 D_e = effectieve diffusiecoëfficiënt van die component, in m^2/s
 T = tijdsduur van de uitloging, in s;
 A = oppervlak van het proefstuk, in m^2
 ρ = volumieke massa van het proefstuk, in kg droge stof per m^3
 m = massa van het proefstuk, in kg d.s.

Uit de uitgeloopte hoeveelheden van een bepaalde component, zoals berekend in formule (B.5) en de volgens de beschikbaarheidsproef beschikbare gehalten van die component in het proefstuk, kan worden nagegaan in hoeverre sprake is van uitputting. Daarvoor moet de relatieve uitloging in de diffusieproef worden berekend met de formule:

$$UP_{dif,t} = \frac{U_{dif,t}}{U_{bes}} \times 100\% \quad (B.6)$$

waarin:

- $UP_{dif,t}$ = percentage van een uitgeloopte component in tijdperiode t van de diffusieproef opzichte van het beschikbare gehalte in het proefstuk
 $U_{dif,t}$ = uitgeloopte hoeveelheid van die component in tijdperiode t van de diffusieproef, in mg per kg droge stof
 U_{bes} = voor uitloging beschikbare hoeveelheid van die component, in mg per kg droge stof (beschikbaarheidsproef);

B.4 Berekening van de immissiewaarde uit emissiewaarden voor metalen bepaald aan de hand van een diffusieproef voor vormgegeven bouwstoffen

Voor de metalen waarvoor met de diffusieproef en de beschikbaarheidsproef, methode CMA 2/II/A.9.2 en 2/II/A.9.3, een diffusiegecontroleerd uitlooggedrag wordt vastgesteld (zie onderdeel 8.3. en 8.4.), wordt de immissie als gevolg van uitloging uit het vormgegeven bouw materiaal als volgt berekend :

$$I_{vb} = E_{64d} \cdot F_{temp} \cdot F_v \quad (B.7)$$

waarin :

- I_{vb} = berekende immissie als gevolg van het gebruik van een vormgegeven bouwstof, in mg/m^2 bodem/100 jaar;
 E_{64d} = berekende uitloging over 64 dagen, in mg/m^2 bouwstof, bepaald volgens de methode CMA 2/II/A.9.2;
 F_{temp} = factor voor het verschil in temperatuur bij bepaling van de uitloging van een bouwstof in het laboratorium en bij het gebruik van die bouwstof, die 0,7 bedraagt;
 F_v = factor voor de extrapolatie van de uitloging van de bouwstof bij de laboratoriumproef (64 dagen) naar de uitloging over 100 jaar.

De factor F_v wordt bepaald met de formule :

$$F_v = \frac{2,5 \cdot 10^{-4} \cdot d}{\sqrt{D_e}} \quad (B.8)$$

waarin:

- d = dikte van het bouw materiaal, gemeten loodrecht op het oppervlak van het materiaal dat door regen-, oppervlakte- of grondwater kan worden bevochtigd, uitgedrukt in m en afgerond op 2 decimalen na de komma en bedraagt minimaal 0,10 m;
 D_e = effectieve diffusiecoëfficiënt van een metaal, in m^2/s , bepaald volgens methode CMA2/II/A.9.2, onderdeel 8.4.

De factor F_v wordt niet hoger vastgesteld dan:

$$F_v = 15 \cdot \sqrt{f_{bev}} \quad (B.9)$$

f_{bev} = factor voor de bevochtigingsperiode bedraagt 0,1 voor de toepassingen waarbij enkel neerslagwater aanleiding geeft voor de uitloging en in alle andere gevallen 1.

B.5 Berekening van de immissiewaarde uit emissiewaarden voor anionen bepaald aan de hand van een diffusieproef voor vormgegeven bouwstoffen

Voor de anionen waarvoor met de diffusieproef en de beschikbaarheidsproef, methode CMA 2/II/A.9.2 en 2/II/A.9.3, een diffusiegecontroleerd uitlooggedrag wordt vastgesteld (zie onderdeel 8.3. en 8.4.), wordt de immissie als gevolg van uitloging uit het vormgegeven bouw materiaal als volgt berekend :

$$I_{vb} = E_{64d} \cdot F_{temp} \cdot F_v \quad (B.10)$$

waarin :

- I_{vb} = berekende immissie als gevolg van het gebruik van een vormgegeven bouwstof, in mg/m^2 bodem/1 jaar;
 E_{64d} = berekende uitloging over 64 dagen, in mg/m^2 bouwstof, bepaald volgens de methode CMA 2/II/A.9.2;
 F_{temp} = factor voor het verschil in temperatuur bij bepaling van de uitloging van een bouwstof in het laboratorium en bij het gebruik van die bouwstof, die 0,7 bedraagt;
 F_v = factor voor de extrapolatie van de uitloging van de bouwstof bij de laboratoriumproef (64 dagen) naar de uitloging over 1 jaar.

De factor F_v is gelijk aan:

$$F_v = 2,4 \sqrt{f_{bev}} \quad (B.11)$$

f_{bev} = factor voor de bevochtigingsperiode bedraagt 0,1 voor de toepassingen waarbij enkel neerslagwater aanleiding geeft voor de uitloging en in alle andere gevallen 1.

B.6 Bepaling van de immissie over een periode van 100 jaar voor metalen die geen diffusiegecontroleerd uitlooggedrag vertonen

Voor anorganische parameters (m.u.v. anionen) waarvoor met de diffusieproef en de beschikbaarheidsproef, methode CMA 2/II/A.9.2 en 2/II/A.9.3, geen diffusiegecontroleerd uitlooggedrag wordt vastgesteld (zie onderdeel 8.3. en 8.4.), wordt de immissie berekend met de volgende formule:

$$I_{vb} = \varepsilon_T \cdot F_{temp} \cdot \frac{15}{24} \cdot \sqrt{f_{bev}} \quad (B.12)$$

waarbij:

- I_{vb} : berekende immissie als gevolg van het gebruik van een vormgegeven bouwstof in mg/m^2 bodem;
 ε_T : bovengrens van de uitloging van een component over een periode van 100 jaar (36500 dagen), in mg/m^2 , bepaald volgens CMA 2/II/A.9.2 onderdeel 8.6. bedoeld om in bijzondere gevallen de uitloging te kunnen bepalen, respectievelijk volgens CMA 2/II/A.9.2, bijlage C;
 F_{temp} : factor voor het verschil in temperatuur bij bepaling van de uitloging van een bouwstof in het laboratorium en bij het gebruik van die bouwstof, die 0,7 bedraagt;
 f_{bev} : factor voor de bevochtigingsperiode bedraagt 0,1 voor de toepassingen waarbij enkel neerslagwater aanleiding geeft voor de uitloging en in alle andere gevallen 1 .

B.7 Bepaling van de immissie over een periode van 1 jaar voor anionen die geen diffusiegecontroleerd uitlooggedrag vertonen

Voor anionen waarvoor met de diffusieproef en de beschikbaarheidsproef, methode CMA 2/II/A.9.2 en 2/II/A.9.3, geen diffusiegecontroleerd uitlooggedrag wordt vastgesteld (zie onderdeel 8.3. en 8.4.), wordt de immissie berekend met de volgende formule:

$$I_{vb} = \varepsilon_T \cdot F_{temp} \cdot \frac{2,4}{2,4} \cdot \sqrt{f_{bev}} \quad (B.13)$$

waarbij:

- I_{vb} : berekende immissie als gevolg van het gebruik van een vormgegeven bouwstof in mg/m^2 bodem;
 ε_T : bovengrens van de uitloging van een component over een periode van 1 jaar (365 dagen), in mg/m^2 , bepaald volgens CMA 2/II/A.9.2 onderdeel 8.6. bedoeld om in bijzondere gevallen de uitloging te kunnen bepalen, respectievelijk volgens CMA 2/II/A.9.2, bijlage C;
 F_{temp} : factor voor het verschil in temperatuur bij bepaling van de uitloging van een bouwstof in het laboratorium en bij het gebruik van die bouwstof, die 0,7 bedraagt;
 f_{bev} : factor voor de bevochtigingsperiode bedraagt 0,1 voor de toepassingen waarbij enkel neerslagwater aanleiding geeft voor de uitloging en in alle andere gevallen 1 .

BIJLAGE C

(INFORMATIEF)

BEREKENING VAN DE BOVENGRENS VOOR UITLOGING IN BIJZONDERE GEVALLEN**C.1 Algemeen**

Indien een materiaal zich als een poreuze matrix gedraagt, mag worden aangenomen dat alle gelijkmatig in die matrix verdeelde componenten in beginsel diffusiebepaald uitlogen. Het is echter niet altijd mogelijk bij een dergelijk materiaal voor iedere component diffusiebepaald gedrag aan te tonen volgens de procedure van 8.3.4 van deze methode. Dit geldt in het bijzonder voor componenten die een lage beschikbaarheid en/of een hoge pD_e -waarde vertonen. Daarnaast kunnen andere effecten, zoals afspoeling, oplossing van alleen de buitenste laag van het proefstuk, chemische speciatie, e.d., het diffusiemechanisme overheersen of maskeren, waardoor voor bepaalde componenten geen diffusiecoëfficiënt kan worden bepaald.

In sommige gevallen kan op basis van de resultaten van de diffusieproef ook voor de componenten, waarvoor volgens 8.3.4 geen diffusiecoëfficiënt kan worden vastgesteld, toch iets worden gezegd over de te verwachten cumulatieve uitloging. In 8.6 van deze methode worden voor 5 bijzondere gevallen formules gegeven waarmee de bovengrens van de uitloging na, respectievelijk, een periode van 64 dagen en een willekeurige periode $T(> 64 \text{ dagen})$ kan worden ingeschat. De uitloging ε_T na T dagen wordt steeds berekend uit de waarde van ε_{64} via een factor $\sqrt{T/64}$. Mede in verband met de beperking van het toegepaste één-dimensionale diffusiemodel kan het echter voorkomen dat de aldus berekende bovengrens van de uitloging aanzienlijk groter blijkt te zijn dan beschikbaar is in een bepaald te beoordelen object volgens de formule:

$$\varepsilon_b = U_{bes} \times \rho \times d \quad (C.1)$$

waarin:

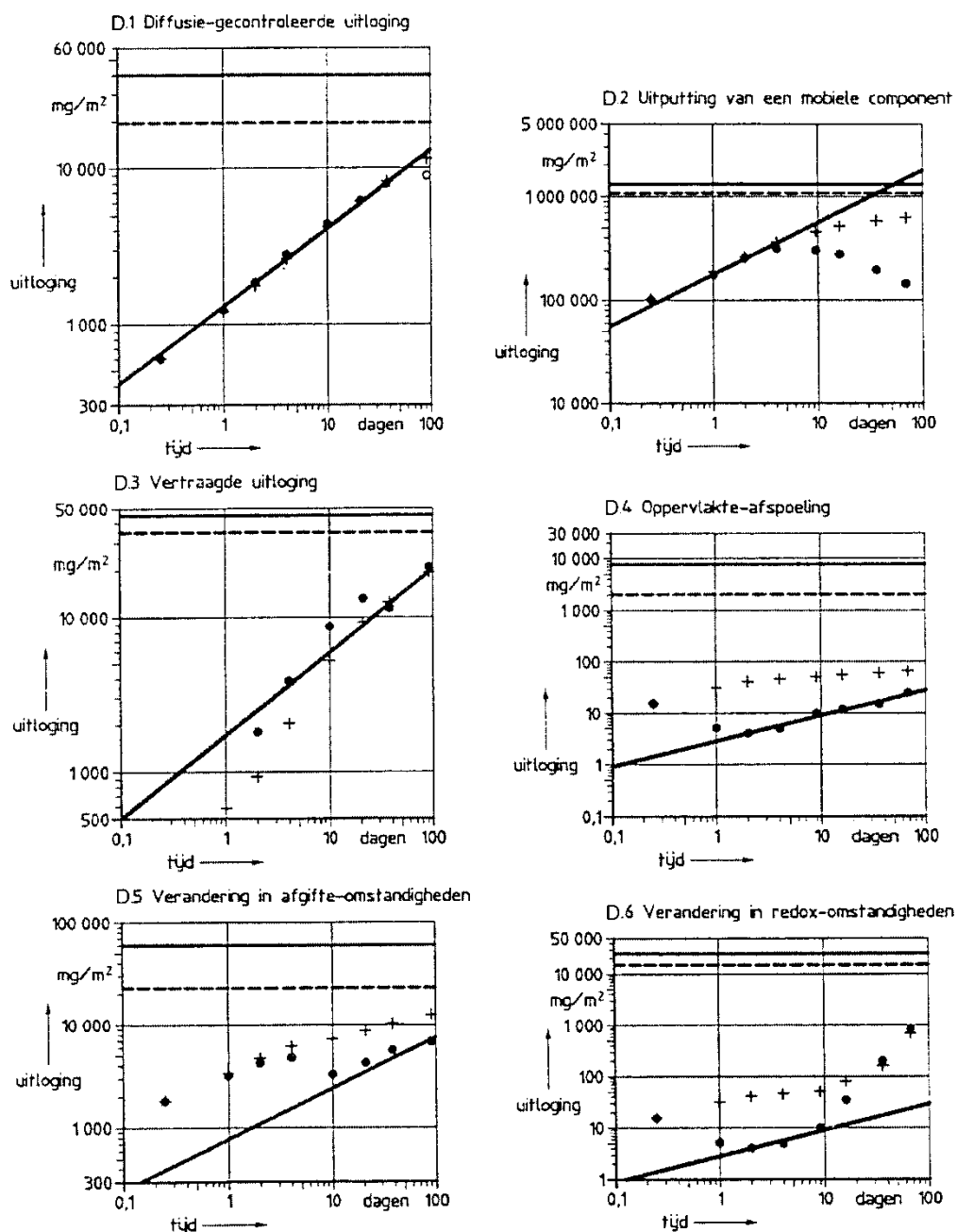
ε_b	berekende cumulatieve uitloging van een component in een te beoordelen object,
in	mg droge stof per m^2
U_{bes}	voor uitloging beschikbare hoeveelheid van die component, in mg/kg droge stof (beschikbaarheidproef)
ρ	volumieke massa van het proefstuk, in kg droge stof per m^3
d	dikte van de te beoordelen bouwstof in de beoogde toepassing

Indien blijkt dat ε_b kleiner is dan ε_T moet de waarde van ε_b als de beste schatting van de bovengrens worden beschouwd.

Indien een nauwkeuriger inzicht in het uitloogniveau nodig is dan een indicatief bepaalde bovengrens, zal de diffusieproef moeten worden uitgevoerd met nauwkeuriger analyseapparatuur, met een langere duur van de proef, met langere perioden tussen de verversingen of met een lagere vloeistof-volume-verhouding. De methode van de diffusieproef voorziet zelf niet in aanwijzingen daarvoor, enerzijds omdat die aanpak in het algemeen niet nodig wordt geacht en anderzijds omdat de situaties dan zo specifiek kunnen zijn, dat een algemeen gesteld voorschrift onvoldoende soelaas zou bieden.

BIJLAGE D (INFORMATIEF)

GRAFISCHE REPRESENTATIE VAN DIFFUSIEBEPAALE UITLOGING IN BIJZONDERE GEVALLEN



Legenda:

- + gemeten cumulatieve uitloging volgens 8.2.1., formule (4)
- rekenkundige cumulatieve uitloging volgens 8.2.2., formule (5)
- rechte lijn door gegevenspunten met $rc = 0,5$
- bovengrens op basis van het vaste-stofgehalte
- - - bovengrens op basis van de beschikbaarheid proef

Maximale beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Apparatuur en materiaal	3
4	Reagentia	4
5	Monsterbehandeling	4
5.1	<i>Monsterneming</i>	4
5.2	<i>Monsterbereiding</i>	4
5.3	<i>Bepaling van het droge stof gehalte (%)</i>	5
5.4	<i>Analyseportie</i>	5
6	Procedure	5
6.1	<i>Eluaatmonsters</i>	5
6.2	<i>Beschikbaarheidproef</i>	6
6.2.1	stap 1	6
6.2.2	stap 2	7
6.3	<i>Analyse</i>	8
6.4	<i>Blanco test</i>	8
7	Berekeningen	9
7.1	<i>Beschikbaarheid</i>	9
7.2	<i>Relatieve beschikbaarheid</i>	9
7.3	<i>Zuurneutraliserend vermogen</i>	10
8	Verslag	10
9	Kwaliteitscontrole	11
10	Referenties	11

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.9.3 van november 2008.

Hier wordt een methode beschreven om de maximale beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten uit vaste grond- en steenachtige materialen te bepalen (beschikbaarheidproef).

De beschikbaarheidproef heeft als doel aan te geven, welke hoeveelheid van een bepaalde component kan uitlogen, indien een materiaal in aëroob milieu aan extreme omstandigheden wordt blootgesteld (zoals op zeer lange termijn, na desintegratie van het materiaal, na volledige oxidatie en/of bij opheffing van het zuurneutraliserend vermogen).

Deze bepaling levert als resultaat de (cumulatieve) afgifte van componenten (in mg per kg droge stof) die onder extreme omstandigheden kan optreden. De gehalten aan componenten die in het eluaat worden aangetroffen, hebben geen directe relatie met het te verwachten uitloggedrag van het desbetreffende materiaal onder praktijkomstandigheden.

2 PRINCIPE

De beschikbaarheid voor uitloging wordt bepaald door een monster van het fijn gemalen materiaal ($95\% < 125\ \mu\text{m}$) tweemaal achtereenvolgens met water te extraheren bij een verhouding tussen vloeistof en vaste stof (L/S-waarde) van 50 l per kg droge stof, bij een opgelegde pH van respectievelijk 7 en 4, of een lagere pH-waarde indien het materiaal zelf de pH lager instelt.

Op basis van de resultaten van deze beschikbaarheidproef kan worden berekend in welke hoeveelheden de verschillende in een grond-of steenachtig materiaal aanwezige anorganische componenten voor uitloging beschikbaar zijn.

Tevens kan uit de meetgegevens het zuurneutraliserend vermogen van het materiaal worden berekend.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

De hierna genoemde toestellen en hulpmiddelen moeten voor gebruik zijn gecontroleerd op goede werking en afwezigheid van storende elementen die het resultaat van de proef kunnen beïnvloeden.

De onder 3.1, 3.6 en 3.7 genoemde toestellen moeten tevens zijn gekalibreerd.

- 3.1 balans met een meetgebied tot ten minste 100 g, respectievelijk 1000 g en een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 10\ \text{mg}$, respectievelijk $\pm 1\ \text{g}$
- 3.2 bekglas van glas of kunststof met een inhoud van ten minste 1 l
- 3.3 afsluitbare glazen of plastic (bijv. HDPE, PP, PTFE, PET) recipiënten voor het conserveren en bewaren van de eluaten.
Voor anorganische componenten worden flessen van PE geprefereerd, behalve voor stalen waarin Hg wordt geanalyseerd

- 3.4 magnetisch roerstaafje van inert materiaal
- 3.5 magneetroertoestel
- 3.6 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden
- 3.7 buret waarmee de pH automatisch op een constante waarde wordt gehouden (titrator met pH controle)
- 3.8 filtreerapparatuur die geschikt is voor filtratie bij verhoogde (< 0.5 Mpa; 5 bar) of verlaagde druk (werkend tussen 30 kPa en 70 kPa; 300 - 700 mbar), die achtereenvolgens met salpeterzuur (4.2) en (ultra)puur water (4.3) is gespoeld.
- 3.9 niet eerder gebruikte membraanfilters voor de filtreerapparatuur (3.8) met een poriëngrootte van $0,45 \mu\text{m}$
- 3.10 niet eerder gebruikte voorfilters voor de filtreerapparatuur (3.8) met een poriëngrootte van ten hoogste $1,5 \mu\text{m}$
- 3.11 breek en/of maalapparatuur, bijv. mortier of maalmolen
- 3.12 zeefapparatuur met nominale maaswijdte van $125 \mu\text{m}$
- 3.13 monsterverdeler of uitrusting om te kwarteren (facultatief)

4 REAGENTIA

- 4.1 salpeterzuur van analytisch zuivere kwaliteit, met een concentratie $c(\text{HNO}_3) = (1 \pm 0,1) \text{ mol/l}$
- 4.2 salpeterzuur van analytisch zuivere kwaliteit, met een concentratie $c(\text{HNO}_3) = (0,2 \pm 0,1) \text{ mol/l}$
- 4.3 puur of ultrapuur water: gedemineraliseerd water, gedistilleerd water of water met een zelfde zuiverheid ($5 < \text{pH} < 7$), met een geleidbaarheid van ten hoogste $5 \mu\text{S/cm}$.

5 MONSTERBEHANDELING

5.1 MONSTERNEMING

De monsterneming moet gebeuren volgens gebruikelijke monsternemingsprocedures om een representatief laboratoriummonster te bekomen.

Het materiaal dat in het labo toekomt (laboratoriummonster) moet tenminste 100 g droge stof bedragen (bij een korrelgrootte van ca. $< 1 \text{ mm}$). Afhankelijk van de maximum korrelgrootte kan het nodig zijn om de grovere deeltjes te verkleinen om zo te voldoen aan de regels voor monsterneming (zie ook CMA/A.9). Gebruik een monsterverdeler of kwarteer om het materiaal verder op te splitsen.

5.2 MONSTERBEREIDING

Voor de uitvoering van deze methode moet ten minste 95% (massa) van het analysemonster een deeltjesgrootte hebben kleiner dan $125 \mu\text{m}$. Indien het monster waaruit het analysemonster wordt verkregen een voorbehandeling (bijv. verkleinen van de deeltjesgrootte) moet ondergaan, wordt verwezen naar de werkwijzen monstervoorbehandeling zoals beschreven in CMA/5/A.1 t.e.m. A.9. Het materiaal (laboratoriummonster) wordt eerst gezeefd (3.12). Indien het grovere materiaal meer dan 5% (massa) bedraagt, wordt de volledige grovere fractie verkleind (3.11). Niet-breekbaar materiaal (bijv. metallische deeltjes zoals moeren, bouten, schroot) wordt verwijderd en het gewicht en de aard ervan wordt genoteerd. Na eventuele verkleining wordt het verkleinde en het

gezeefde materiaal samengebracht en gehomogeniseerd (met uitzondering van het niet-breekbaar materiaal). Uit dit gehomogeniseerde materiaal wordt het analysemonster genomen.

Indien het voor de beschikbaarheidproef bestemde monster moet worden voorgedroogd voor de bereiding van het analysemonster, mag dit niet bij hogere temperatuur dan 40 °C gebeuren om te voorkomen dat er tijdens het droogproces componenten vervluchtigen of chemische omzettingen plaats hebben die van invloed zijn op het uitlooggedrag.

Ten gevolge van het breken, malen en/of zeven kan contaminatie van het materiaal optreden zodanig dat dit de uitloging van belangrijke componenten beïnvloedt, bijv. Co en W bij brekers/malers uitgerust in wolraamcarbide, of Cr, Ni, Mo en V uit roestvaststalen breek/maaltoestellen.

5.3 BEPALING VAN HET DROGE STOF GEHALTE (%)

Het analysemonster bekomen na 5.2 wordt niet verder gedroogd.

Het droge stofgehalte ds van het analysemonster moet bepaald worden op een separaat deelmonster dat gedroogd is bij $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ volgens CMA 2/II/A.1 (droogrest).

5.4 ANALYSEPORTIE

Voor de uitvoering van de beschikbaarheidproef in enkelvoud is een analyseportie (m_0) nodig van (16 ± 2) g droge stof, waarvan het droge stofgehalte ds bekend is en waarvan minimaal 95 % (m/m) (droge stof) van de deeltjes kleiner is dan 125 μm .

6 PROCEDURE

De beschikbaarheid wordt bepaald door achtereenvolgens:

- de eisen aan de te analyseren eluaatmonsters vast te stellen volgens 6.1;
- de beschikbaarheidproef uit te voeren volgens 6.2;
- het eluaat te analyseren volgens 6.3;
- de berekening uit te voeren volgens hoofdstuk 7.

6.1 ELUAATMONSTERS

Bepaal de hoeveelheid eluaat die nodig is voor de analyse van de uitgeloopte componenten en bepaal de wijze waarop de eluaatmonsters moeten worden bewaard volgens de navolgende procedure:

- ga eerst na hoeveel, voor welke componenten en volgens welke methoden analyses moeten worden uitgevoerd;
- ga na voor welke componenten het eluaat moet worden geconserveerd en op welke wijze;
- bepaal aan de hand van het voorgaande voor elke te analyseren component de minimaal noodzakelijke hoeveelheid eluaat en de wijze waarop de eluaatmonsters moeten worden geconserveerd.

Opmerking: Om veranderingen in het eluaat door fysische, chemische of biologische reacties te voorkomen, moeten eluaatmonsters zo goed mogelijk worden geconserveerd en bewaard. Conservering van metalen in het eluaat gebeurt meestal door aanzuring met salpeterzuur tot pH = 2 (voor tin wordt zoutzuur gebruikt; kwik wordt geconserveerd door toevoeging van salpeterzuur en kaliumdichromaat). Om anionen (bijvoorbeeld chloride, sulfaat, fluoride) te conserveren, mag juist niet worden aangezuurd.

Opmerking: Indien de hoeveelheid eluaat uit de eerste fractie van de kolomproef niet toereikend is voor het analyseren van alle te bepalen componenten volgens de daarbij geselecteerde analysemethoden, dient de beschikbaarheidspreef meervoudig uitgevoerd te worden.

6.2 BESCHIKBAARHEIDSPREEF

De beschikbaarheidspreef wordt in twee stappen uitgevoerd bij een temperatuur van $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

6.2.1 STAP 1

Spoel het bekglas achtereenvolgens voor met salpeterzuur (4.1) en (ultra)puur water (4.3). Weeg dit bekglas tot op 10 mg nauwkeurig. Breng het analysemonster (5.4) over in het bekglas en weeg opnieuw tot op 10 mg nauwkeurig. Het verschil tussen beide is de hoeveelheid vaste stof (m).

Bepaal de droge massa van het analysemonster in het bekglas volgens:

$$m_0 = m \times ds \quad (1)$$

waarin:

m_0 = de massa van het analysemonster in het bekglas, in g droge stof;

m = de door verschilweging bepaalde hoeveelheid analysemonster, in g;

ds = het droge stofgehalte (m/m) van het analysemonster in het bekglas bepaald volgens CMA 2/II/A.1.

Breng het roerstaafje over in het bekglas en voeg een hoeveelheid (ultra)puur water (4.3) toe van $50 \times m_0 \pm 10 \text{ g } (m_w)$. Weeg tot op 1 g nauwkeurig en noteer de totale massa van bekglas, vaste stof, roerstaafje en water (m_{tot}).

Opmerking: De massa m_w correspondeert met een volume V .

Roer het mengsel met behulp van het magneetroertoestel (3.5) en stel de rotatiefrequentie zo in dat al het materiaal in suspensie wordt gebracht, maar voorkom dat door intensief roeren lucht in de vloeistof wordt geslagen, waardoor CO_2 kan worden opgenomen. Lees met behulp van de pH-meter na 1 min de momentane pH van de contactvloeistof af (pH_A), en na 10 min de gestabiliseerde pH (pH_B). Deel het materiaal op basis van de gemeten pH_A en pH_B in volgens het onderstaande schema:

$\text{pH}_A > 10$: basisch reagerend

$\text{pH}_A < 10$ en $\text{pH}_B > 7$: zwak basisch reagerend

$4 < \text{pH}_B < 7$: zwak zuur reagerend

$\text{pH}_B < 4$: zuur reagerend

Blijf roeren.

Voeg, bij een zwak basisch (of neutraal) reagerend materiaal, tenzij bekend is dat het analysemonster meer dan 5% carbonaat bevat, 0,2 M salpeterzuur (4.2) via de titrator (3.7) toe tot een pH-waarde van 7,0 is bereikt.

Voeg, bij een basisch reagerend materiaal en/of als het analysemonster meer dan 5% carbonaat bevat, 1M salpeterzuur (4.1) via de titrator (3.7) toe tot een pH-waarde van 7,0 is bereikt. Dit is de eerste aanloopfase.

Opmerking: Indien de pH na 20 minuten de ingestelde waarde nog niet heeft bereikt, dient handmatig extra zuur gedoseerd te worden totdat de pH binnen bijv. 0,1 pH-eenheid gelijk is aan de ingestelde waarde

Houd na deze aanloopfase de pH gedurende 3 u op $7,0 \pm 0,5$.

Noteer de molariteit (4.1 of 4.2) en de toegevoegde hoeveelheid salpeterzuur (V_1) tot op 1 ml nauwkeurig.

Bij een zwak zuur tot zuur reagerend materiaal, waarbij de pH zich op een lagere waarde dan 7 instelt, wordt geen zuur, maar ook geen base toegevoegd. In dit geval wordt de pH bepaald door het materiaal zelf.

Opmerking: De nauwkeurigheid van de pH-regeling hangt onder meer af van de instellingen van de titrator en van de gebruikte zuurconcentratie. De pH mag in de eerste stap niet meer dan 0,5 pH-eenheid afwijken van de ingestelde van 7.

Opmerking: De maximaal aanvaardbare toename in L/S-waarde door de zuurdosering wordt beschouwd als 10%. Het gebruik van andere (meer geconcentreerde) zuurconcentraties is toegelaten om hieraan tegemoet te komen. De pH-regeling met hogere zuurconcentraties verloopt voor heel wat materialen echter moeilijker.

Opmerking: Het verdient de aanbeveling de pH tijdens de proef te registreren, teneinde de uitvoering van de proef achteraf te kunnen controleren.

Filtreer de suspensie binnen 1 h na beëindiging van de zuurdosering over een $0.45\mu\text{m}$ filter (3.8 en 3.9). Indien de korrelgrootteverdeling van het analysemonster zo is dat het filter kan dichtslaan, moet tevens een voorfilter (3.10) worden toegepast.

Opmerking: Bij vacuümfiltratie zijn de filtratietijden doorgaans veel langer, ten gevolge van de lagere drijvende kracht (drukverschil over het materiaal) en mede ten gevolge van het kleinere filteroppervlak bij vacuümfiltratie (vaak 5 cm) t.o.v. drukfiltratie (> 10 cm). De uitloging kan heid door beïnvloed worden. Drukfiltratie verdient daarom de voorkeur boven vacuümfiltratie bij materialen met veel fijne deeltjes en/of een hoog gehalte organisch stof.

Opmerking: Filtreren kan worden versneld door de grotere deeltjes in de suspensie eerst ca. 15 min te laten bezinken. Vervolgens wordt gedecanteerd over het membraanfilter, waarna tenslotte de resterende suspensie wordt overgegoten.

Bewaar het gefiltreerde eluaat in een afsluitbare fles.

6.2.2 STAP 2

Breng het residu, inclusief het membraanfilter en het roerstaafje, terug in het bekersglas (3.2). Spoel de filtreerapparatuur (3.8) na met water (4.3) en breng de spoelvoeistof over in het bekersglas. Voeg vervolgens zoveel (ultra)puur water (4.3) toe, dat de totale massa van bekersglas, residu, filter(s), roerstaafje en water weer gelijk is aan m_{tot} (tot op 1 g nauwkeurig).

Begin te roeren.

Voeg, bij een zwak zuur reagerend materiaal, tenzij bekend is dat het analysemonster meer dan 5% carbonaat bevat, 0,2 M salpeterzuur (4.2) via de titrator (3.7) toe tot een pH-waarde van 4,0 is bereikt.

Voeg, bij een (zwak) basisch reagerend materiaal en/of als het analysemonster meer dan 5% carbonaat bevat, 1M salpeterzuur (4.1) via de titrator (3.7) toe tot een pH-waarde van 4,0 is bereikt. Dit is de tweede aanloopfase.

Opmerking: Indien de pH na 20 minuten de ingestelde waarde nog niet heeft bereikt, dient handmatig extra zuur gedoseerd te worden totdat de pH binnen bijv. 0,1 pH-eenheid gelijk is aan de ingestelde waarde

Houd na deze aanloopfase de pH gedurende 3 u op $4,0 \pm 0,5$.

Noteer de molariteit (4.1 of 4.2) en de toegevoegde hoeveelheid salpeterzuur (V_2) tot op 1 ml nauwkeurig.

Bij een zuur reagerend materiaal, waarbij de pH zich op een lagere waarde dan 4 instelt, wordt geen zuur, maar ook geen base toegevoegd. In dit geval wordt de pH weer bepaald door het materiaal zelf.

Filtreer de suspensie over een 0.45 μm filter (3.8 en 3.9) op dezelfde manier als omschreven in stap 1. Voeg het gefiltreerde eluaat toe aan het volgens stap 1 verkregen eluaat.

Verdeel van het aldus verkregen samengestelde eluaat (na goed opschudden) in een gepast aantal deelmonsters voor de verschillende chemische analyses. Conserveer en bewaar de geconserveerde (deel)eluaten in goed afsluitbare monsterflessen (3.3) rekening houdend met de richtlijnen in CMA/1/B (conservering en recipiënten).

6.3 ANALYSE

Bepaal de concentratie van de op te volgen componenten in het eluaat conform de analysemethoden beschreven in CMA/2/I (anorganische analysemethoden/water).

Indien meer dan 1 ml conserveringsmiddel per 250 ml eluaat nodig is, moeten de volgens 6.3 bepaalde concentraties daarvoor worden gecorrigeerd in de berekeningen (7).

6.4 BLANCO TEST

Een volume uitloogvloeistof (4.3) van 800 ml wordt in een bekersglas (3.2) en met behulp van de titrator (3.7) op $\text{pH}=4,0 \pm 0,5$ gebracht. Deze vloeistof wordt gedurende minimaal 3 uur in een gelijkaardige uitloogrecipiënt en op dezelfde wijze als de routinestalen geroerd. Filtreer en conserveer het blanco eluaat volgens de in 6.2 en 6.3 gegeven aanwijzingen.

De eluaten van de blanco test moeten aan de volgende minimumvoorwaarde voldoen:

- de concentratie van elke component die wordt beschouwd in het eerste blanco eluaat moet kleiner zijn dan de bepalingsgrenseis van de betreffende component.

Als deze voorwaarden niet worden vervuld, dient de blanco procedure herhaald te worden. De resultaten van de blanco test worden niet afgetrokken van de resultaten van de uitloogtest.

Deze voorzorgsmaatregel houdt geen rekening met de handelingen uitgevoerd tijdens de voorbereiding van het analysemonster (breken, malen, zeven,...).

7 BEREKENINGEN

7.1 BESCHIKBAARHEID

Bereken voor elke component afzonderlijk de voor uitloging beschikbare hoeveelheid (maximale beschikbaarheid), op basis van droge stof, met de formule:

$$U_{bes} = \frac{c}{f} \times \frac{(2V_0 + V_1 + V_2)}{m_0} \quad (2)$$

waarin:

- U_{bes} = de beschikbaarheid van een component, in mg per kg droge stof;
- c = de concentratie van die component in het eluaat in $\mu\text{g/l}$;
- V_0 = het uit m_w afgeleide volume aan gedemineraliseerd water in de 1e stap, in ml;
- V_1 = het toegevoegde volume aan salpeterzuur in de 1e stap, in ml;
- V_2 = het toegevoegde volume aan salpeterzuur in de 2e stap, in ml;
- m_0 = de ingewogen hoeveelheid analysemonster, in g;
- f = een dimensieloze factor: 1000 $\mu\text{g/mg}$.

De in formule (2) bedoelde concentratie c is de oorspronkelijk in het eluaat aanwezige concentratie; de volgens 6.2 bepaalde meetwaarde moet worden gecorrigeerd voor de in 6.3 toegevoegde hoeveelheid conserveringsmiddel indien dit meer bedraagt dan 1 ml per 250 ml eluaat.

Indien de concentratie van een bepaalde component in het eluaat beneden de onderste bepalingsgrens ligt, moet voor die component de bovengrens van de beschikbaarheid worden berekend door in formule (2) c gelijk te stellen aan de onderste bepalingsgrens.

7.2 RELATIEVE BESCHIKBAARHEID

Uit de beschikbaarheid van een bepaalde component zoals hierboven berekend en het oorspronkelijke gehalte van die component in het analysemonster kan ook de "relatieve beschikbaarheid" worden berekend met de formule:

$$UP_{bes} = \frac{U_{bes}}{S_0} \times 100\% \quad (3)$$

waarin:

- UP_{bes} = de relatieve beschikbaarheid, betrokken op een in de vaste stof aanwezige component, in % (m/m) droge stof;
- U_{bes} = de beschikbaarheid van die component, in mg per kg droge stof;
- S_0 = het oorspronkelijke gehalte van die component in het analysemonster, in mg per kg droge stof. Dit gehalte moet zijn bepaald na een volledige ontsluiting, bijvoorbeeld volgens CMA/2/II/A.3.

7.3 ZUURNEUTRALISEREND VERMOGEN

Naast de beschikbaarheid moet ook een indicatie van het zuurneutraliserend vermogen van het materiaal worden berekend uit de meetgegevens met de formules:

$$ZNV_7 = \frac{V_1 \times c_1^{HNO3} \times f_2}{m_0} \quad (4)$$

$$ZNV_4 = \frac{(V_1 \times c_1^{HNO3} + V_2 \times c_2^{HNO3}) \times f_3}{m_0} \quad (5)$$

waarin:

ZNV_7 = een indicatie voor het zuurneutraliserend vermogen van het onderzochte materiaal bij pH=7, in mol per kg droge stof;

ZNV_4 = een indicatie voor het zuurneutraliserend vermogen van het onderzochte materiaal bij pH=4, in mol per kg droge stof;

V_1 = het toegevoegde volume aan salpeterzuur in de 1e stap van de beschikbaarheidproef, in ml;

V_2 = het toegevoegde volume aan salpeterzuur in de 2e stap van de beschikbaarheidproef, in ml;

m_0 = de ingewogen hoeveelheid analysemonster, in g;

c_2^{HNO3} = de molariteit van de toegevoegde hoeveelheden salpeterzuur (V_1 en V_2), in mol/l;

f_2 = een omrekeningsfactor: 1 l x g/ml x kg;

f_3 = een omrekeningsfactor: 1 l x g/ml x kg.

8 VERSLAG

Het verslag moet ten minste de volgende gegevens bevatten:

- verwijzing naar de referentie in het CMA, indien de beschikbaarheidproef niet volledig conform werd uitgevoerd moeten alle afwijkingen gemotiveerd worden zodat mag niet naar de referentie verwezen worden;
- relevante informatie i.v.m. voorbehandeling van het analysemonster (methode van verkleinen, inclusief het drogen indien dit nodig was, fractie niet-breekbaar) en droge stofgehalte in %;
- de onderzochte componenten (inclusief inerte componenten, indien deze in het kader van de diffusieproef CMA/2/II/A.9.2 bepaald worden) en hun onderste bepalingsgrenzen;
- de gemeten concentraties en de berekende beschikbaarheid (in mg/kg ds) van de onderzochte componenten bij de overeenstemmende L/S-verhouding. Bij analyseresultaten beneden de onderste bepalingsgrens moet voor de desbetreffende component de bovengrens van de beschikbaarheid worden berekend;
- facultatief: het berekende zuurneutraliserend vermogen in mol per kg ds;

Opmerking: De beschikbaarheidproef maakt tevens deel uit van de diffusieproef (CMA/2/II/A.9.2). In dat geval dienen de gegevens overgenomen te worden in het analyseverslag van de diffusieproef.

9 KWALITEITSCONTROLE

- Waterkwaliteit conform de gestelde eisen in §4.
- Temperatuur van het laboratorium conform de gestelde eis in §6.
- 1x/2maanden (als er proeven lopen) wordt een procedure blanco volgens 6.4 uitgevoerd.
- 1 à 3x/jaar (frequentie afstemmen op aantal uitgevoerde proeven) wordt een reëel controlemonster uitloging opgestart. Hierbij worden min. 2 relevante metalen opgevolgd, met concentratieniveau miniaal 2 x groter dan de bepalingsgrens.

10 REFERENTIES

- NEN 7371 (2004) - Uitloogkarakteristieken - Bepaling van de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten – Vaste grond- en steenachtige materialen

Uitloging van anorganische componenten met de tweestapsschudtest

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Opmerkingen	3
4	Apparatuur en materiaal	4
5	Reagentia	4
6	Monsterbehandeling	4
6.1	<i>Monsterneming</i>	4
6.2	<i>Verkleinen van het materiaal</i>	5
6.3	<i>Bepaling van het droge stofgehalte (%) en het vochtgehalte (%)</i>	5
6.4	<i>Analyseportie</i>	6
7	Procedure	6
7.1	<i>Uitvoering van de tweestapsschudproef</i>	6
7.1.1	<i>voorbereiding</i>	6
7.1.2	<i>Eerste uitloogstap</i>	6
7.1.3	<i>eerste scheiding vloeistof-vaste stof</i>	7
7.1.4	<i>Tweede uitloogstap</i>	7
7.1.5	<i>Tweede scheiding vloeistof-vaste stof</i>	8
7.2	<i>Analyse</i>	9
7.3	<i>Blanco test</i>	9
8	Berekeningen	9
8.1	<i>Weergave van de resultaten</i>	9
8.2	<i>Eerste stap van de schudtest (bij $L/S = 2$)</i>	10
8.3	<i>Tweede stap van de schudtest (bij $L/S = 8$)</i>	10
9	Verslag	11
10	Referenties	11

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.9.4 van december 2009.

Deze methode beschrijft de uitloging uit vaste stoffen met een deeltjesgrootte kleiner dan 4 mm (met of zonder verkleining van het materiaal) in de tweestapsschudtest bij een vloeistof-tot-vaste-stof verhouding (L/S) van 2 l/kg ds en 8 l/kg ds (opeenvolgend). De methode is geschikt voor bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit granulaire materialen en slibs. Het resultaat van deze bepaling is de afgifte van componenten (emissie) in mg per kg droge stof die optreedt onder de experimentele testcondities, zoals hierna beschreven.

2 PRINCIPE

Het testmateriaal, met een deeltjesgrootte kleiner dan 4 mm (eventueel verkregen door verkleinen van het materiaal), wordt in contact gebracht met de uitloogvloeistof (ultrapuur water) met behulp van een overkoplenging. De test bestaat uit twee opeenvolgende batchtesten bij een L/S-verhouding van 2 l/kg ds (gedurende 6 uren) en 8 l/kg ds (gedurende 18 uren). De totale (cumulatieve) L/S-verhouding is 10 l/kg ds. De methode is gebaseerd op de aanname dat een evenwichtstoestand (of een bijna-evenwichtstoestand) wordt bereikt tussen de vloeistof en de vaste fasen gedurende de testperiode. Na elke stap wordt het vaste residu afgescheiden door filtratie. De concentraties van de uitgeloopte componenten in beide supernatants (eluatens) worden gemeten volgens de methoden beschreven in CMA/2/I (anorganische methodes/water). De gemeten concentraties worden omgerekend naar de cumulatieve uitloging (emissie) in mg/kg ds bij een L/S=10 l/kg ds.

Ook de pH-waarde en de geleidbaarheid worden bepaald. Deze parameters bepalen dikwijls het uitlooggedrag van het materiaal, en zijn dus belangrijk in de beoordeling van de uitloogtest.

3 OPMERKINGEN

Deze methode werd ontwikkeld om voornamelijk anorganische componenten te onderzoeken. Er wordt geen rekening gehouden met de specifieke eigenschappen van niet-polaire organische componenten en met microbiologische processen in organisch afbreekbaar materiaal.

Deze methode is alleen toepasbaar op vaste stoffen en slibs met een hoog droge stof gehalte: het droge stofgehalte moet ten minste hoger zijn dan 33%.

Deze methode is mogelijk niet toepasbaar op materialen met een zodanige waterinhoud of wateraffiniteit dat een goede menging van de vaste stof met de voorziene hoeveelheid vloeistof niet kan bereikt worden.

Deze methode is mogelijk niet toepasbaar op materialen die een reactie ondergaan met de uitloogvloeistof, resulterend in vb. overmatige gasontwikkeling, een solidificerend effect of een overmatige warmteontwikkeling.

Door het verkleinen van het materiaal worden nieuwe oppervlakken blootgesteld die mogelijk een verandering in de uitloogkarakteristieken teweegbrengen.

Het gebruik van enkel deze methode laat niet toe het uitlooggedrag van een materiaal te bepalen.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 afsluitbare PE of glazen uitloogrecipiënt met een inhoud van 500 ml voor het uitvoeren van de eerste stap. De glazen recipiënten moeten een afsluiting hebben van inert materiaal, bijv. PTFE.
- 4.2 afsluitbare PE of glazen uitloogrecipiënt met een inhoud van 2000 ml voor het uitvoeren van de tweede stap. De glazen recipiënten moeten een afsluiting hebben van inert materiaal, bijv. PTFE.
Voor anorganische componenten worden recipiënten van PP geprefereerd, behalve voor stalen waarin Hg wordt geanalyseerd.
- 4.3 overkopmenger (werkzaam bij 5 omwentelingen/min.)
- 4.4 filtreerapparatuur, ofwel een vacuümfilter (werkend tussen 30 kPa en 70 kPa; 300 - 700 mbar), ofwel een apparaat geschikt voor filtratie bij verhoogde druk (< 0.5 Mpa; 5 bar).
- 4.5 niet eerder gebruikte membraanfilters voor de filtreerapparatuur met een poriëngrootte van $0,45\text{ }\mu\text{m}$.
- 4.6 analytische balans met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,1\text{ g}$.
- 4.7 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden.
- 4.8 geleidbaarheidsmeter met een meetnauwkeurigheid beter dan $5\text{ }\mu\text{S/cm}$.
- 4.9 thermometers voor omgevingstemperatuur en temperatuur van de eluaten.
- 4.10 maatcilinders voor volumebepaling met 1% nauwkeurigheid.
- 4.11 monsterrecipiënten (flessen) voor bewaring eluaat.
- 4.12 breekapparatuur: bijv. kaakbreker.
- 4.13 zeefapparatuur met nominale maaswijdte van 4 mm.
- 4.14 monsterverdeler of uitrusting om te kwarteren (facultatief).
- 4.15 centrifuge, werkend bij 3000 - 4000 g (facultatief).

5 REAGENTIA

- 5.1 ultra puur water: gedemineraliseerd water, gedistilleerd water of water met een zelfde zuiverheid ($5 < \text{pH} < 7$), met een geleidbaarheid van ten hoogste $5\text{ }\mu\text{S/cm}$

6 MONSTERBEHANDELING

6.1 MONSTERNEMING

De monsterneming moet gebeuren volgens gebruikelijke monsternemingsprocedures om een representatief laboratoriummonster te bekomen.

Het materiaal dat in het labo toekomt (laboratoriummonster) moet tenminste 2 liter bedragen. Gebruik een monsterverdeler of kwarter om het materiaal verder op te splitsen.

6.2 VERKLEINEN VAN HET MATERIAAL

De tweestapsschudproef wordt bij voorkeur uitgevoerd op het laboratoriummonster als dusdanig m.a.w. in dezelfde toestand zoals het materiaal aan het laboratorium overhandigd werd (korrelgrootte, vochtgehalte). Indien het monster waaruit het analysemonster wordt verkregen een voorbehandeling (bijv. verkleinen van de deeltjesgrootte) moet ondergaan, wordt verwezen naar de werkwijzen monstervoorbehandeling zoals beschreven in CMA/5/A.1 t.e.m. A.9.

Voor de uitvoering van deze testmethode moet ten minste 95% (massa) van het analysemonster een deeltjesgrootte hebben kleiner dan 4 mm. Hiertoe wordt het materiaal (laboratoriummonster) gezeefd. Indien het grovere materiaal meer dan 5% (massa) bedraagt, wordt de volledige grovere fractie verkleind. Het materiaal mag in geen geval fijn gemalen worden. Niet-breekbaar materiaal (vb. metallische deeltjes zoals moeren, bouten, schroef) wordt verwijderd en het gewicht en de aard ervan wordt genoteerd. De methode van verkleinen wordt eveneens gedocumenteerd en gerapporteerd. Na eventuele verkleining wordt het verkleinde en het gezeefde materiaal gemengd (met uitzondering van het niet-breekbaar materiaal). Uit dit gehomogeniseerde materiaal wordt het analysemonster genomen.

Indien het materiaal niet kan worden gebroken of gezeefd omwille van zijn vochtigheid, mag het worden voorgedroogd. Dit mag niet bij hogere temperatuur dan 40°C gebeuren.

OPMERKING

- Ten gevolge van het breken en zeven kan contaminatie van het materiaal optreden zodanig dat dit de uitloging van belangrijke componenten beïnvloedt, bijv. Co en W bij kaakbrekers uitgerust in wolraamcarbide, of Cr, Ni, Mo en V uit roestvaststalen breek- of zeeftoestellen.
- Vezelachtige materialen en plastics kunnen meestal verkleind worden na cryogene behandeling.
- Drogen kan leiden tot oxidatie en/of carbonatie. Indien het materiaal als niet-geoxideerd of niet-gecarbonateerd materiaal dient getest te worden, moet het droogproces onder inerte atmosfeer uitgevoerd worden.
- Er kunnen belangrijke verschillen optreden in de resultaten van de uitloogtest die afhankelijk zijn van de methode van verkleinen en van het materiaal zelf. Verschillen te wijten aan verschillen in deeltjesgrootte kunnen bepaald worden door het bepalen van de deeltjesgrootteverdeling. Voor zeer smalle verdelingen kunnen die verschillen groot worden, vooral bij de grotere deeltjesgrootten.

6.3 BEPALING VAN HET DROGE STOFGEHALTE (%) EN HET VOCHTGEHALTE (%)

Het analysemonster bekomen na 6.2 wordt niet verder gedroogd.

Het droge stofgehalte d_s van het analysemonster moet bepaald worden op een separaat deelmonster dat gedroogd is bij $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ volgens CMA 2/II/A.1 (droogrest).

Het relatief vochtgehalte rv (%) is de verhouding tussen de massa water aanwezig in het materiaal en de massa van het overeenkomend gedroogd materiaal. Voor de bepaling wordt verwezen naar CMA/2/IIA.1. De berekening van het relatief vochtgehalte rv , uitgedrukt in %, is als volgt:

$$\text{relatief vochtgehalte } rv = \frac{m_b - m_c}{m_c - m_a} \cdot 100 \quad (\%) \quad (1)$$

met

m_a = massa van de lege kroes, in g

m_b = massa van de kroes met nat monster, in g

m_c = massa van de kroes met gedroogd monster, in g

Deze procedure is niet van toepassing indien $rv > 200$.

6.4 ANALYSEPORTIE

Voor het uitvoeren van de tweestapsproefproef in enkelvoud is een analyseportie nodig met een natte massa overeenkomstig met $0,175 \text{ kg} \pm 0,005 \text{ kg}$ droge stof, met gekend droge stof- ds en relatief vochtgehalte rv , en waarvan ten minste 95 % (m/m) (droge stof) van de deeltjes kleiner is dan 4 mm.

7 PROCEDURE

De tweestapsschudtest wordt uitgevoerd bij kamertemperatuur ($20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$).

7.1 UITVOERING VAN DE TWEESTAPSSCHUDPROEF

7.1.1 VOORBEREIDING

Weeg volgens onderstaande formule (2) een hoeveelheid nat analysemonster m_w in, gelijk aan $0,175 \text{ kg} \pm 0,005 \text{ kg}$ droge stof (m_D). Het analysemonster wordt bekomen door verdelen of kwarteren.

$$m_w = \frac{m_D}{ds} \times 100 \quad (2)$$

waarin:

ds = droge stof gehalte (%)

m_D = massa van benodigde hoeveelheid monster uitgedrukt in droge stof (kg ds)

m_w = overeenkomstige massa van het in te wegen nat monster (kg)

Met het oog op de vereisten voor een minimale hoeveelheid aan vloeistof bestemd voor analyse, kan het nodig zijn om een grotere hoeveelheid analysemonster te gebruiken, en een overeenkomend groter volume uitloogvloeistof (pas ook de grootte van de uitloogrecipiënt aan). Deze afwijking van de methode dient vermeld te worden in het verslag.

7.1.2 EERSTE UITLOOGSTAP

Breng het afgewogen analysemonster kwantitatief over in een 500 ml-recipiënt.

Het volume van 500 ml is gekozen in combinatie met de massa van 175 g ds om de vrije ruimte (hoeveelheid lucht) in de fles boven de uitloogvloeistof te minimaliseren. Voor materialen met lage dichtheid is het mogelijk dat hiervan dient afgeweken te worden. Men moet echter steeds trachten de vrije ruimte in de fles beperkt te houden. Deze afwijking moet gerapporteerd worden.

Voeg volgens formule (3) een hoeveelheid uitloogvloeistof L_2 toe, zodat een vloeistof-tot-vaste stof verhouding (L/S) gelijk aan $2 \text{ l/kg} \pm 2 \%$ gerealiseerd wordt tijdens de extractie. Noteer het volume toegevoegde uitloogvloeistof L_2 en de overeenkomstige L/S-ratio. Zorg ervoor dat een goede menging bereikt wordt van vaste stof en vloeistof.

$$L_2 = \left(2 - \frac{rv}{100} \right) \times m_D \quad (3)$$

met:

L_2 = volume uitloogvloeistof (l)

m_D = massa droge stof van het monster (kg)

rv = relatief vochtgehalte (%)

Plaats de afgesloten uitloogrecipiënt in het schudtoestel. Schud gedurende 6 uren $\pm$ 0,5 uren bij een schudsnelheid gelijk aan 5 omwentelingen/min. Het gebruik van een overkopmenger moet bezinking van de vaste stof op de bodem van de fles gedurende de extractie vermijden.

Bij sommige materialen ontstaat een gasontwikkeling bij bevochtiging. Voorbeelden hiervan zijn AVI vlieggas en straalgrit, die metallische partikels kunnen bevatten. Indien gasontwikkeling optreedt, kan de fles tijdens de uitloogtest een paar keer voorzichtig geopend worden, om zo te hoge druk in de fles te vermijden. Dit moet gerapporteerd worden.

7.1.3 EERSTE SCHEIDING VLOEISTOF-VASTE STOF

Stop het schudtoestel na 6 uren $\pm$ 0,5 uren.

Laat de vaste gesuspenderde deeltjes bezinken gedurende 15 minuten $\pm$ 5 minuten.

Filtreer de bovenliggende vloeistof volledig over een membraanfilter 0,45 μm , met behulp van een vacuüm- of een drukfilterapparaat. Spoelen van de filter met water of een ander solvent, na filtratie, is niet toegelaten. Bij analyse van vluchtige componenten mag geen vacuümfiltratie worden gebruikt.

Indien het filtreren niet mogelijk is in een periode van 1 uur aan een eluaatsnelheid van ten minste 30 ml/cm²/uur, dient een andere procedure te worden toegepast voor de vloeistof-vaste stof scheiding. Deze procedure dient vermeld te worden in het verslag. Een filtratie over een 0,45 μm membraanfilter dient altijd toegepast te worden.

OPMERKINGEN

- Eventueel kan een voorfiltratie over een grovere filter uitgevoerd worden om de filtratie sneller te laten verlopen.
- Bij moeilijk te filtreren monsters (bv. slibmonsters) kan voorafgaandelijk aan de 0,45 μm membraanfiltratie centrifugatie worden toegepast.
- Er mag voor de vloeistof-vaste stof scheiding geen gebruik gemaakt worden van additieven (calcium chloride, ammoniumzouten,...)

Het opgevangen filtraat is het eluaat s_1 van de eerste uitloogstap. Bepaal het volume van het gefiltreerde eerste eluaat VE_1 .

Meet onmiddellijk de pH ($\pm$ 0,1 pH-eenheid) volgens de methode CMA/2/I/A.1 van het eerste eluaat s_1 . Noteer de pH-waarde en temperatuur.

Meet de geleidbaarheid ($\pm$ 1%) volgens de methode CMA/2/I/A.2 van het eerste eluaat s_1 .

7.1.4 TWEEDE UITLOOGSTAP

Breng het gefiltreerde staal (en eventueel de gecentrifugeerde delen), tesamen met de gebruikte filters, kwantitatief over in de tweede uitloogrecipiënt van 2000 ml.

Voeg volgens formule (4) een hoeveelheid uitloogvloeistof L_8 toe, zodat een cumulatieve L/S verhouding gelijk aan $10 \text{ l/kg} \pm 2\%$ wordt gerealiseerd. Vermits in de tweede uitloogstap een andere uitloogrecipiënt wordt gebruikt, zal de vloeistof worden gebruikt om de eerste reci­piënt uit te spoelen, de vloeistof wordt volledig opgevangen in de tweede reci­piënt. Zorg ervoor dat een goede menging bereikt wordt van vaste stof en vloeistof.

$$L_8 = 8 \times m_D \quad (4)$$

met:

L_8 = volume uitloogvloeistof (l)

m_D = massa droge stof van het monster (kg)

Plaats de afgesloten uitloogrecipiënt in het schudtoestel. Schud gedurende 18 uren $\pm 0,5$ uren. Het gebruik van een overkopmenger moet bezinking van de vaste stof op de bodem van de fles gedurende de extractie vermijden.

OPMERKING

- Bij sommige materialen ontstaat een gasontwikkeling bij bevochtiging. Voorbeelden hiervan zijn AVI vlieg­as en straalgrit, die metallische partikels kunnen bevatten. Indien gasontwikkeling optreedt, kan de fles tijdens de uitloogtest een paar keer voorzichtig geopend worden, om zo te hoge druk in de fles te vermijden. Dit moet gerapporteerd worden.

7.1.5 TWEEDE SCHEIDING VLOEISTOF-VASTE STOF

Stop het schudtoestel na 18 uren $\pm 0,5$ uren.

Laat de vaste gesuspendeerde deeltjes bezinken gedurende 15 minuten ± 5 minuten.

Filtreer de bovenliggende vloeistof over een membraanfilter $0,45 \mu\text{m}$, met behulp van een vacuüm- of een drukfilterapparaat. Spoelen van de filter met water of een ander solvent, na filtratie, is niet toegelaten. Bij analyse van vluchtige componenten mag geen vacuümfiltratie worden gebruikt.

Indien het filtreren niet mogelijk is in een periode van 1 uur aan een eluaatsnelheid van ten minste $30 \text{ ml/cm}^2/\text{uur}$, dient een andere procedure te worden toegepast voor de vloeistof-vaste stof scheiding. Deze procedure dient vermeld te worden in het verslag. Een filtratie over een $0,45 \mu\text{m}$ membraanfilter dient altijd toegepast te worden.

OPMERKINGEN

- Eventueel kan een voorfiltratie over een grovere filter uitgevoerd worden om de filtratie sneller te laten verlopen.
- Bij moeilijk te filtreren monsters (bijv. slibmonsters) kan voorafgaandelijk aan de $0,45 \mu\text{m}$ membraanfiltratie centrifugatie worden toegepast.
- Er mag voor de vloeistof-vaste stof scheiding geen gebruik gemaakt worden van additieven (calcium chloride, ammoniumzouten,...)

Dit is het eluaat s_2 van de tweede uitloogstap. Bepaal het volume van het gefiltreerde tweede eluaat VE_2 .

Meet onmiddellijk de pH ($\pm 0,1$ pH-eenheid) volgens de methode CMA/2/I/A.1 van het tweede eluaat s_2 . Noteer de pH-waarde en temperatuur.

Meet de geleidbaarheid ($\pm 1\%$) volgens de methode CMA/2/I/A.2 van het tweede eluaat s_2 .

7.2 ANALYSE

Verdun de eluaten s_1 en s_2 met ultra puur water indien de geleidbaarheid hoger is dan 200 mS/cm. Verdun het eluaat zodanig dat de geleidbaarheid een waarde bereikt tussen 100 mS/cm en 200 mS/cm en noteer de toegevoegde hoeveelheid water.

OPMERKING:

- Door de geleidbaarheid van het eluaat op een waarde lager dan ca. 200 mS/cm te brengen, wordt voorkomen dat precipitatiereacties optreden ten gevolge van de relatief hoge concentraties aan uitgeloopte componenten.

Verdeel elk eluaat (na goed opschudden) in een gepast aantal deelmonsters voor de verschillende chemische analyses. Conserveer en bewaar elk (deel)eluaat in gepaste recipiënten volgens de richtlijnen in CMA/1/B (conservering en recipiënten).

Bepaal de concentratie van de op te volgen componenten in beide eluaten s_1 en s_2 conform de analysevoorschriften beschreven in CMA/2/I (anorganische analysemethoden/water).

Indien meer dan 1 ml conserveringsmiddel per 250 ml eluaat nodig is, moeten de volgens 7.3 bepaalde concentraties daarvoor worden gecorrigeerd in de berekeningen (8).

7.3 BLANCO TEST

Volumes uitloogvloeistof van 0,44 liter (eerste stap) en 1,5 liter (tweede stap) worden onderworpen aan de volledige testmethode (met uitzondering van de zeping, verkleining en verdelingsstap, maar inclusief de eluaatanalyse).

De twee eluaten van de blanco test moeten aan de volgende minimumvoorwaarden voldoen: in elk eluaat moet de concentratie van elke component die wordt beschouwd kleiner zijn dan 20% van de concentratie bepaald in het eluaat van het geteste materiaal; of de concentratie van elke component die wordt beschouwd moet kleiner zijn dan de bepalingsgrens-eis van de betreffende component. De beschouwde componenten zijn al deze die ook bepaald worden in het eluaat van het geteste materiaal.

Als deze voorwaarden niet worden vervuld, dient de contaminatie verminderd te worden. De resultaten van de blanco test worden niet afgetrokken van de resultaten van de uitloogtest.

Deze voorzorgsmaatregel houdt geen rekening met de handelingen uitgevoerd tijdens de voorbereiding van het analysemonster (zeven, verkleinen, verdelen,...).

8 BEREKENINGEN

8.1 WEERGAVE VAN DE RESULTATEN

De analyse van de twee eluaten geeft de concentratie van de componenten in elk van de eluaten, in mg/l. Het resultaat van de test wordt uitgedrukt als de uitgeloopte hoeveelheid van de component bij een bepaalde verhouding vloeistof-tot-vaste stof (L/S) ten opzichte van de totale

massa van het analysemonster, in mg/kg droge stof. Het uiteindelijke resultaat is de cumulatieve emissie E_{2-10} van de component bij een L/S-verhouding van 10 l/kg ds.

8.2 EERSTE STAP VAN DE SCHUDTEST (BIJ L/S = 2)

De uitgeloopte hoeveelheid van een component, op basis van de droge massa van het oorspronkelijk materiaal, wordt berekend als:

$$E_2 = c_2 \times \left(\frac{L_2}{m_D} + \frac{rv}{100} \right) \quad (5)$$

met:

E_2 = de uitgeloopte hoeveelheid van een component bij L/S = 2 (in mg/kg droge stof)

c_2 = concentratie van die component in het eerste eluaat s_1 (mg/l)

L_2 = volume uitloogvloeistof dat toegevoegd werd in de eerste uitloogstap (l)

rv = relatief vochtgehalte (in % van de droge massa, zoals berekend a.d.h.v. formule 1)

m_D = massa van het gedroogde analysemonster (kg)

8.3 TWEEDE STAP VAN DE SCHUDTEST (BIJ L/S = 8)

De cumulatief uitgeloopte hoeveelheid (emissie E) wordt berekend als:

$$E_{2-10} = c_2 \times \left[\frac{VE_1}{m_D} \right] + C_8 \times \left[\frac{(L_2 + L_8 - VE_1)}{m_D} + \frac{rv}{100} \right] \quad (6)$$

met:

E_{2-10} = cumulatief uitgeloopte hoeveelheid van een component bij cumulatieve L/S = 10 (in mg/kg droge stof)

c_2 = concentratie van die component in het eerste eluaat s_1 (mg/l)

c_8 = concentratie van die component in het tweede eluaat s_2 (mg/l)

L_8 = volume uitloogvloeistof dat toegevoegd werd in de tweede uitloogstap (l)

VE_1 = volume uitloogvloeistof dat in de eerste uitloogstap afgescheiden en gefiltreerd werd (l)

rv = relatief vochtgehalte (in % van de droge massa, zoals berekend a.d.h.v. formule 1)

m_D = massa van het gedroogde analysemonster (kg)

De in formule (5) en (6) bedoelde concentratie c_i is de oorspronkelijk in het eluaat aanwezige concentratie; de volgens 7.3 bepaalde meetwaarde moet worden gecorrigeerd voor de toegevoegde hoeveelheid conserveringsmiddel indien dit meer bedraagt dan 1 ml per 250 ml eluaat.

Indien de concentratie van een component in één of meer eluaatfracties beneden de onderste bepalingsgrens ligt, moeten voor die component in die fracties twee berekeningen worden uitgevoerd: boven-en ondergrens. De bovengrens van E wordt berekend door in formule (5) en/of (6) c_i gelijk te stellen aan de onderste bepalingsgrens, waar van toepassing; de ondergrens van E wordt berekend door in de bewuste fractie de concentratie gelijk te stellen aan 0.

9 VERSLAG

Het verslag moet minimaal volgende gegevens bevatten:

- verwijzing naar de referentie in het CMA. Indien de tweestapsschudproef niet volledig conform werd uitgevoerd moeten alle afwijkingen gemotiveerd worden zoniet mag niet naar de referentie verwezen worden;
- voorbehandeling van het analysemonster (methode van verkleinen, inclusief het drogen indien dit nodig was, fractie > 4 mm, fractie niet-breekbaar, methode van verdelen, droge stofgehalte ds (%) en relatief vochtgehalte rv (%));
- uitvoerdatum van de proef;
- de afzonderlijke uitloogstappen (2) met hun respectievelijke L/S-waarden;
- pH van het eluaat per uitloogstap;
- de onderzochte componenten en hun onderste bepalingsgrenzen in het eluaat;
- de gemeten concentraties van de onderzochte componenten in het eluaat per uitloogstap op maximum 2 significante cijfers;
- de berekende cumulatieve uitloging (emissie) van de onderzochte componenten (in mg/kg ds) bij de overeenstemmende L/S-waarden. Bij analyseresultaten onder de bepalingsgrens moeten voor de emissie zowel een ondergrens als bovengrens aangegeven worden.

10 REFERENTIES

- prEN 12457-3 -Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 3: Two stage batch test at a liquid to solid ratio of 2 l/kg and 8 l/kg for materials with high solid content and with particle size below 4 mm (without or with size reduction); January 2002 (prEN 12457-3 version sent to CEN/TC292 for formal vote. This document is a draft still subject to modifications).

Uitloging van anorganische componenten met de kolomproef voor stortplaats

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Opmerkingen	4
4	Apparatuur en materiaal	4
5	Reagentia	5
6	Monsterbehandeling	5
6.1	<i>Monsterneming</i>	5
6.2	<i>Monsterbereiding</i>	5
6.3	<i>Analysemonster</i>	6
6.4	<i>Bepaling van het droge stof gehalte (%)</i>	6
7	Procedure	6
7.1	<i>Eisen eluaatmonsters</i>	6
7.2	<i>Uitvoering kolomproef stortplaats</i>	7
7.2.1	voorbereiding	7
7.2.2	vullen en pakken van de kolom	7
7.2.3	opstarten en uitvoeren kolomproef stortplaatsen	8
7.3	<i>Analyse</i>	9
7.4	<i>Blanco test</i>	10
8	Berekeningen	10
9	Kwaliteitscontrole	11
10	Verslag	11
11	Referentie	12

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.9.5 van december 2009.

Deze methode beschrijft de kolomproef waarbij slechts één eluaatfractie wordt opgevangen en waarin dan de cumulatieve uitloging van anorganische componenten uit granulaire materialen wordt bepaald. Het gaat om een dynamische uitloging, waarbij het materiaal éénmalig doorstroomd wordt met een hoeveelheid water. Het resultaat van deze bepaling is de afgifte (uitloging) van componenten (in mg per kg droge stof) die optreedt onder de experimentele testcondities, zoals hierna beschreven.

De methode is toepasbaar op granulaire materialen met een deeltjesgrootte kleiner dan 4 mm (met of zonder verkleining van het materiaal).

Deze uitloogmethode is een basiskarakteriseringstest voor afvalstoffen, waarbij kan worden vastgesteld of ze aanvaardbaar zijn op stortplaatsen (cfr Europese beschikking van de Raad van 19 december 2002 tot vaststelling van criteria en procedures voor het aanvaarden van afvalstoffen op stortplaatsen overeenkomstig artikel 16 en bijlage II van Richtlijn 1999/31/EG betreffende het storten van afvalstoffen).

Omwille van dit specifieke toepassingsgebied en om verwisseling te vermijden met de klassieke kolomproef (aanwending van afvalstoffen als niet-vormgegeven bouwstoffen) wordt deze uitloogmethode aangeduid als 'kolomproef voor stortplaats'.

2 PRINCIPE

Deze methode heeft als doel de uitloging van anorganische componenten uit granulaire materialen te simuleren nadat een L/S-waarde van 10 liter per kg droge stof bereikt is.

Het te onderzoeken materiaal, met een deeltjesgrootte kleiner dan 4 mm (met of zonder verkleining), wordt in een verticaal opgestelde kolom van onderuit met een uitloogvloeistof (gedemineraliseerd pH-neutraal water) doorstroomd, zodat de kolom verzadigd is. Na doorstroming van een vaste hoeveelheid uitloogvloeistof gelijk aan een vloeistof-tot-vaste-stof verhouding (L/S-waarde) van 10 liter per kg droge stof, worden de concentraties van de uitgeloopte componenten in het eluaat gemeten. De pH-waarde van het eluaat wordt opgelegd door het materiaal zelf.

Op basis van de resultaten van de kolomproef kan de emissie (uitgeloopte hoeveelheid) van elke geanalyseerde component worden berekend.

Opmerking 1: Indien voor de parameter sulfaat (facultatief) de C_0 -concentratie moet bepaald worden, wordt de sulfaatconcentratie gemeten in een klein representatief deelmonster (max. 5 ml) van opgevangen eluaat na doorstroming van 0.1 liter per kg droge stof uitloogvloeistof (L/S 0.1 l/kg ds). De uitloging bij L/S 10 l/kg ds van de analyseparameters wordt bepaald op de totale doorgestroomde hoeveelheid uitloogvloeistof (incl. het resterende eluaat na deelmonsternamen voor C_0) van 10 liter per kg ds.

Opmerking 2: Bij overschrijding van het DOC gehalte kan op vraag van de klant een heranalyse voor DOC aangevraagd worden na uitloging bij 1 welbepaalde pH waarde tussen 7.5 en 8 volgens EN 14429 (VLAREM artikel 5.2.4.1.7 §4).

3 OPMERKINGEN

De vermelde uitloogcondities in de kolomproef zijn arbitrair. Het is geen simulatie van een specifiek scenario.

Deze methode is mogelijk niet toepasbaar op biologisch degradeerbare materialen of materialen die een reactie ondergaan met de uitloogvloeistof, resulterend in bijv. overmatige gasontwikkeling of een overmatige warmteontwikkeling.

Het gebruik van enkel deze methode laat niet toe het uitlooggedrag van een materiaal te bepalen. Voor het bepalen van het dynamisch uitlooggedrag van de uitloging van anorganische componenten als functie van de verhouding tussen L/S-waarde, variërend tussen 0,1 en 10 l per kg droge stof, wordt verwezen naar CMA/2/II/A.9.1.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

De hierna genoemde toestellen en hulpmiddelen moeten voor gebruik zijn gecontroleerd op goede werking en afwezigheid van storende elementen die het resultaat van de proef kunnen beïnvloeden.

De onder 4.6, 4.7 en 4.8 genoemde toestellen moeten tevens gekalibreerd zijn.

- 4.1 kolom uit glas of plastic (bijv. PMMA, PTFE) met een vulbare hoogte van ten minste 4 maal de binnendiameter, voorzien van afsluiters waarin filters (4.2 en/of 4.3) kunnen worden aangebracht. Kolommen met binnendiameter van 5 ± 0.5 cm zijn aanbevolen.

Andere kolomformaten zijn mogelijk, zolang rekening wordt gehouden dat de binnendiameter van de kolom 10 maal groter is dan de korrelgrootte van het vulmateriaal, en dat de kolom een vulbare hoogte bezit van ten minste 4 maal de binnendiameter.

- 4.2 niet eerder gebruikte membraanfilters voor in-line of off-line filtratie van de eluaten, met een poriëngrootte van $0,45 \mu\text{m}$
- 4.3 voorfilters voor de kolom (4.1) met een poriëngrootte tussen $1,5 \mu\text{m}$ en $8 \mu\text{m}$
- 4.4 pomp (peristaltisch of gelijkwaardig), met een instelbare en afleesbare capaciteit tussen 0 ml/h en 50 ml/h
- 4.5 afsluitbare glazen of plastic (bijv. HDPE, PP, PTFE, PET) recipiënten voor het opvangen van de eluaten en voor het conserveren van de eluaten.
Voor anorganische componenten worden flessen van PE geprefereerd, behalve voor stalen waarin Hg wordt geanalyseerd
- 4.6 analytische balans met een meetgebied tot ten minste 1000 g en een meetnauwkeurigheid beter dan ± 10 mg
- 4.7 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden
- 4.8 geleidbaarheidsmeter met een meetnauwkeurigheid beter dan $5 \mu\text{S/cm}$
- 4.9 kunststof slangmateriaal
- 4.10 breekapparatuur: bijv. kaakbreker
- 4.11 zeefapparatuur met nominale maaswijdte van 4 mm
- 4.12 monsterverdeler of uitrusting om te kwarteren (facultatief)

5 REAGENTIA

5.1 gedemineraliseerd pH-neutraal water met een geleidbaarheid van ten hoogste 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$

6 MONSTERBEHANDELING

6.1 MONSTERNEMING

De monsterneming moet gebeuren volgens gebruikelijke monsternemingsprocedures om een representatief laboratoriummonster te bekomen.

Het materiaal dat in het labo toekomt (laboratoriummonster) moet tenminste 2,5 kg droge stof bedragen (in het geval een kolom met diameter van 5 cm wordt gebruikt). Gebruik een monsterverdeler (4.12) of kwarteer om het materiaal verder op te splitsen.

6.2 MONSTERBEREIDING

De kolomproef wordt bij voorkeur uitgevoerd op een analysemonster in dezelfde toestand zoals het materiaal aan het laboratorium overhandigd werd (korrelgrootte, vochtgehalte). Indien het monster waaruit het analysemonster wordt verkregen een voorbehandeling (bijv. verkleinen van de deeltjesgrootte) moet ondergaan, wordt verwezen naar de werkwijzen monstervoorbehandeling zoals beschreven in CMA/5/A.1 t.e.m. A.9.

Voor de uitvoering van deze methode moet ten minste 95% (massa) van het analysemonster een deeltjesgrootte hebben kleiner dan 4 mm. Hiertoe wordt het materiaal (laboratoriummonster) gezeefd en wordt de zeefrest gewogen.

Indien de zeefrest minder dan 5% (massa) bedraagt, wordt de zeefrest terug bij de zeefdoorval gevoegd en gehomogeniseerd.

Indien het grovere materiaal (zeefrest) meer dan 5% (massa) bedraagt, wordt de volledige grovere fractie verkleind. Het materiaal mag in geen geval fijn gemalen worden. Niet-breekbaar materiaal (bijv. metallische deeltjes zoals moeren, bouten, schroot) wordt verwijderd en het gewicht en de aard ervan wordt genoteerd. Na verkleining wordt het verkleinde en het gezeefde materiaal samengebracht en gehomogeniseerd (met uitzondering van het niet-breekbaar materiaal).

Uit het gehomogeniseerde materiaal wordt het analysemonster genomen.

Indien het materiaal niet kan worden gebroken of gezeefd omwille van zijn vochtigheid, mag het worden voorgedroogd. Dit mag niet bij hogere temperatuur dan 40°C gebeuren.

Afhankelijk van de maximum korrelgrootte kan het nodig zijn om de grovere deeltjes te verkleinen om zo te voldoen aan de regels voor monsterneming.

Ten gevolge van het breken en zeven kan contaminatie van het materiaal optreden zodanig dat dit de uitloging van belangrijke componenten beïnvloedt, bijv. Co en W bij kaakbrekers uitgerust in wolraamcarbide, of Cr, Ni, Mo en V uit roestvaststalen breektoestellen.

Vezelachtige materialen en plastics kunnen meestal verkleind worden na cryogene behandeling.

Drogen kan leiden tot oxidatie en/of carbonatatie. Indien het materiaal als niet-geoxideerd of niet-gecarbonateerd materiaal dient getest te worden, moet het droogproces onder inerte atmosfeer uitgevoerd worden.

6.3 ANALYSEMONSTER

Voor het uitvoeren van de kolomproef in enkelvoud is ten minste 0,5 liter analysemonster nodig, waarvan het droge stofgehalte ds bekend is en waarvan ten minste 95 % (m/m ds) van de deeltjes kleiner is dan 4 mm.

6.4 BEPALING VAN HET DROGE STOF GEHALTE (%)

Het analysemonster bekomen na 6.2 wordt niet verder gedroogd.

Het droge stofgehalte ds van het analysemonster moet bepaald worden op een separaat deelmonster dat gedroogd is bij $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ volgens CMA 2/II/A.1 (droogrest).

7 PROCEDURE

De cumulatieve uitloging nadat een L/S-waarde van 10 l per kg droge stof is bereikt, wordt bepaald door achtereenvolgens:

- de eisen aan de te analyseren eluaatmonsters vast te stellen volgens 7.1;
- de kolomproef uit te voeren volgens 7.2;
- het eluaat te analyseren volgens 7.3;
- de berekening uit te voeren volgens hoofdstuk 8.

7.1 EISEN ELUAATMONSTERS

Bepaal de hoeveelheid eluaat die nodig is voor de analyse van de uitgeloopte componenten en bepaal de wijze waarop de eluaatmonsters moeten worden bewaard volgens de navolgende procedure:

- ga eerst na hoeveel, voor welke componenten en volgens welke methoden analyses moeten worden uitgevoerd. Raadpleeg de analysemethodes beschreven in CMA/2/I (anorganische analyses/water);
- ga na voor welke componenten het eluaat moet worden geconserveerd en op welke wijze (zie CMA/1B);
- bepaal aan de hand van het voorgaande voor elke te analyseren component de minimaal noodzakelijke hoeveelheid eluaat en de wijze waarop de eluaatmonsters moeten worden geconserveerd. Raadpleeg hiervoor CMA/1/B.

Opmerking: Om veranderingen in het eluaat door fysische, chemische of biologische reacties te voorkomen, moeten de eluaatmonsters zo goed mogelijk worden geconserveerd en bewaard. Conservering van metalen in het eluaat gebeurt meestal door aanzuring met salpeterzuur tot pH = 2 (voor tin wordt zoutzuur gebruikt; kwik wordt geconserveerd door toevoeging van salpeterzuur en kaliumdichromaat). Om anionen (bijv. chloride, sulfaat, fluoride) te conserveren, mag juist niet worden aangezuurd.

7.2 UITVOERING KOLOMPROEF STORTPLAATS

De kolomproef stortplaatsen bij L/S-waarde 10 l/kg ds wordt uitgevoerd bij een temperatuur van $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Een constante temperatuur van 20°C in de kolomproef kan worden bereikt door ofwel de omgevingstemperatuur van het laboratorium te controleren, ofwel door de temperatuur van de uitloogvloeistof te controleren en de kolom te isoleren.

7.2.1 VOORBEREIDING

Spoel de kolom, de aan- en afvoerslangen, de voorfilters en de opvangflessen voor de aanvang van de proef met salpeterzuur en spoel na met water.

Breng aan de onder- en bovenzijde van de kolom afsluiters aan, voorzien van voorfilters en -in het geval van in-line filtratie:- aan de bovenzijde een membraanfilter om meespoelen van fijne deeltjes met het eluaat te voorkomen. De afsluiters moeten zo zijn aangebracht dat de vloeistofstroom niet om de filters heen kan en dat geen open ruimte boven het materiaal achterblijft.

Weeg de kolom, inclusief afsluiters en de daarin aangebrachte filters (zonder aan-en afvoerslangen).

7.2.2 VULLEN EN PAKKEN VAN DE KOLOM

Vul de kolom met het analysemonster tot een bedhoogte van ten minste 4 maal de binnendiameter van de kolom.

Tijdens het vullen moet zorg worden gedragen voor een goede pakking in de kolom. Vul daartoe de kolom laagsgewijs in lagen van ca. 5 cm. Verdicht elke laag afzonderlijk door een valgewicht van ca. 125 g driemaal vanaf een hoogte van ca. 20 cm te laten vallen.

Opmerking: Bij zeer droge materialen kunnen tijdens de kolomproef gemakkelijk preferentiële doorstroomkanalen ontstaan. Ervaring leert dat dit in het algemeen niet optreedt indien het analysemonster ca. 10% vocht bevat. Bij droge, poedervormige materialen, wordt het analysemonster bij voorkeur vooraf bevochtigd met een bekende hoeveelheid water. Bepaal of bereken het droge stofgehalte van het aldus bevochtigde materiaal.

Opmerking: Niet-poedervormige materialen kunnen meestal gepakt worden in de staat (vochtig of droog) waarin ze zich bevinden.

Opmerking: Sommige materialen kunnen te vochtig zijn om een goede pakking te realiseren. Het analysemonster (of enkel de analyseportie) kan in dat geval gedroogd worden aan de lucht. De temperatuur mag in geen geval 40°C overschrijden. Het droogproces kan evenwel leiden tot oxidatie en/of carbonatatie.

Opmerking: Materialen die nat in de kolom gepakt worden, “zetten” zich soms na de start van de test nog, waarbij een vrije ruimte bovenaan de kolom ontstaat. Gebruik daarom ~~bij voorkeur~~ een kolom met verstelbare afsluiters, die ~~indien nodig~~, tijdens de proef nog omlaag kunnen worden gebracht.

Opmerking: Zelfs indien goed gepakt, kan de doorstroming bij sommige materialen in de loop van de proef nog problemen veroorzaken. Meestal gaat het om materialen die ~~niet of moeilijk waterdoorlatend zijn~~, en/of met hydraulische (~~reactieve~~) eigenschappen, die leiden tot uitzetting, lage permeabiliteit, en zelfs breken van de kolom. ~~Volgende procedures kunnen dan toegepast worden:~~

- menging met een inert mineraal materiaal bijv. uitgelopen gewassen zeezand, glasparels (max. 2 mm in diameter), in een verhouding van maximaal 1:1
- voorafgaandelijk laten reageren met ultrapuur water, eventueel voordrogen bij 40°C (indien nodig)

Een opmerking wordt aan het analyseverslag toegevoegd.

~~Een mogelijkheid om toch de uitloging onder percolerende omstandigheden te bepalen, is gebruik maken van een (naar boven) verstelbare afsluiter voor de kolom, of door het materiaal minder te compacteren. Beide mogelijkheden leiden echter tot een minder goede reproduceerbaarheid.~~

Weeg de aldus gevulde kolom tot op 1 g nauwkeurig.

Bepaal de droge massa van het analysemonster in de kolom volgens:

$$m_0 = m \times ds \quad (1)$$

waarin:

m_0 = de massa van het analysemonster in de kolom, in kg droge stof;

m = de door verschilweging bepaalde hoeveelheid analysemonster, in kg;

ds = het droge stofgehalte (m/m) van het analysemonster in de kolom bepaald volgens CMA 2/II/A.1.

Indien het analysemonster in de kolom vooraf is bevochtigd moet het droge stofgehalte, bepaald aan een separaat deelmonster, worden gecorrigeerd voor de toegevoegde hoeveelheid water.

7.2.3 OPSTARTEN EN UITVOEREN KOLOMPROEF STORTPLAATSEN

Sluit de pomp via een aanvoerslang aan op de onderzijde van de kolom en doorstroom de kolom van onder naar boven met gedemineraliseerd water. Stel de doorstroomsnelheid zo in dat de kolom in minimaal 6 u tijd geheel verzadigd is. Stop de doorstroming vervolgens gedurende een periode van 18 u tot 72 u.

Opmerking: De wachttijd is bedoeld voor het verkrijgen van chemisch evenwicht tussen de vaste stof en de uitloogvloeistof. Doorgaans is 24 u voldoende.

Opmerking: Het bereiken van het chemisch evenwicht tussen vaste stof en vloeistof kan gecontroleerd worden door na het starten van de pomp een kleine hoeveelheid eluaat van ca. 15 ml. Meet de pH van dit eerste (deel)eluaat. Vang een tweede hoeveelheid eluaat op gelijk aan $(0,1 \pm 0,02) \cdot m_0$ (inclusief het eerste (deel)eluaat). Meet de pH van het tweede (deel)eluaat, en vergelijk beide pH-waarden. Voorwaarde voor het bereiken van de evenwichtstoestand is een pH-verschil < 0.5 pH-eenheid tussen beide (deel)eluaten. Indien niet voldaan wordt aan de evenwichtsvoorwaarde zijn er verschillende denkpistes mogelijk.

- Het chemisch evenwicht is (nog) niet is ingetreden. Herhaal de opstartprocedure, en laat de kolom langer dan 72 u in evenwicht komen.
- Het testmateriaal is reactief, produceert bijv. tijdens de evenwichtsperiode zure gasen waardoor het 1ste (deel)eluaat beïnvloed wordt. De resultaten van het 1ste eluaat worden in dit geval informatief vermeld op het analyseverslag.
- Er is geen verklaring voor de pH-sprong: de test wordt beëindigd, ofwel wordt melding gemaakt van de pH-sprong op het analyseverslag.

Na de evenwichtsperiode wordt de pomp (opnieuw) gestart. Verbind de bovenzijde van de kolom met een opvangrecipiënt. Sluit de opvangrecipiënt met afvoerslang zo goed mogelijk af om vervluchtiging tegen te gaan.

Stel het debiet q van de pomp in op een waarde ($\pm 20\%$) berekend volgens:

$$q = a \times m_0 \quad (2)$$

waarin:

q = het debiet van de pomp, in l/h;

m_0 = de massa van het analysemonster in de kolom, in kg droge stof;

a = een coëfficiënt gelijk aan $(0,021 \pm 0.004)$ l/kg.h.

Indien de aard van het te onderzoeken materiaal het voorgeschreven debiet niet toelaat, ook niet onder verhoging van het drukverschil, moet de proef worden uitgevoerd met het maximaal te bereiken pompdebiet.

Bij het voorgeschreven pompdebiet duurt de kolomproef ca. 3 weken. Bij slibs en kleiachtige materialen met een geringe doorlatendheid kan de voorgeschreven debietwaarde niet altijd worden bereikt. In dat geval mag de proef toch worden uitgevoerd, maar zal de proef langer duren.

Controleer regelmatig de doorstromingsnelheid van de uitloogvloeistof en/of mogelijk dichtslibben van de filter. Pas eventueel het pompdebiet aan binnen de gegeven grenzen. Bij dichtslibben van de (een) filter(s), wordt deze vervangen.

Vervolg de doorstroming tot een totale hoeveelheid van $(10 \pm 0,2) \cdot m_0$ liter water is bereikt. Dit is het te analyseren eluaat. Meet van het opgevangen eluaat het volume V (op 1 ml nauwkeurig). Filtreer het eluaat off-line over een $0,45 \mu\text{m}$ membraanfilter, indien geen in-line filters werden gebruikt.

Opmerking: Indien voor de parameter sulfaat (facultatief) de C_0 -concentratie moet bepaald worden, wordt een klein representatief deelmonster (max. 5 ml) voor de analyse van sulfaat uit de opvangrecipiënt genomen op het moment dat een hoeveelheid van $(0,1 \pm 0,01) \cdot m_0$ liter water is doorgestroomd. Meet voor deze deelmonsternamen het volume V_0 van het opgevangen eluaat (op 1 ml nauwkeurig). Vervolg de doorstroming tot de oorspronkelijke totale hoeveelheid van $(10 \pm 0,2) \cdot m_0$ liter water is bereikt. Filtreer het deelmonster voor de bepaling van C_0 off-line over een $0,45 \mu\text{m}$. De pH en de geleidbaarheid van dit deelmonster hoeven niet bepaald te worden.

Meet van het opgevangen eluaat onmiddellijk de pH ($\pm 0,1$ pH-eenheid) volgens de methode CMA/2/I/A.1. Noteer de pH-waarde en de temperatuur van het eluaat.

Meet van het opgevangen eluaat de geleidbaarheid ($\pm 1 \%$) volgens de methode CMA/2/I/A.2.

Verdun het eluaat met ultrapuur water (5.1) indien de geleidbaarheid hoger is dan 200 mS/cm . Verdun het eluaat zodanig dat de geleidbaarheid een waarde bereikt tussen 100 mS/cm en 200 mS/cm en noteer de toegevoegde hoeveelheid water.

Opmerking: Door de geleidbaarheid van het eluaat op een waarde lager dan ca. 75 mS/cm te brengen, wordt voorkomen dat precipitatie-reacties optreden ten gevolge van de relatief hoge concentraties aan uitgeloopte componenten.

Opmerking: Bij lage geleidbaarheden van het eluaat kan het in de kolom doorstroomde volume water berekend worden uit de massa van het opgevangen eluaat, omdat de dichtheid daarvan vrijwel gelijk is aan $1,00 \text{ l/kg}$. De dichtheid van onverdund eluaat, waarvan de geleidbaarheid hoger is dan 200 mS/cm , is echter niet bekend en doorgaans hoger dan $1,00 \text{ l/kg}$. De doorgestroomde hoeveelheid water moet in dat geval volumetrisch bepaald worden (zowel voor als na verdunnen).

7.3 ANALYSE

Verdeel het eluaat (na goed opschudden) in een gepast aantal deelmonsters voor de verschillende chemische analyses. Conserveer en bewaar elk (deel)eluaat in gepaste recipiënten volgens de richtlijnen in CMA/1/B (conservering en recipiënten).

Bepaal de concentraties van de beoogde componenten volgens de analysemethoden beschreven in CMA/2/I (anorganische analysemethoden/water).

Indien meer dan 1 ml conserveringsmiddel per 250 ml eluaat nodig is, moeten de volgens 7.3 bepaalde concentraties daarvoor worden gecorrigeerd in de berekeningen.

7.4 BLANCO TEST

Twee volumes uitloogvloeistof worden onderworpen aan de hele procedure (met uitzondering van de monstervoorbehandeling, maar inclusief de eluaatanalyse).

Doorstroom een lege kolom, compleet met afsluiters (20 cm “vul” hoogte) en aan- en afvoerslangen en filters met de uitloogvloeistof (5.1), zodat deze geheel gevuld wordt. Laat het volume uitloogvloeistof vervolgens circuleren in de kolom en aan- en afvoerleidingen. Stop de pomp na 2 dagen, ledig de kolom via de onderkant, en collecteer het (eerste) blanco eluaat. Start de pomp en vul de kolom een tweede keer met de uitloogvloeistof. Na 2 dagen wordt op gelijkaardig wijze het tweede blanco eluaat opgevangen.

Opmerking: Indien het niet mogelijk is de blanco test uit te voeren volgens bovenstaande procedure omwille van bijv. software gestuurde apparatuur voor sturing van het debiet en opvangen van eluaatfracties, mag de kolom nadat hij volledig gevuld is, doorstroomd worden volgens de reguliere procedure in 7.2.3 (dus zonder circulatie in kolom en leidingen). Het debiet bij vullen en doorstromen wordt afgestemd op de vloeistofmassa in de gevulde kolom (formule 2). Collecteer de doorstroomde uitloogvloeistof binnen de eerste week na opstart in 2 opeenvolgende blanco eluaten. Daarna mag de doorstroming gestopt worden.

Vermits deze methode wordt uitgevoerd in het kader van een specifieke regelgeving voor de acceptatie van afvalstoffen op stortplaatsen, wordt het criterium voor de analytische resultaten van de blanco test opgelegd door deze regelgeving. Herbereken hiervoor de normwaarden (uitloging, in mg/kg ds) naar concentratiewaarden ($\mu\text{g/l}$), met een L/S-verhouding van 1 l/kg ds.

De eluaten van de blanco test moeten aan de volgende minimumvoorwaarden voldoen: de concentratie van elke component die wordt beschouwd in het eerste blanco eluaat moet kleiner zijn dan de bepalingsgrenseis van de betreffende component.

De geleidbaarheid van het tweede blanco eluaat moet kleiner zijn dan $5 \mu\text{S/cm}$.

Als deze voorwaarden niet worden vervuld, dient de oorzaak van de contaminatie achterhaald te worden, en wordt de blancoprocedure herhaald. De resultaten van de blanco test worden niet afgetrokken van de resultaten van de uitloogtest.

Deze voorzorgsmaatregel houdt geen rekening met de handelingen uitgevoerd tijdens de voorbereiding van het analysemonster (zeven, verkleinen, verdelen,...).

8 BEREKENINGEN

Bereken voor iedere component de uitgeloopte hoeveelheid (emissie E) in het eluaat met de formule:

$$E = \frac{V}{m_0} \times \frac{c}{f} \quad (3)$$

waarin:

E = de uitgeloopte hoeveelheid (emissie) van een component per hoeveelheid analysemonster, in mg per kg droge stof;

c = de concentratie van die component in het opgevangen eluaat (7.3), in $\mu\text{g/l}$;

m_0 = de massa van de analyseportie in de kolom in kg droge stof;

V = het volume van het opgevangen eluaat in l;

f = is een omrekeningsfactor: $1000 \mu\text{g/mg}$.

De in formule (3) bedoelde concentratie c is de oorspronkelijk in het eluaat aanwezige concentratie; de volgens 7.3 bepaalde meetwaarde moet worden gecorrigeerd voor de in 7.2 toegevoegde hoeveelheid conserveringsmiddel indien dit meer bedraagt dan 1 ml per 250 ml eluaat.

Indien de concentratie c van een component in het eluaat beneden de bepalingsgrens ligt, moeten voor die component volgende berekening worden uitgevoerd. De $E_{L/S=10}$ wordt berekend door in formule (3) c gelijk te stellen aan de bepalingsgrens.

9 KWALITEITSCONTROLE

- Waterkwaliteit conform de gestelde eisen in §5.
- Temperatuur van het laboratorium conform de gestelde eis in §7.2.
- Regelmatige controle van het doorstromingsdebiet van kolom conform de eis in formule 2 in §7.2.3
- 1x/maand (als er kolomproeven lopen) wordt een procedure blanco volgens 7.4 uitgevoerd.
- 2 à 6 x/jaar (frequentie afstemmen op aantal uitgevoerde kolomproeven) wordt een reëel controlemonster uitloging opgestart. Hierbij worden minimaal pH en geleidbaarheid opgevolgd, alsook min. 2 relevante parameters (in functie van de uitloogbaarheid van het controlemonster) met concentratieniveau minimaal 2 x groter dan de bepalingsgrens.
- Facultatief: duplometing kolomproef op een routinemonster.

Opmerking: De kwaliteitscontrole kan desgevallend gecombineerd worden met deze van CMA/2/II/A.9.1. In dat geval moet bij de keuze van de parameters voor het controlemonster moet rekening gehouden worden met genormeerde parameters voor bouwstoffen en stortplaatsen.

10 VERSLAG

Het verslag moet ten minste de volgende gegevens bevatten:

- verwijzing naar de referentie in het CMA, indien de kolomproef niet volledig conform werd uitgevoerd moeten alle afwijkingen gemotiveerd worden zoniet mag niet naar de referentie verwezen worden;
- voorbehandeling van het analysemonster (methode van verkleinen, inclusief het drogen indien dit nodig was, fractie > 4 mm, fractie niet-breekbaar, methode van verdelen, droge stofgehalte in %;
- tijdsduur van de kolomproef (begin - einde);
- de opgevangen eluaatfractie(s) met respectievelijke L/S-waarden afgerond op maximum 2 significante cijfers;
- pH van de eluaatfractie(s);
- de onderzochte componenten en hun bepalingsgrenzen in het eluaat;
- de gemeten concentraties van de onderzochte componenten in het eluaat (in mg/l of µg/l, zoals gewenst) op maximum 2 significante cijfers;
- de berekende uitloging (emissie) van de onderzochte componenten (in mg/kg ds) bij de overeenstemmende L/S-waarde. Indien voor een parameter het analyseresultaat onder de bepalingsgrens ligt, wordt de emissie berekend op basis van de bepalingsgrens, voorafgegaan door '<';

11 REFERENTIE

- CMA/2/II/A.9.1 - Bepaling van de uitloging van anorganische componenten met de kolomproef voor bouwstof
- **NBN EN 14405:2017** - Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Up-flow percolation test (under specified conditions)
- NEN 7383:2004 - Uitloogkarakteristieken - Bepaling van de cumulatieve uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige materialen met een vereenvoudigde procedure voor de kolomproef – Vaste grond- en steenachtige materialen.
- **NBN EN 14429** Characterization of waste – Leaching behaviour test – Influence of pH on leaching with initial acid/base addition

Stenen en bodemvreemde materialen in uitgegraven bodem

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure van **september 2014**.

In Vlarebo artikel 162 met behoud van de toepassing van de voorwaarden van artikel 161 kan uitgegraven bodem alleen als bodem worden gebruikt, onder de drie volgende voorwaarden:

- het gehalte aan stenen die niet van nature aanwezig zijn, bedraagt maximaal vijf massaprocent;
- de afmeting van de stenen die niet van nature aanwezig zijn, is niet groter is dan vijftig mm. Voor de opvulling van een groeve, graverij, uitgraving of andere put, vergund volgens rubriek 60 van bijlage 1 van Vlarem I, kunnen, behalve voor de bovenste laag van 150 cm, de stenen die niet van nature aanwezig zijn, een afmeting van maximaal tweehonderd millimeter hebben, op voorwaarde dat het gehalte aan die grotere stenen maximaal één massaprocent bedraagt;
- het gehalte aan andere bodemvreemde materialen bedraagt maximaal 1 massa- en volumepercent.

Deze methode laat enkel toe om in uitgegraven bodem het gehalte aan stenen te meten en het gehalte aan bodemvreemde materialen groter dan 2 mm te bepalen. De bepaling van bodemvreemde materialen en bodemvreemde stenen kleiner dan 2 mm dient te gebeuren via visueel en/of manueel onderzoek. Het resultaat is de aanduiding van de aard van het bodemvreemd materiaal en/of stenen.

Het onderscheid tussen de stenen die al dan niet van nature ter plaatse aanwezig zijn, kan enkel gebeuren op basis van de informatie meegegeven met de boorstaat. Deze boorstaten vermelden welke stenen wel van nature aanwezig zijn. Enkel indien het laboratorium over deze gegevens beschikt, kan zij bij de bepaling van het gehalte aan stenen het onderscheid maken tussen al dan niet van nature aanwezig. Ter info wordt op het analyseverslag ook het gehalte aan stenen gerapporteerd die op natuurlijke wijze in de bodem aanwezig zijn. De bodemsaneringsdeskundige moet beslissen of dit gehalte op die locatie al dan niet van nature kan aanwezig zijn.

Indien op basis van veldwaarnemingen, de erkende bodemsaneringsdeskundige of de monsternemer na overleg met de erkende bodemsaneringsdeskundige verklaart dat meer dan 5 % bodemvreemde stenen of meer dan 1 % bodemvreemde materialen aanwezig zijn, is het weinig zinvol alsnog tot analyses over te gaan.

2 PRINCIPE

Een hoeveelheid bodemmateriaal wordt na drogen bij 105°C, gezeefd over opeenstaande zeven van 50 mm en 2 mm. In de zeefrest van 50 mm en 2 mm worden alle stenen die op natuurlijke wijze in de bodem aanwezig zijn, visueel verwijderd. Uit de zeefresten van 50 mm en 2 mm worden daarna alle bodemvreemde stenen met een pincet eruit geselecteerd en per zeeffractie gewogen. **Indien relevant, worden de stenen van 200 mm verwijderd en geteld.** De resterende zeeffracties van 50 mm en 2 mm i.e. de fracties van bodemvreemd materiaal bestaande uit glas, puinresten, hout, plantenresten, plastic,... worden per zeeffractie gewogen. Voor de verschillende deelfracties worden uit de gewogen fracties het gewichtspercentage t.o.v. vers bodemmateriaal berekend.

3 MONSTERNAME EN MONSTERVOORBEHANDELING TER PLAATSE

Voor het bekomen van een representatief monster voor het uitvoeren van de zeefanalyse is het noodzakelijk dat de monstername van de uitgegraven bodem wordt uitgevoerd met behulp van een wiellader/bulldozer. Deze bemonsteringsmethode is beschreven in CMA/1/A.15 §3.1.1 (*Afvalstoffen – grondstoffen Monsternemingstechnieken vaste materialen*). Andere bemonsteringsmethoden zijn niet toegestaan.

De minimale hoeveelheid veldmonster bedraagt:

- 100 l voor bepaling van bodemvreemde stenen groter dan 50 mm.
- 500 l voor bepaling van bodemvreemde stenen groter dan 50 en 200 mm.

Opmerking: De hoeveelheden zijn conform CMA/1/A.14 § 5.4.4 (*Afvalstoffen –grondstoffen Algemene richtlijnen monsterneming*), waarbij de **grootste afmeting van de stenen in het monster gelijk gesteld wordt aan de D₉₅ van het monster**.

Voor het bekomen van een representatief laboratoriummonster dient de monstergrootte van het veldmonster gereduceerd te worden tot:

- ca. 25 l voor bepaling van bodemvreemde stenen groter dan 50 mm
- ca. 70 l voor bepaling van bodemvreemde stenen groter dan 50 en 200 mm

Hiervoor wordt gebruik gemaakt van een statische spleetverdeler. De werkwijze hiervan is beschreven in CMA/1/A.18 (*Afvalstoffen - grondstoffen -Monstervoorbehandeling ter plaatse*) of CMA/5/A.6 (*Verkleinen monstergrootte en deelmonstername*).

Indien de afmeting aan stenen niet toelaten om een geschikte spleetverdeler te gebruiken, mag het monster gekwarteerd worden.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 op elkaar passende ronde zeven met een vierkante maaswijdte van 2 mm en 50 mm (Zeefdiameter van minimaal 400 mm)
- 4.2 droogstoof 105°C ± 5°C
- 4.3 balans met een nauwkeurigheid van 0,05 kg
- 4.4 analytische balans met een nauwkeurigheid van 0,1 g
- 4.5 boorstaat (indien beschikbaar gesteld door monsternemingsinstantie)
- 4.6 meetlat met een nauwkeurigheid van 1 mm

5 ANALYSEPROCEDURE

Weeg minimaal 25 kg (voor bepaling van bodemvreemde stenen groter dan 50 mm) of 70 kg (ca. 70 l voor bepaling van bodemvreemde stenen groter dan 50 en 200 mm) vers bodemmateriaal tot op 0,05 kg af (W₀). Dit materiaal wordt uitgespreid in een dunne laag in schalen en gedroogd bij 105°C overnacht. De schalen uit de droogstoof nemen en een paar uur aan de lucht laten afkoelen. Breng het gedroogde bodemmateriaal op een zeef van 50 mm die bovenop een zeef van 2 mm geplaatst is. Zeef het gedroogde materiaal met de hand, eventueel het materiaal met de hand bewerken (dragen van handschoenen) of aan de zeef van 2 mm enkele keramische kogels toevoegen, teneinde de aan elkaar klevende deeltjes los te maken.

Verwijder uit de fracties die op de zeef van 50 mm achterblijven, visueel de stenen die op natuurlijke wijze in de bodem aanwezig zijn (cfr boorstaten monsterneming) en weeg deze tot op 0,1 g nauwkeurig (W_1).

Verwijder uit de fracties die op de zeef van 2 mm achterblijven, visueel de stenen die op natuurlijke wijze in de bodem aanwezig zijn (cfr boorstaten monsterneming) en weeg deze tot op 0,1 g nauwkeurig (W_2).

Verwijder uit de fracties die op de zeef van 50 mm achterblijven, de bodemvreemde stenen met minimaal 1 dimensie groter dan 200 mm en tel het aantal (N_1).

Verwijder uit de fractie op de zeef van 50 mm de aanwezige bodemvreemde stenen en tel het aantal (N_2). **Weeg deze fractie tot op 0.1 g (W_6).**

Weeg vervolgens de fractie die op de zeef van 50 mm achterblijft, tot op 0,1 g nauwkeurig (W_3). Deze fractie kan aanschouwd worden als bodemvreemd materiaal andere dan stenen.

Verwijder uit de fractie op de zeef van 2 mm de aanwezige bodemvreemde stenen met een pincet en weeg deze tot op 0,1 g nauwkeurig (W_4).

Weeg vervolgens de fractie die op de zeef van 2 mm achterblijft, tot op 0,1 g nauwkeurig (W_5). Deze fractie kan aanschouwd worden als het resterend deel van het bodemvreemd materiaal andere dan stenen.

Niet-limitatieve lijst van natuurlijke materialen op de locatie waar de bodem wordt uitgegraven alsook van bodemvreemde materialen (stenen en andere) :

natuurlijk stenen	keien, zandsteen, grind, schelpen, kalksteen, leisteen
bodemvreemde stenen	metselwerkpuin, betonpuin, steenslag,...
bodemvreemd steenachtig materiaal	asfaltpuin, freesasfalt, slakken, as, sintels, glas, tegels, keramiek, kunstleien, cellenbeton, geëxpandeerde klei,...
bodemvreemd niet-steenachtig materiaal	plastic, gips, kalk, roofing, bitumen, rubber, isolatiematerialen (zoals piepschuim) metalen (zoals bouten, moeren, schroot), hout (behandeld, onbehandeld), asbestverdacht materiaal, papier, kurk, textiel, ...

6 BEREKENINGEN

W_0 = gewicht (kg) vers bodemmateriaal

N_1 = aantal bodemvreemde stenen groter dan 200 mm

N_2 = aantal bodemvreemde stenen groter dan 50 mm en kleiner dan 200mm

W_1 = gewicht (g) aan stenen op natuurlijke wijze in de bodem aanwezig groter dan 50 mm

W_2 = gewicht (g) aan stenen op natuurlijke wijze in de bodem aanwezig groter dan 2 mm

W_3 = gewicht (g) bodemvreemd materiaal andere dan stenen groter dan 50 mm

W_4 = gewicht (g) bodemvreemde stenen groter dan 2 mm en kleiner dan 50 mm

W_5 = gewicht (g) bodemvreemd materiaal andere dan stenen groter dan 2 mm en kleiner dan 50 mm

W_6 = gewicht (g) bodemvreemde stenen groter dan 50 mm en kleiner dan 200 mm

Aantal bodemvreemde stenen groter dan 200 mm = N_1

Aantal bodemvreemde stenen groter dan 50 mm = $N_1 + N_2$

$$\text{Gehalte aan stenen op natuurlijke wijze in de bodem aanwezig (\%)} = \frac{(W_1 + W_2)}{(W_0 \times 1000)} \times 100$$

$$\text{Gehalte aan bodemvreemde stenen } > 2 \text{ mm en } < 50 \text{ mm (\%)} = \frac{W_4}{(W_0 \times 1000)} \times 100$$

$$\text{Gehalte aan bodemvreemde stenen } > 50 \text{ mm en } < 200 \text{ mm (\%)} = \frac{W_6}{(W_0 \times 1000)} \times 100$$

$$\text{Gehalte aan bodemvreemd materiaal andere dan stenen (\%)} = \frac{(W_3 + W_5)}{(W_0 \times 1000)} \times 100$$

Voor de verschillende gehalten wordt het resultaat uitgedrukt in gewichtsprocent, op één decimaal. In voorkomend geval de aard van het bodemvreemd materiaal en/of stenen vermelden die kleiner zijn dan 2 mm.

Het gehalte aan bodemvreemd materiaal andere dan stenen mag maximaal **1** gewichts- en volumepercent bedragen. Volgende werkwijze wordt toegepast bij de uitvoering van deze proef:

- In eerste instantie wordt de gewichtsfractie bodemvreemd materiaal bepaald.
- Indien de gewichtsfractie bodemvreemd materiaal andere dan stenen $> 1\%$, wordt de bodem afgekeurd en dient het volumepercentage niet bepaald te worden.
- Indien de gewichtsfractie bodemvreemd materiaal andere dan stenen $< 1\%$, dient voor de kunststof- en houtfractie het volumepercentage berekend te worden. Op basis van onderstaande dichtheden en de gewichtsfracties wordt een omrekening gedaan naar de overeenkomstige volumes.

Omschrijving materiaal	Gemiddelde dichtheid (g/cm ³)
Kunststof met lage densiteit: Geëxpandeerd polystyreen (EPS) (piepschuim) Polyurethaan (PUR) (isolatie)	0,03
Houtmonsters	0,25
Bodem	1,6

7 REFERENTIES

- ISO 10381-8:2006 Soil quality - Sampling - Part 8: Guidance on sampling of stockpiles
- EN 933-1:2012 Tests for geometrical properties of aggregates - Part 1: Determination of particle size distribution - Sieving method

Uitloging van anorganische componenten uit granulaire materialen en slib met de enkelvoudige schudtest

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Opmerkingen	3
4	Apparatuur en materiaal	4
5	Reagentia	4
6	Monsterbehandeling	4
6.1	<i>Monsterneming</i>	4
6.2	<i>Monsterbereiding</i>	4
6.3	<i>Bepaling van het droge stofgehalte (%) en het relatief vochtgehalte (%)</i>	5
6.4	<i>Analyseportie</i>	6
7	Procedure	6
7.1	<i>Uitvoering van de enkelvoudige schudtest</i>	6
7.1.1	<i>voorbereiding</i>	6
7.1.2	<i>uitloogstap</i>	6
7.1.3	<i>scheiding vloeistof-vaste stof</i>	7
7.2	<i>Analyse</i>	7
7.3	<i>Blanco test</i>	8
8	Berekeningen	8
9	Kwaliteitscontrole	9
10	Verslag	9
11	Referenties	9

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.12 van **november 2014**.

Deze methode beschrijft de uitloging uit vaste stoffen met een deeltjesgrootte kleiner dan **4 mm** (met of zonder verkleining van het materiaal) in de enkelvoudige schudtest bij een vloeistof-tot-vaste-stof verhouding (L/S) van 10 l/kg ds. De methode is geschikt voor bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit granulaire materialen en afvalstoffen met een droge stofgehalte van meer dan 10% (zoals baggerspecie, ruimingsspecie, waterbodembodem en andere pasteuze afvalstoffen). Het resultaat van deze bepaling is de afgifte van componenten (in mg per kg droge stof) die optreedt onder de experimentele testcondities, zoals hierna beschreven.

Opmerking: Bij overschrijding van het DOC gehalte kan op vraag van de klant een heranalyse voor DOC aangevraagd worden na uitloging bij 1 welbepaalde pH waarde tussen 7.5 en 8 volgens EN 14429 (VLAREM artikel 5.2.4.1.7 §4).

2 PRINCIPE

Het testmateriaal, met een deeltjesgrootte kleiner dan **4 mm** (eventueel verkregen door verkleinen van het materiaal), wordt gedurende 24 uren in contact gebracht met de uitloogvloeistof (ultrapuur water) met behulp van een overkopmenger. De methode is gebaseerd op de aanname dat een evenwichtstoestand (of een bijna-evenwichtstoestand) wordt bereikt tussen de vloeistof en de vaste fasen gedurende de testperiode. Na 24 uren wordt het vaste residu afgescheiden door filtratie met verhoogde druk. De concentraties van de uitgeloopte componenten in het gefiltreerde supernatant (eluaat) worden bepaald volgens de methoden beschreven in CMA/2/I (anorganische analysemethoden/water). De gemeten concentraties worden omgerekend naar uitloging in mg/kg ds.

Ook de pH-waarde en de geleidbaarheid van het eluaat worden bepaald. Deze parameters bepalen dikwijls het uitlooggedrag van het materiaal, en zijn dus belangrijk in de beoordeling van de uitloogtest.

3 OPMERKINGEN

Deze methode werd ontwikkeld om voornamelijk anorganische componenten te onderzoeken. Er wordt geen rekening gehouden met de specifieke eigenschappen van niet-polaire organische componenten en met microbiologische processen in organisch afbreekbaar materiaal.

Deze methode is mogelijk niet toepasbaar op materialen met een zodanige waterinhoud of wateraffiniteit dat een goede menging van de vaste stof met de voorziene hoeveelheid vloeistof niet kan bereikt worden.

Deze methode is mogelijk niet toepasbaar op materialen die een reactie ondergaan met de uitloogvloeistof, resulterend in vb. overmatige gasontwikkeling, een solidificerend effect of een overmatige warmteontwikkeling.

Door het verkleinen van het materiaal worden nieuwe oppervlakken blootgesteld die mogelijk een verandering in de uitloogkarakteristieken teweegbrengen.

Het gebruik van enkel deze methode laat niet toe het uitlooggedrag van een materiaal te bepalen.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 afsluitbare PE of glazen flessen met een inhoud van 1000 ml. De glazen flessen moeten een afsluiting hebben van inert materiaal, vb. PTFE
Voor anorganische componenten worden flessen van PE geprefereerd, behalve voor stalen waarin Hg wordt geanalyseerd
- 4.2 overkopmenger (werkzaam bij 5 omwentelingen/min).
- 4.3 filtreerapparatuur, geschikt voor filtratie bij verhoogde druk (minimaal 0,3 MPa; 3 bar) en voor filters met diameter 142 mm
- 4.4 niet eerder gebruikte membraanfilters met diameter 142 mm voor de filtreerapparatuur met een poriëngrootte van 0,45 μm
- 4.5 analytische balans met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,1$ g
- 4.6 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden
- 4.7 geleidbaarheidsmeter met een meetnauwkeurigheid beter dan 5 $\mu\text{S/cm}$
- 4.8 thermometers voor omgevingstemperatuur en temperatuur van de eluaten
- 4.9 monsterrecipiënten (flessen) voor bewaring eluaat
- 4.10 breekapparatuur: bijv. kaakbreker
- 4.11 zeefapparatuur met nominale maaswijdte van 4 mm
- 4.12 monsterverdeler of uitrusting om te kwarteren (facultatief)
- 4.13 centrifuge, werkend bij 2000 - 4000 g (facultatief)

5 REAGENTIA

Ultra puur water: gedemineraliseerd water, gedistilleerd water of water met een zelfde zuiverheid ($5 < \text{pH} < 7$), met een geleidbaarheid van ten hoogste 5 $\mu\text{S/cm}$.

6 MONSTERBEHANDELING

6.1 MONSTERNEMING

De monsterneming moet gebeuren volgens gebruikelijke monsternemingsprocedures om een representatief laboratoriummonster te bekomen.

Het materiaal dat in het labo toekomt (laboratoriummonster) moet tenminste 2 kg droge stof bedragen. Gebruik een monsterverdeler of kwarteer om het materiaal verder op te splitsen.

6.2 MONSTERBEREIDING

De enkelvoudige schudproef wordt bij voorkeur uitgevoerd op het laboratoriummonster als dusdanig namelijk in dezelfde toestand zoals het materiaal aan het laboratorium overhandigd werd (korrelgrootte, vochtgehalte). Indien het monster waaruit het analysemonster wordt verkregen een

voorbehandeling (bijv. verkleinen van de deeltjesgrootte) moet ondergaan, wordt verwezen naar de werkwijzen monstervoorbehandeling zoals beschreven in CMA/5/A.1 tot en met A.9.

Voor de uitvoering van deze testmethode moet ten minste 95% (massa) van het analysemonster een deeltjesgrootte hebben kleiner dan **4 mm**. Hiertoe wordt het materiaal (laboratoriummonster) gezeefd en wordt de zeefrest gewogen. Indien de zeefrest minder dan 5% (massa) bedraagt, wordt de zeefrest terug bij de zeefdoorval gevoegd en gehomogeniseerd. Indien het grovere materiaal (zeefrest) meer dan 5% (massa) bedraagt, wordt de volledige grovere fractie verkleind. Het materiaal mag in geen geval fijngemalen worden. Niet-breekbaar materiaal (bijv. metallische deeltjes zoals moeren, bouten, schroef) wordt verwijderd en het gewicht en de aard ervan wordt genoteerd. De methode van verkleinen wordt eveneens gedocumenteerd en gerapporteerd. Na eventuele verkleining wordt het verkleinde en het gezeefde materiaal gemengd (met uitzondering van het niet-breekbaar materiaal).

Uit het gehomogeniseerde materiaal wordt het analysemonster genomen.

Indien het materiaal niet kan worden gebroken of gezeefd omwille van zijn vochtigheid, mag het worden voorgedroogd. Dit mag niet bij hogere temperatuur dan 40°C gebeuren.

OPMERKINGEN

Ten gevolge van het breken en zeven kan contaminatie van het materiaal optreden zodanig dat dit de uitloging van belangrijke componenten beïnvloedt, bijv. Co en W bij kaakbrekers uitgerust in wolraamcarbide, of Cr, Ni, Mo en V uit roestvaststalen breek- of zeeftoestellen.

Vezelachtige materialen en plastics kunnen meestal verkleind worden na cryogene behandeling.

Drogen kan leiden tot oxidatie en/of carbonatie. Indien het materiaal als niet-geoxideerd of niet-gecarbonateerd materiaal dient getest te worden, moet het droogproces onder inerte atmosfeer uitgevoerd worden.

Er kunnen belangrijke verschillen optreden in de resultaten van de uitloogtest die afhankelijk zijn van de methode van verkleinen en van het materiaal zelf. Verschillen te wijten aan verschillen in deeltjesgrootte kunnen bepaald worden door het bepalen van de deeltjesgrootteverdeling. Voor zeer smalle verdelingen kunnen die verschillen groot worden, vooral bij de grotere deeltjesgrootten.

6.3 BEPALING VAN HET DROGE STOFGEHALTE (%) EN HET RELATIEF VOCHTGEHALTE (%)

Het analysemonster bekomen na 6.2 wordt niet verder gedroogd.

Het droge stofgehalte d_s van het analysemonster moet bepaald worden op een separaat deelmonster dat gedroogd is bij $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ volgens CMA 2/II/A.1 (droogrest).

Het relatief vochtgehalte rv (%) is de verhouding tussen de massa water aanwezig in het materiaal en de massa van het overeenkomend gedroogd materiaal. Voor de bepaling wordt verwezen naar CMA/2/IIA.1. De berekening van het relatief vochtgehalte rv , uitgedrukt in %, is als volgt:

$$\text{relatief vochtgehalte } rv = \frac{m_b - m_c}{m_c - m_a} \times 100 \text{ (\%)} \quad (1)$$

met

m_a = massa van de lege kroes, in g

m_b = massa van de kroes met nat monster, in g

m_c = massa van de kroes met gedroogd monster, in g

6.4 ANALYSEPORTIE

Voor het uitvoeren van de enkelvoudige schudproef in enkelvoud is een analyseportie nodig met een natte massa overeenkomstig met $0.090 \text{ kg} \pm 0.005 \text{ kg}$ droge stof, met gekend droge stofgehalte en relatief vochtgehalte r_v (6.3), en waarvan ten minste 95 % (m/m) van de deeltjes kleiner is dan 4 mm.

7 PROCEDURE

De enkelvoudige schudtest wordt uitgevoerd bij kamertemperatuur ($20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$).

7.1 UITVOERING VAN DE ENKELVOUDIGE SCHUDTEST

7.1.1 VOORBEREIDING

Weeg volgens formule (2) een hoeveelheid nat analysemonster m_w in, gelijk aan $0.090 \text{ kg} \pm 0.005 \text{ kg}$ droge stof (m_D). Het analysemonster wordt bekomen door verdelen of kwarteren.

$$m_w = \frac{m_D}{ds} \times 100 \quad (2)$$

met:

ds = droge stof gehalte (%)

m_D = massa van benodigde hoeveelheid monster uitgedrukt in droge stof (kg ds)

m_w = overeenkomstige massa van het in te wegen nat monster (kg)

Met het oog op de vereisten voor een minimale hoeveelheid aan vloeistof bestemd voor analyse, kan het nodig zijn om een grotere hoeveelheid analysemonster te gebruiken, en een overeenkomend groter volume uitloogvloeistof. Deze afwijking van de methode dient vermeld te worden in het verslag.

Breng dit analysemonster kwantitatief over in een 1000 ml-recipiënt.

Het volume van 1000 ml is gekozen in combinatie met de massa van 90 g ds om de vrije ruimte (hoeveelheid lucht) in de fles boven de uitloogvloeistof te minimaliseren. Voor materialen met lage dichtheid is het mogelijk dat hiervan dient afgeweken te worden. Men moet echter steeds trachten de vrije ruimte in de fles beperkt te houden. Deze afwijking moet gerapporteerd worden.

7.1.2 UITLOOGSTAP

Voeg volgens formule (3) een hoeveelheid uitloogvloeistof L toe, zodat een vloeistof-tot-vaste stof verhouding (L/S) gelijk aan $10 \text{ l/kg ds} \pm 2 \%$ gerealiseerd wordt tijdens de extractie. Noteer het volume toegevoegde uitloogvloeistof en de overeenkomstige L/S-ratio. Zorg ervoor dat een goede menging bereikt wordt van vaste stof en vloeistof.

$$L = \left(10 - \frac{rv}{100}\right) \times m_D \quad (3)$$

waarin:

L = volume uitloogvloeistof (l)

m_D = massa droge stof van het monster (kg)

rv = relatief vochtgehalte (%)

Plaats de afgesloten fles onmiddellijk in een overkopmenger. Noteer de begintijd. Schud gedurende 24 uren $\pm$ 0,5 uren bij een schudsnelheid gelijk aan 5 omwentelingen/min. Het gebruik van een overkopmenger moet bezinking van de vaste stof op de bodem van de fles gedurende de extractie vermijden. Registreer de temperatuur tijdens de uitloging.

Bij sommige materialen ontstaat een gasontwikkeling bij bevochtiging. Voorbeelden hiervan zijn AVI vliegias en straalgrit, die metallische partikels kunnen bevatten. Indien gasontwikkeling optreedt, kan de fles tijdens de uitloogtest een paar keer voorzichtig geopend worden, om zo te hoge druk in de fles te vermijden. Dit moet gerapporteerd worden.

7.1.3 SCHEIDING VLOEISTOF-VASTE STOF

Stop het schudtoestel na 24 uren $\pm$ 0,5 uren. Noteer de eindtijd van schudden.

Decanteer onmiddellijk (minimaal 200 ml) in drukfiltratie eenheid zodanig dat minimaal 150 ml filtraat wordt bekomen. ~~Laat de vaste gesuspendeerde deeltjes bezinken gedurende 15 minuten $\pm$ 5 minuten.~~

Filtreer het eluaat bijna volledig over een membraanfilter van 0.45 μ m, met behulp van een drukfiltreerapparaat. Spoelen van de filter met water of een ander solvent, na filtratie, is niet toegelaten. Noteer de eindtijd van de filtratie.

OPMERKINGEN

Indien het filtreren niet mogelijk is in een periode van 1 uur aan een eluaatsnelheid van ten minste 30 ml/cm²/uur (i.e. moeilijk te filtreren monsters) kan voorafgaandelijk aan de 0.45 μ m filtratie centrifugatie (minimum 15 min bij 2000 tot 3000 g) worden toegepast. Deze procedure dient vermeld te worden in het verslag.

Voorafgaandelijk aan de filtratie is bezinking niet toegelaten.

Er mag voor de vloeistof-vaste stof scheiding geen gebruik gemaakt worden van additieven (calcium chloride, ammoniumzouten,...)

7.2 ANALYSE

Meet onmiddellijk de pH ($\pm$ 0,1 pH-eenheid) volgens de methode CMA/2/I/A.1 van het eluaat (7.1.3). Noteer de pH-waarde en temperatuur.

Meet de geleidbaarheid ($\pm$ 1%) volgens de methode CMA/2/I/A.2.

Verdun het eluaat met ultra puur water indien de geleidbaarheid hoger is dan 200 mS/cm. Verdun het eluaat zodanig dat de geleidbaarheid een waarde bereikt tussen 100 mS/cm en 200 mS/cm en noteer de toegevoegde hoeveelheid water.

Door de geleidbaarheid van het eluaat op een waarde lager dan ca. 200 mS/cm te brengen, wordt voorkomen dat precipitatiereacties optreden ten gevolge van de relatief hoge concentraties aan uitgeloopte componenten.

Verdeel het eluaat (na goed opschudden) in een gepast aantal deelmonsters voor de verschillende chemische analyses. Conserveer en bewaar elk (deel)eluaat in gepaste recipiënten volgens de richtlijnen in CMA/1/B (conservering en recipiënten).

Bepaal de concentratie van de op te volgen componenten in het eluaat conform de analysevoorschriften beschreven in CMA/2/I (anorganische analysemethoden/water).

Indien meer dan 1 ml conserveringsmiddel per 250 ml eluaat nodig is, moeten de volgens 7.2 bepaalde concentraties daarvoor worden gecorrigeerd in de berekeningen (8).

7.3 BLANCO TEST

Een volume uitloogvloeistof van 0,95 liter wordt onderworpen aan de volledige testmethode (met uitzondering van de zeving, verkleining en verdelingsstap, maar inclusief de eluaatanalyse).

Ter controle van de reinigingsprocedure, dient de meting van de geleidbaarheid van de blanco traceerbaar te zijn.

Het eluaat van de blanco test moet aan de volgende minimumvoorwaarden voldoen: in het eluaat moet de concentratie van elke component die wordt beschouwd kleiner zijn dan 20% van de concentratie bepaald in het eluaat van het geteste materiaal; of de concentratie van elke component die wordt beschouwd moet kleiner zijn dan de bepalingsgrenseis van de betreffende component. De beschouwde componenten zijn al deze die ook bepaald worden in het eluaat van het geteste materiaal.

Als deze voorwaarden niet worden vervuld, dient de contaminatie verminderd te worden. De resultaten van de blanco test worden niet afgetrokken van de resultaten van de uitloogtest.

Deze voorzorgsmaatregel houdt geen rekening met de handelingen uitgevoerd tijdens de voorbereiding van het analysemonster (zeven, verkleinen, verdelen,...).

8 BEREKENINGEN

De analyse van het eluaat geeft de concentratie van de componenten in het eluaat, in mg/l. Het uiteindelijke resultaat van de test wordt uitgedrukt als de uitgeloopte hoeveelheid van de component ten opzichte van de totale massa van het analysemonster, in mg/kg droge stof.

Bereken voor iedere component de uitgeloopte hoeveelheid (emissie E), op basis van de droge stof, met de formule:

$$E_{es} = c \times \left(\frac{L}{m_D} + \frac{rv}{100} \right) \quad (4)$$

met:

E_{es} = de uitgeloopte hoeveelheid van een component in de enkelvoudige schudproef bij $L/S = 10$ (in mg/kg droge stof)

c = de concentratie van die component in het eluaat (mg/l), houd rekening met eventuele verdunning bij hogere geleidbaarheid

L = het volume uitloogvloeistof dat toegevoegd werd (l)

rv = het relatief vochtgehalte (in % van de droge massa, zoals berekend aan de hand van vergelijking 2)

m_D = de massa van het analysemonster, uitgedrukt in droge stof (kg ds)

De in formule (4) bedoelde concentratie c is de oorspronkelijk in het eluaat aanwezige concentratie; de volgens 7.2 bepaalde meetwaarde moet worden gecorrigeerd voor de toegevoegde hoeveelheid conserveringsmiddel indien dit meer bedraagt dan 1 ml per 250 ml eluaat.

9 KWALITEITSCONTROLE

- Waterkwaliteit conform de gestelde eisen in §5.
- Temperatuur van het laboratorium conform de gestelde eis in §7.
- Per meetreeks (=meetdag) wordt een procedure blanco volgens 7.3 uitgevoerd.
- Per meetweek wordt een reëel controlemonster uitloging opgestart. Hierbij worden minimaal pH en geleidbaarheid opgevolgd, alsook min. 2 relevante metalen (in functie van de uitloogbaarheid van het controlemonster) met concentratieniveau minimaal 2 x groter dan de bepalingsgrens.
- Facultatief: diplometing schudproef op een routinemonster.

10 VERSLAG

Het verslag moet minimaal volgende gegevens bevatten:

- verwijzing naar de referentie in het CMA. Indien de enkelvoudige schudproef niet volledig conform werd uitgevoerd moeten alle afwijkingen gemotiveerd worden zoniet mag niet naar de referentie verwezen worden;
- voorbehandeling van het analysemonster (methode van verkleinen, inclusief het drogen indien dit nodig was, fractie > 4 mm, fractie niet-breekbaar, droge stofgehalte ds (%) en relatief vochtgehalte rv (%));
- uitvoerdatum van de proef;
- de verhouding vloeistof-tot-vaste stof in de proef;
- pH van het eluaat;
- de onderzochte componenten en hun bepalingsgrenzen in het eluaat;
- de gemeten concentraties van de onderzochte componenten in het eluaat (in mg/l of µg/l, zoals gewenst) op maximum 2 significante cijfers; de berekende uitloging (emissie) van de onderzochte componenten (in mg/kg ds) bij de overeenstemmende L/S-waarde. Indien voor een parameter het analyseresultaat onder de bepalingsgrens ligt, wordt de emissie berekend op basis van de bepalingsgrens, voorafgegaan door '<'.

11 REFERENTIES

- NBN EN 12457-2: 2002 Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)
- NBN EN 14429:2015 Characterization of waste – Leaching behaviour test – Influence of pH on leaching with initial acid/base addition

Analysemethoden voor afvalstoffen op stortplaatsen

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.13 van **februari 2013**.

In deze CMA methode wordt een overzicht gegeven van de te analyseren parameters in het kader van aanvaardbaarheidscriteria voor afvalstoffen op stortplaatsen met referentie naar de bijhorende CMA procedure of Internationale/Europese normering.

2 MONSTERVEROORBEHANDELING

Vooraangaandelijk aan de bepaling van de verschillende parameters is het noodzakelijk dat de te analyseren monsters dienen gehomogeniseerd te worden en verfijnd te worden om alzo juiste en reproduceerbare resultaten te bekomen. De monsterveroorbehandelingsprocedures zijn beschreven in CMA deel 5 *Monsterveroorbehandeling*.

3 ANALYSEMETHODEN

In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de parameters en de bijhorende CMA referentiemeetmethoden voor de analyse van de eluaten. De analyses worden steeds uitgevoerd op een representatief monster en na uitloging volgens CMA/2/II/A.12 of CMA/2/II/A.9.5.

Ter informatie zijn de Europese normmethoden die opgenomen zijn in NBN EN 16192:2011, eveneens toegevoegd in Tabel 1.

Tabel 1: Analysemethoden eluaten

Parameter	Referentie CMA methode	Europese normmethoden opgenomen in EN 16192
pH	CMA/2/I/A	ISO 10523:2008
Geleidbaarheid	CMA/2/I/A	EN 27888:1993
As	CMA/2/I/B	EN ISO 11885:2009 EN ISO 11969:1996 EN ISO 15586:2003 EN ISO 17294-1:2006 EN ISO 17294-2:2004
Ba	CMA/2/I/B	EN ISO 11885:2009 EN ISO 17294-1:2006 EN ISO 17294-2:2004
Cd	CMA/2/I/B	ISO 8288:1996 EN ISO 11885:2009 EN ISO 15586:2003 EN ISO 17294-1:2006 EN ISO 17294-2:2004
Cr totaal	CMA/2/I/B	EN ISO 11885:2009 EN ISO 15586:2003 EN ISO 17294-1:2006 EN ISO 17294-2:2004
Chroom VI	CMA/2/I/C	ISO 11083:1994

Parameter	Referentie CMA methode	Europese normmethoden opgenomen in EN 16192
		EN ISO 10304-3:1997 EN ISO 23913:2009
Cu	CMA/2/I/B	ISO 8288:1986 EN ISO 11885:2009 EN ISO 15586:2003 EN ISO 17294-1:2006 EN ISO 17294-2:2004
Hg	CMA/2/I/B	EN 1483:2007 EN ISO 17852:2008
Mo	CMA/2/I/B	EN ISO 11885:2009 EN ISO 15586:2003 EN ISO 17294-1:2006 EN ISO 17294-2:2004
Ni	CMA/2/I/B	ISO 8288:1986 EN ISO 11885:2009 EN ISO 15586:2003 EN ISO 17294-1:2006 EN ISO 17294-2:2004
Pb	CMA/2/I/B	ISO 8288:1986 EN ISO 11885:2009 EN ISO 15586:2003 EN ISO 17294-1:2006 EN ISO 17294-2:2004
Sb	CMA/2/I/B	EN ISO 11885:2009 EN ISO 15586:2003 EN ISO 17294-1:2006 EN ISO 17294-2:2004
Se	CMA/2/I/B	EN ISO 11885:2009 EN ISO 15586:2003 EN ISO 17294-1:2006 EN ISO 17294-2:2004 ISO 9965:1993
Zn	CMA/2/I/B	ISO 8288:1986 EN ISO 11885:2009 EN ISO 15586:2003 EN ISO 17294-1:2006 EN ISO 17294-2:2004
Fenolen (fenolindex)	CMA/2/I/D	EN ISO 14402:1999** ISO 6439:1990
Ammonium	CMA/2/I/E	EN ISO 11732:2005 EN ISO 14911:1999 ISO 7150-1:1984
Cyanide (totaal)	CMA/2/I/C	EN ISO 14403:2002*** ISO 6703-2:1984***
Chloride	CMA/2/I/C	ISO 9297:1989 EN ISO 10304-1:2009 EN ISO 15682:2001
Fluoride	CMA/2/I/C	EN ISO 10304-1:2009**** ISO 10359-1:1992

Parameter	Referentie CMA methode	Europese normmethoden opgenomen in EN 16192
Nitriet	CMA/2/I/C	EN 26777:1993 EN ISO 10304-1:2009 EN ISO 13395:1996
Sulfaat	CMA/2/I/C	EN ISO 10304-1:2009 ISO 22743:2006
DOC (opgeloste organische koolstof)*	CMA/2/I/D	EN 1484:1997
TDS (droogrest)	CMA/2/I/A	EN 15216:2007
Zuurbindend vermogen	-	

*als de afvalstoffen bij hun eigen pH-waarde niet aan de voorgeschreven waarde voor DOC voldoen, kunnen ze eventueel worden getest bij L/S = 10 l/kg en een pH tussen 7,5 en 8,0 volgens CEN/TS 14429. Hiervoor dient een afzonderlijke analyseaanvraag ingediend te worden.

**na destillatie

***gedefinieerd als gemakkelijk vrijzetbare cyaniden

****voor eluaten met een laag organisch gehalte

In Tabel 2 is een overzicht gegeven van de parameters en de bijhorende referentiemeetmethoden voor de analyse van vaste afvalstoffen. De analyses worden steeds uitgevoerd op een representatief monster.

Tabel 2: Analyse van vaste stoffen

Parameter	CMA methode
Gloeiverlies	CMA/2/II/A.2
Steekvastheid	CMA/2/II/A.4
TOC	CMA/2/II/A.7
Minerale olie	CMA/3/R1
Extraheerbare apolaire koolwaterstoffen	CMA/3/C
Oplosmiddelen (aspecifiek)	CMA/3/Q
EOX	CMA/3/N
PCB (7 congenere)	CMA/3/I
BTEX	CMA/3/E
PAK	CMA/3/B

4 REFERENTIES

- NBN EN 16192:2011 Characterization of waste - Analysis of eluates.
- EN 1483:2007, Water quality — Determination of mercury — Method using atomic absorption spectrometry
- EN 1484:1997, Water analysis — Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)
- EN 15216:2007, Characterization of waste — Determination of total dissolved solids (TDS) in water and eluates
- EN 26777:1993, Water quality — Determination of nitrite — Molecular absorption spectrometric method (ISO 6777:1984)
- EN 27888:1993, Water quality — Determination of electrical conductivity (ISO 7888:1985)

- prEN ISO 5667-3, Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples (ISO/DIS 5667-3:2010)
- EN ISO 9562:2004, Water quality — Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX) (ISO 9562:2004)
- EN ISO 10304-1:2009, Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (ISO 10304-1:2007)
- EN ISO 10304-3:1997, Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate (ISO 10304-3:1997)
- EN ISO 11732:2005, Water quality — Determination of ammonium nitrogen — Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection (ISO 11732:2005)
- EN ISO 11885:2009, Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ISO 11885:2007)
- EN ISO 11969:1996, Water quality — Determination of arsenic — Atomic absorption spectrometric method (hydride technique) (ISO 11969:1996)
- EN ISO 13395:1996, Water quality — Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection (ISO 13395:1996)
- EN ISO 14402:1999, Water quality — Determination of the phenol index by flow analysis (FIA and CFA) (ISO 14402:1999)
- EN ISO 14403:2002, Water quality — Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis (ISO 14403:2002)
- EN ISO 14911:1999, Water quality — Determination of dissolved Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ using ion chromatography — Method for water and waste water (ISO 14911:1998)
- EN ISO 15586:2003, Water quality — Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (ISO 15586:2003)
- EN ISO 15682:2001, Water quality — Determination of chloride by flow analysis (CFA and FIA) and photometric and potentiometric detection (ISO 15682:2000)
- EN ISO 17294-1:2006, Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 1: General guidelines (ISO 17294-1:2004)
- EN ISO 17294-2:2004, Water quality — Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) — Part 2: Determination of 62 elements (ISO 17294-2:2003)
- EN ISO 17852:2008, Water quality — Determination of mercury — Method using atomic fluorescence spectrometry (ISO 17852:2006)
- EN ISO 23913:2009, Water quality — Determination of chromium(VI) — Method using flow analysis (FIA and CFA) and spectrometric detection (ISO 23913:2006)
- ISO 6439:1990, Water quality — Determination of phenol index — 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distillation
- ISO 6703-2:1984, Water quality — Determination of cyanide — Part 2: Determination of easily liberatable cyanide
- ISO 7150-1:1984, Water quality — Determination of ammonium — Part 1: Manual spectrometric method
- ISO 8288:1986, Water quality — Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead — Flame atomic absorption spectrometric methods
- ISO 9297:1989, Water quality — Determination of chloride — Silver nitrate titration with chromate indicator
- ISO 9965:1993, Water quality — Determination of selenium — Atomic absorption spectrometric method (hydride technique)
- ISO 10359-1:1992, Water quality — Determination of fluoride — Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water

- ISO 10523:2008, Water quality — Determination of pH
- ISO 11083:1994, Water quality — Determination of chromium (VI) — Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide
- ISO 22743:2006, Water quality — Determination of sulfates — Method by continuous flow analysis (CFA)
- CEN/TS 14429:2005 Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Influence of pH on leaching with initial acid/base addition
- CEN/TS 15364:2006 Characterization of waste - Leaching behaviour tests - Acid and base neutralization capacity test.

Analysemethoden voor houtafval

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.14 van november 2007.

Voor de karakterisatie van houtafval en de toetsing aan de richtwaarden voor niet-verontreinigd behandeld houtafval (cfr. art. 5.2.3bis.4.14 §1. van Vlarem II) dienen verschillende parameters bepaald te worden. Deze 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 parameters en de bijhorende referentiemeetmethoden zijn beschreven in Tabel 1. In Tabel 2 zijn alternatieve meettechnieken opgenomen.

2 MONSTERVERORBEHANDELING

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 monsterverorbehandelingsprocedure voor houtafval is beschreven in CMA/5/B.1.

3 ANALYSEMETHODEN

In Tabel 1 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.

Parameter	Eenheid	Ontsluitingsmethode	Analysemethode ¹
Droge stof	%	-	CMA/2/II/A.1
Arseen	mg/kg ds	10 g, verassen, 450°C, 6 uur CMA/2/II/A.3 ⁽¹⁾	CMA/2/I/B.1- ICP-AES
Koper	mg/kg ds	10 g, verassen, 450°C, 6 uur CMA/2/II/A.3 ⁽¹⁾	CMA/2/I/B.1- ICP-AES
Lood	mg/kg ds	10 g, verassen, 450°C, 6 uur CMA/2/II/A.3 ⁽¹⁾	CMA/2/I/B.1- ICP-AES
Chroom	mg/kg ds	10 g, verassen, 450°C, 6 uur CMA/2/II/A.3 ⁽¹⁾	CMA/2/I/B.1- ICP-AES
Fluoride	mg/kg ds	CMA/2/II/B.2 – Bomverbranding	CMA/2/I/C.1.1 - ISE
Chloride	mg/kg ds	CMA/2/II/B.2– Bomverbranding	CMA/2/I/C.3 - IC
Pentachloor-	mg/kg ds	Extractie	CMA/3/V

¹ ICP-AES: inductief gekoppeld plasma atoomemissiespectrometrie; ISE: ion-selectieve electrode; IC: ionenchromatografie

fenol		methanol/dichloormethaan	
Benzo-a-pyreen	mg/kg ds	Extractie methanol/dichloormethaan	CMA/3/V

Tabel 1: Overzicht analyseparameters en referentiemeetmethoden

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

waarbij

CMA/2/II/A.1	Watergehalte en droogrest
CMA/2/I/B.1	Elementen met inductief gekoppeld plasma atomaire emissiespectrometrie (ICP-AES)
CMA/2/I/C.3	Opgeloste anionen – bromide, chloride, fluoride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat - door vloeistofchromatografie
CMA/2/II/A.3	Gesloten microgolfoven destructiemethode met salpeterzuur, zoutzuur en waterstoffluoride
CMA/2/II/B.2	Zwavel en halogenen na zuurstofverbranding in gesloten bom
CMA/2/I/C.1.1	Fluoride met ion-selectieve electrode
CMA/3/V	Pentachloorfenol en benzo(a)pyreen in houtafval

In Tabel 2 zijn alternatieve analysetechnieken opgenomen.

Parameter	Eenheid	Analysemethode ²
Arseen	mg/kg ds	CMA/2/I/B.2 – ET-AAS
Koper	mg/kg ds	CMA/2/I/B.2 – ET-AAS
Lood	mg/kg ds	CMA/2/I/B.2 – ET-AAS
Chroom	mg/kg ds	CMA/2/I/B.2 – ET-AAS
Fluoride	mg/kg ds	CMA/2/I/C.1.2 – FA CMA/2/I/C.3 – IC
Chloride	mg/kg ds	NBN EN ISO 15682:2001 ⁽¹⁾ ISO 9297:1989 ⁽¹⁾

Tabel 2: Overzicht alternatieve meetmethoden

⁽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	Elementen met atomaire absorptie spectrometrie met grafietoven (ET-AAS)
CMA/2/I/C.1.2	Fotometrische bepaling van fluoride in water mbv een doorstroomanalyzesysteem (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)

² AAS: atoomabsorptiespectrometrie; FA: flow analyzer

ISO 9297:1989

Water quality – Determination of chloride – Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method)

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 (10 g) 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 **fluoride en chloride**: 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	Richtwaarde (mg/kg ds)	Ontsluitings-gewicht (g)	Eindvolume (ml)	Analyse techniek	Bepalingsgrens ⁽¹⁾ (mg/kg ds)
As	2	10 g	100	ICP-AES	0.20
Cu	20	10 g	100	ICP-AES	1.8
Pb	90	10 g	100	ICP-AES	1.2
Cr	30	10 g	100	ICP-AES	0.44
F	30	0.8 g	50	ISE/FA	2.8
Cl	600	0.8 g	50	IC	62
PCP	3	1 g		GC-MS	0.06
Benzo(a) pyreen	0.5	1 g		GC-MS	0.12

⁽¹⁾ De bepalingsgrens voor de metaalconcentraties zijn deze zoals bepaald in het Vito rapport 2007/MIM/R/041 *Prestatiekenmerken pakket 9 Specifieke verbrandingsparameters*.

Kjeldahlstikstof

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Belangrijke opmerkingen	3
4	Monsterbehandeling	4
5	Apparatuur en materiaal	4
6	Reagentia en oplossingen	5
7	Analyseprocede	5
7.1	<i>Destructie</i>	5
7.2	<i>Destillatie</i>	6
7.3	<i>Eigenlijke bepaling</i>	6
8	Controle analyses en evaluatie van de meting	6
9	Referenties	6

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.16 van maart 2006.

De methode laat toe de organisch gebonden stikstof (Kjeldahl stikstof) in vaste en pasteuze stoffen te bepalen, vooropgesteld dat zij onder de gekozen werkomstandigheden geoxideerd kunnen worden tot ammoniumionen.

In de beschreven methode wordt stikstof, vervat in nitraat en nitriet, niet aangetast en dus ook niet meebepaald. De vrije ammoniumionen worden wel meebepaald daar zij niet vooraf worden verwijderd.

De methoden voor de bepaling van ammonium zijn beschreven in CMA/2/I/E.

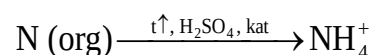
~~De ammoniumbepaling in het destillaat kan met volgende analysetechnieken uitgevoerd worden:~~

- ~~• spectrofotometrische bepaling met een doorstrooianalysesysteem beschreven in CMA/2/I/B.4.2;~~
- ~~• titrimetrisch bepaling beschreven in CMA/2/IV/4;~~
- ~~• manuele spectrofotometrische bepaling beschreven in CMA/2/I/B.4.1.~~

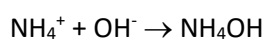
Alhoewel voor de analyse vers materiaal wordt gebruikt, worden de resultaten gerapporteerd op droge stof basis. Bijgevolg dient het droge stof gehalte volgens CMA/2/II/A.1 bepaald te worden.

2 PRINCIPE

De organisch gebonden stikstof wordt in een warm zwavelzuurmilieu, in aanwezigheid van seleen of koper katalysatoren, gedestruëerd en omgezet in ammoniumzouten.



Na toevoegen van een overmaat natriumhydroxide worden deze omgezet in ammoniak.



Door stoomdestillatie wordt de gevormde ammoniak uit het alkalisch medium afgezonderd en opgevangen in een geschikt absorbens. De keuze van absorbens is afhankelijk van de geselecteerde analysemethode. Bij een titrimetrische bepaling wordt opgevangen in een boorzuoroplossing, zoals hieronder beschreven, en getitreerd met zoutzuur of zwavelzuur; bij een spectrofotometrische bepaling wordt opgevangen in een verdunde zwavelzuuroplossing of zoutzuuroplossing.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- stikstofverbindingen in de vorm van azide, azine, azo-verbindingen, hydrazine, nitraat, nitriet, nitroso-verbindingen, oxime, semi-carbazone en nitrile worden niet mee gedestruëerd en bijgevolg niet mee bepaald.
- het toevoegen van het oxidatiemengsel zorgt voor de aanwezigheid van de nodige katalysatoren en oxidantia. Zo zorgt de aanwezigheid van kalium- of natriumsulfaat voor de verhoging van het kookpunt van het zwavelzuur (betere oxidatie). Te hoge zoutconcentraties worden best vermeden, daar de oxidatie van het ammoniumion dan niet uit te sluiten is.

Seleen en koper zorgen, door hun katalytische werking, voor een betere oxidatie van de verschillende substanties.

- het destillatietoestel moet vóór gebruik grondig gereinigd worden, door een hoeveelheid ultra puur water over te destilleren. Deze handeling wordt ook herhaald na destillatie van een ammoniumhoudend monster.
- bij de spectrofotometrische bepaling dienen monster- en ijkoplossingen dezelfde temperatuur te hebben.

4 MONSTERBEHANDELING

Monsters dienen bewaard te worden bij 4°C. Richtlijnen voor monstervoorbehandeling zijn opgenomen in CMA/5/B.3.

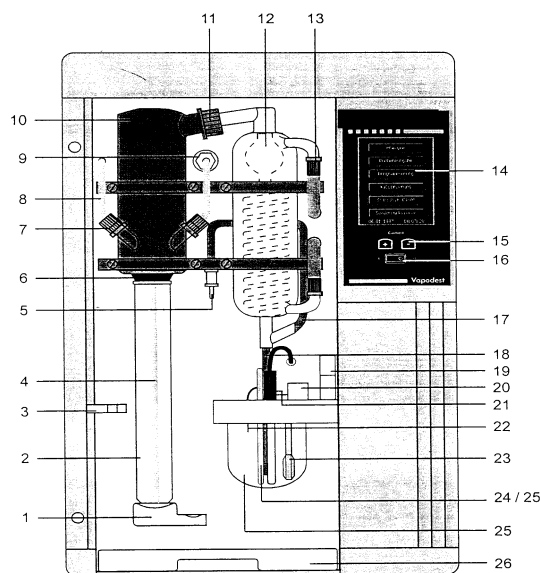
5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 5.1 destructieapparaat met destructiebuis (zie figuur 2)
- 5.2 regelbare verwarmblok (voorzien voor het plaatsen van de destructiebuis)
- 5.3 stoomdestillatietoestel (zie figuur 1)
- 5.4 pipetten
- 5.5 maatkolven
- 5.6 gegradueerde bekertjes (voor het opvangen van het destillaat)

Het destillatie-apparaat:

Voornaamste onderdelen:

1. klem voor vastzetten van destructiebuis
2. destructiebuis
4. teflon buis: voor aanzuigen van monster, toevoegen van reagentia en stoom
5. ventilatieklep
6. dichting
8. aanvoerbuis voor NaOH
12. condenser
14. display met touch sensitive screen voor sturing
15. toetsen
16. aan/uit schakelaar
18. destillaat uitstroomslang



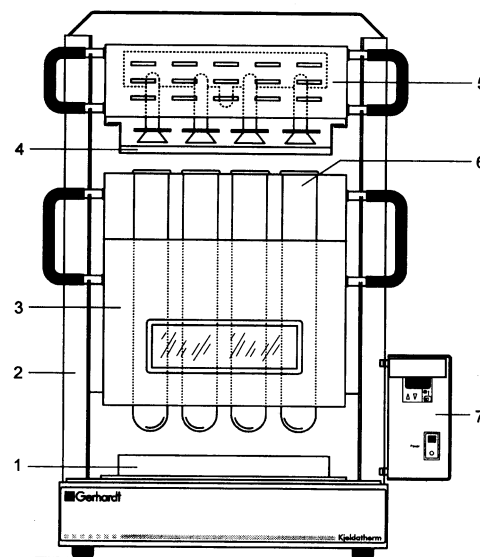
Figuur 1: destillatieapparaat

Het destructietoestel:

Het toestel bestaat uit volgende onderdelen (zie figuur 2):

1. verwarmingsblok
2. kader met vaste posities voor buizenhouder en afzuigeenheid
3. houder voor 8 destructiebuizen
4. druppelvanger die onder de afzuigkapjes komt
5. houder met afzuigkapjes aangesloten op afzuiging d.m.v. een waterstraalpomp
6. destructiebuis
7. stuureenheid

Voor de afzuigeenheid (5) en de buizenhouder (3) zijn er in de kader vaste posities voorzien waarin deze kunnen worden opgehangen. De houders zijn voorzien van handvaten.



Figuur 2: destructietoestel

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Alle reagentia worden aangemaakt met ultra puur water: ultra puur water (elektrische geleidbaarheid kleiner dan $0,1 \text{ mS m}^{-1}$, equivalent met een weerstand groter dan $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$ bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

- 6.1 natriumhydroxide-oplossing 50 %: los 500 g NaOH pellets op in 1 liter ultra puur water
- 6.2 boorzuoroplossing (40 g/l): 40 g boorzuur (H_3BO_3) oplossen in 1 liter ultra puur water
- 6.3 zwavelzuur, $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{c}}$ 95%
- 6.4 seleen katalysator mengsel:
meng 1000 g natriumsulfaat met 50 g seleen poeder

Opm. 1: indien gelijkwaardigheid kan aangetoond worden mag een koper katalysator gebruikt worden ipv een seleen katalysator. Hiervoor wordt 1000 g natriumsulfaat gemengd met 100 g kopersulfaat pentahydraat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Opm. 2: Katalysatormengsels zijn commercieel verkrijgbaar in tabletvorm en kunnen gebruikt worden indien gelijkwaardigheid kan aangetoond worden met de beschreven katalysator.

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 DESTRUCTIE

- breng een gekende hoeveelheid vers monster met een gewichtsequivalent van $0,25 - 0,5 \text{ g}$ droge stof over in een destructiebuis.

- voeg voorzichtig 10 ml zwavelzuur en 5 g katalysatormengsel toe en draai met de destructiebuis totdat alles goed gemengd is.

Opm. Voorafgaandelijke bevochtiging van droge monsters is noodzakelijk om een goed contact tussen monster en zwavelzuur te bekomen.

- plaats de buis in de destructieblok en verwarm langzaam om het aanwezige water te verwijderen.
- verwarm de destructiebuis heviger zodat het mengsel kookt. Het zwavelzuur condenseert tot ongeveer de helft van de destructiebuis. Witte dampen van zwaveltrioxide zullen zichtbaar worden boven het vloeistofniveau. Zorg ervoor dat de temperatuur beneden 400°C blijft.
- de inhoud van de destructiebuis zal uiteindelijk helder worden. Destruueer het mengsel verder gedurende minimaal 60 minuten.
- laat afkoelen en voeg traag 40 ml ultra puur water toe terwijl men voorzichtig schudt om kristallisatie van het destruaat te vermijden.

7.2 DESTILLATIE

- bevestig de destructiebuis aan het destillatieapparaat
- plaats een gegradueerde beker gevuld met 50 ml boorzuur aan de opvangzijde van de destillatie eenheid. Zorg ervoor dat de opening onder het vloeistofniveau zit.
- voeg 30 ml NaOH toe. Destilleer ongeveer 150 ml destillaat over (de hoeveelheid nodig voor kwantitatieve bepaling is afhankelijk van het type toestel) en spoel het uiteinde van de condensor af.
- indien noodzakelijk, leng het destillaat aan tot een gekend volume met ultra puur water.
- tussen 2 destillaties wordt gedurende 5 minuten ultra puur water gedestilleerd om contaminatie te verhinderen

Opm.: Rechtstreekse analyse op het destruaat kan worden uitgevoerd indien gelijkwaardigheid met de methode na destillatie kan worden aangetoond.

7.3 EIGENLIJKE BEPALING

De methoden voor de bepaling van ammonium zijn beschreven in CMA/2/I/E.

~~De ammoniumbepaling in het destillaat kan met volgende analysetechnieken uitgevoerd worden:~~

- ~~• titrimetrisch bepaling beschreven in CMA/2/IV/4;~~
- ~~• spectrofotometrische bepaling met een doorstroomanalysesysteem beschreven in CMA/2/I/B.4.2;~~
- manuele spectrofotometrische bepaling beschreven in CMA/2/I/B.4.1.

8 CONTROLE ANALYSEN EN EVALUATIE VAN DE METING

- op regelmatige tijdstippen wordt er een blancobepaling uitgevoerd met 5 ml water.

9 REFERENTIES

- EN 13342: 2000 Characterization of sludges – Determination of Kjeldahl nitrogen.

Uitloging van anorganische componenten uit bodemmaterialen met de enkelvoudige schudproef

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Opmerkingen	3
4	Apparatuur en materiaal	3
5	Reagentia	4
6	Monsterbehandeling	4
6.1	<i>Monsterneming en -grootte</i>	4
6.2	<i>Monsterbereiding</i>	4
6.3	<i>Bepaling van het droge stofgehalte (%) en het relatief vochtgehalte (%)</i>	5
6.4	<i>Analyseportie</i>	5
7	Procedure	6
7.1	<i>Uitvoering van de enkelvoudige schudtest</i>	6
7.1.1	<i>voorbereiding</i>	6
7.1.2	<i>uitloogstap</i>	6
7.1.3	<i>scheiding vloeistof-vaste stof</i>	7
7.2	<i>Analyse</i>	7
7.3	<i>Blanco test</i>	7
8	Berekeningen	8
9	Kwaliteitscontrole	8
10	Verslag	8
11	Referenties	9

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.19 van **november 2019**.

Deze methode beschrijft een test die informatie geeft over de uitloging uit bodem en bodemmaterialen bij een vloeistof-tot-vaste-stof verhouding (L/S) van 10 l/kg ds. **Deze schudproef is eveneens van toepassing op zeefzand bij de zelfcontrole in het kader van het eenheidsreglement voor gerecycleerde granulaten** <https://www.ovam.be/gerecycleerdegranulaten>.

Deze methode is geschikt voor bepaling van de uitloging van anorganische componenten. De methode is van toepassing op partijen die redelijkerwijs kunnen aanzien worden als bodem. Het testmateriaal heeft een korrelgrootte kleiner dan of gelijk aan 4 mm (met of zonder verkleining).

Het resultaat van deze bepaling is de afgifte van componenten (in mg per kg droge stof) die optreedt onder de experimentele testcondities, zoals hierna beschreven.

2 PRINCIPE

Het testmateriaal, met een deeltjesgrootte kleiner dan of gelijk aan 4 mm (met of zonder deeltjesgrootteverkleining) wordt gedurende 24 uren in contact gebracht met de uitloogvloeistof (ultrapuur water). De methode is gebaseerd op de aanname dat een evenwichtstoestand (of een bijna-evenwichtstoestand) wordt bereikt tussen de vloeistof en de vaste fasen gedurende de testperiode. Na 24 uren wordt het vaste residu afgescheiden door filtratie met verhoogde druk. De concentraties van de uitgeloopte componenten in het gefiltreerde supernatant (eluaat) worden bepaald volgens de methoden beschreven in CMA/2/I (anorganische analysemethoden/water). Na de test worden de uitloogomstandigheden geregistreerd: pH en geleidbaarheid van de uitloogvloeistof (redoxpotentiaal is facultatief) zoals deze opgelegd worden door het testmateriaal.

3 OPMERKINGEN

Deze methode geeft informatie over de uitloging uit bodem.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 afsluitbare HDPE, PP of borosilicaatglazen, uitloogrecipiënten met een inhoud van 1000 ml. De glazen flessen moeten een afsluiting hebben van inert materiaal, vb. PTFE.

Opmerking 1: Voor niet-geconserveerde monsters voor Hg-analyses moeten glazen flessen gebruikt worden (risico op Hg contaminatie door atmosferisch Hg).

- 4.2 overkopmenger (werkzaam bij 5 omwentelingen/min) of rollenbank welke een snelheid van de uitloogrecipiënten induceert van 10 omwenteling/min.
- 4.3 filtreerapparatuur, geschikt voor filtratie bij verhoogde druk (minimaal 0,3 MPa; 3 bar) en voor filters met diameter 142 mm

- 4.4 niet eerder gebruikte membraanfilters met diameter 142 mm voor de filtreerapparatuur met een poriëngrootte van 0,45 μm . De membraanfilters zijn glasvezelfilters zonder organische lijmen, of bestaan uit geregenereerd cellulose (bijv. S&S RC55 of vergelijkbare kwaliteit), celluloseacetaat, PTFE.
- 4.5 analytische balans met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,1$ g
- 4.6 pH-meter met een meetnauwkeurigheid beter dan $\pm 0,05$ pH-eenheden
- 4.7 geleidbaarheidsmeter met een meetnauwkeurigheid beter dan 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- 4.8 redoxpotentiaalmeter (facultatief)
- 4.9 maatcilinders voor volumebepaling, met een meetnauwkeurigheid van 1%
- 4.10 thermometers voor omgevingstemperatuur en temperatuur van de eluaten
- 4.11 monsterrecipiënten (flessen) voor bewaring eluaat
- 4.12 breekapparatuur: kaakbreker of gelijkwaardig
- 4.13 zeefapparatuur met nominale maaswijdte van 4 mm

Opmerking2: Ten gevolge van het zeven kan contaminatie van het materiaal optreden zodanig dat dit de uitloging van belangrijke componenten beïnvloedt, bijv. Cr, Ni, Mo uit roestvaststalen zeven of weekmakers uit kunststof zeven.

- 4.14 monsterverdeler of uitrusting om te kwarteren (facultatief)
- 4.15 centrifuge, werkend bij 2000 - 4000 g (facultatief)

5 REAGENTIA

Ultra puur water: gedemineraliseerd water, gedistilleerd water of water met een zelfde zuiverheid ($5 < \text{pH} < 7$), met een geleidbaarheid van ten hoogste 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

6 MONSTERBEHANDELING

6.1 MONSTERNEMING EN -GROOTTE

De monsterneming moet gebeuren volgens gebruikelijke monsternemingsprocedures om een representatief laboratoriummonster te bekomen.

De hoeveelheid materiaal die aan het labo geleverd wordt (laboratoriummonster) moet tenminste de inhoud van een 2 liter-recipiënt bedragen (recipiënt dient volledig gevuld te zijn). Hieruit wordt volgens CMA/5/B.3 en CMA/5/B.4 een analysemonster bereid van 1 liter.

6.2 MONSTERBEREIDING

Voor de uitvoering van deze testmethode moet ten minste 95% (massa) van het analysemonster een deeltjesgrootte hebben kleiner dan 4 mm. Hiertoe wordt het materiaal (laboratoriummonster) gezeefd en wordt de zeefrest gewogen. Indien de zeefrest minder dan 5% (massa) bedraagt, wordt de zeefrest terug bij de zeefdoorval gevoegd en gehomogeniseerd. Indien het grovere materiaal (zeefrest) meer dan 5% (massa) bedraagt, wordt de volledige grovere fractie verkleind. Het materiaal mag in geen geval fijngemalen worden. Niet-breekbaar materiaal (bijv. metallische deeltjes zoals moeren, bouten, schroef) wordt verwijderd en het gewicht en de aard ervan wordt genoteerd. De methode van verkleinen wordt eveneens gedocumenteerd en gerapporteerd. Na

eventuele verkleining wordt het verkleinde en het gezeefde materiaal gemengd (met uitzondering van het niet-breekbaar materiaal).

Uit het gehomogeniseerde materiaal wordt het analysemonster genomen.

Indien het materiaal niet kan worden gebroken of gezeefd omwille van zijn vochtigheid, mag het worden voorgedroogd. Dit mag niet bij hogere temperatuur dan 40°C gebeuren.

OPMERKINGEN

Ten gevolge van het breken en zeven kan contaminatie van het materiaal optreden zodanig dat dit de uitloging van belangrijke componenten beïnvloedt, bijv. Co en W bij kaakbrekers uitgerust in wolframcarbide, of Cr, Ni, Mo en V uit roestvaststalen breek- of zeeftoestellen.

Vezelachtige materialen en plastics kunnen meestal verkleind worden na cryogene behandeling.

Drogen kan leiden tot oxidatie en/of carbonatatie. Indien het materiaal als niet-geoxideerd of niet-gecarbonateerd materiaal dient getest te worden, moet het droogproces onder inerte atmosfeer uitgevoerd worden.

Er kunnen belangrijke verschillen optreden in de resultaten van de uitloogtest die afhankelijk zijn van de methode van verkleinen en van het materiaal zelf. Verschillen te wijten aan verschillen in deeltjesgrootte kunnen bepaald worden door het bepalen van de deeltjesgrootteverdeling. Voor zeer smalle verdelingen kunnen die verschillen groot worden, vooral bij de grotere deeltjesgrootten.

6.3 BEPALING VAN HET DROGE STOFGEHALTE (%) EN HET RELATIEF VOCHTGEHALTE (%)

Het analysemonster bekomen na §6.2 wordt niet verder gedroogd.

Het droge stofgehalte ds van het analysemonster moet bepaald worden op een separaat deelmonster dat gedroogd is bij $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ volgens CMA 2/II/A.1 (droogrest).

Het relatief vochtgehalte rv (%) is de verhouding tussen de massa water aanwezig in het materiaal en de massa van het overeenkomend gedroogd materiaal. Het relatief vochtgehalte wordt in rekening gebracht bij het vaststellen van de L/S-verhouding. Voor de bepaling wordt verwezen naar CMA/2/II/A.1. De berekening van het relatief vochtgehalte rv, uitgedrukt in %, is als volgt:

$$\text{relatief vochtgehalte rv} = \frac{m_b - m_c}{m_c - m_a} \cdot 100 \quad (\%) \quad (1)$$

met

m_a = massa van de lege kroes, in g

m_b = massa van de kroes met nat monster, in g

m_c = massa van de kroes met gedroogd monster, in g

6.4 ANALYSEPORTIE

Voor het uitvoeren van de enkelvoudige schudproef in enkelvoud wordt, uit het analysemonster, bekomen na §6.2, een analyseportie genomen met een natte massa overeenkomstig met $0.090 \text{ kg} \pm 0.005 \text{ kg}$ droge stof, met gekend droge stofgehalte en relatief vochtgehalte rv (6.3), en waarvan de deeltjesgrootte kleiner is dan 4 mm.

7 PROCEDURE

De enkelvoudige schudtest wordt uitgevoerd bij kamertemperatuur (20 ± 5 °C).

7.1 UITVOERING VAN DE ENKELVOUDIGE SCHUDTEST

7.1.1 VOORBEREIDING

Weeg volgens formule (2) een hoeveelheid nat analysemonster m_w in, gelijk aan $0,090 \text{ kg} \pm 0.005$ kg droge stof (m_D). Het analysemonster wordt bekomen door verdelen of kwarteren.

$$m_w = \frac{m_D}{ds} \times 100 \quad (2)$$

waarin:

ds = droge stof gehalte (%)

m_D = massa van benodigde hoeveelheid monster uitgedrukt in droge stof (kg ds)

m_w = overeenkomstige massa van het in te wegen nat monster (kg)

Met het oog op de vereisten voor een minimale hoeveelheid aan vloeistof bestemd voor analyse, kan het nodig zijn om een grotere hoeveelheid analysemonster te gebruiken, en een overeenkomend groter volume uitloogvloeistof. Deze afwijking van de methode dient vermeld te worden in het verslag.

Breng dit analysemonster kwantitatief over in een 1000 ml-recipient.

Opmerking 3: Het volume van 1000 ml is gekozen in combinatie met de massa van 90 g ds om de vrije ruimte (hoeveelheid lucht) in de fles boven de uitloogvloeistof te minimaliseren. Indien hiervan afgeweken wordt, moet dit gerapporteerd worden. Men moet echter steeds trachten de vrije ruimte in de fles beperkt te houden.

7.1.2 UITLOOGSTAP

Voeg volgens formule (3) een hoeveelheid uitloogvloeistof L toe, zodat een vloeistof-tot-vaste stof verhouding (L/S) gelijk aan $10 \text{ l/kg ds} \pm 2\%$ gerealiseerd wordt tijdens de extractie. Noteer het volume toegevoegde uitloogvloeistof en de overeenkomstige L/S-ratio. Zorg ervoor dat een goede menging bereikt wordt van vaste stof en vloeistof.

$$L = \left(10 - \frac{rv}{100} \right) \times m_D \quad (3)$$

waarin:

L = volume uitloogvloeistof (l)

m_D = massa droge stof van het monster (kg)

rv = relatief vochtgehalte (%)

Plaats de afgesloten fles onmiddellijk in het schudtoestel (4.2). Noteer de begintijd. Schud gedurende 24 uren $\pm 0,5$ uren bij een schudsnelheid gelijk aan 5 omwentelingen/min (overkopmenger) of 10 omwenteling/min (rollenbank). Dit moet bezinking van de vaste stof op de bodem van de fles gedurende de extractie vermijden. Registreer de temperatuur tijdens de uitloging.

7.1.3 SCHEIDING VLOEISTOF-VASTE STOF

Stop het schudtoestel na 24 uren $\pm$ 0,5 uren. Noteer de eindtijd van schudden.

Decanteer onmiddellijk (minimaal 200 ml) in drukfiltratie eenheid zodanig dat minimaal 150 ml filtraat wordt bekomen. Filtreer het eluaat over een membraanfilter van 0.45 μm , met behulp van een drukfilterapparaat. Spoelen van de filter met water of een ander solvent, na filtratie, is niet toegelaten. Noteer de eindtijd van de filtratie.

Opmerking 4: Indien het filtreren niet mogelijk is in een periode van 1 uur aan een eluaatsnelheid van ten minste 30 ml/cm²/uur (i.e. moeilijk te filtreren monsters) kan voorafgaandelijk aan de 0.45 μm filtratie centrifugatie (minimum 15 min bij 2000 tot 3000 g) worden toegepast. Deze procedure dient vermeld te worden in het verslag.

Opmerking 5: Voorafgaandelijk aan de filtratie is bezinking niet toegelaten.

7.2 ANALYSE

Meet onmiddellijk de pH ($\pm$ 0,1 pH-eenheid) volgens de methode CMA/2/I/A.1 van het eluaat (7.1.3). Noteer de pH-waarde en temperatuur.

Meet de geleidbaarheid ($\pm$ 1%) volgens de methode CMA/2/I/A.2.

Verdeel het eluaat (na goed opschudden) in een gepast aantal deelmonsters voor de verschillende chemische analyses. Conserveer en bewaar elk (deel)eluaat in gepaste recipiënten volgens de richtlijnen in CMA/1/B (conservering en recipiënten).

Bepaal de concentratie van de op te volgen componenten in het eluaat conform de analysevoorschriften beschreven in CMA/2/I (anorganische analysemethoden/water).

Indien meer dan 1 ml conserveringsmiddel per 250 ml eluaat nodig is, moeten de volgens 7.2 bepaalde concentraties daarvoor worden gecorrigeerd in de berekeningen (8).

7.3 BLANCO TEST

Een volume uitloogvloeistof van 0,95 liter wordt onderworpen aan de volledige testmethode (met uitzondering van de zeving, verkleining en verdelingsstap, maar inclusief de eluaatanalyse).

Ter controle van de reinigingsprocedure, dient de meting van de geleidbaarheid van de blanco traceerbaar te zijn.

Het eluaat van de blanco test moet aan de volgende minimumvoorwaarden voldoen: in het eluaat moet de concentratie van elke component die wordt beschouwd kleiner zijn dan 20% van de concentratie bepaald in het eluaat van het geteste materiaal; of de concentratie van elke component die wordt beschouwd moet kleiner zijn dan 20% van de concentratie in het eluaat van een limietwaarde waarmee de testresultaten vergeleken worden. De beschouwde componenten zijn al deze die ook bepaald worden in het eluaat van het geteste materiaal.

Als deze voorwaarden niet worden vervuld, dient de contaminatie verminderd te worden. De resultaten van de blanco test worden niet afgetrokken van de resultaten van de uitloogtest.

Deze voorzorgsmaatregel houdt geen rekening met de handelingen uitgevoerd tijdens de voorbereiding van het analysemonster (zeven, verkleinen, verdelen,...).

8 BEREKENINGEN

De analyse van het eluaat geeft de concentratie van de componenten in het eluaat, in mg/l. Het uiteindelijke resultaat van de test wordt uitgedrukt als de uitgeloopte hoeveelheid van de component ten opzichte van de totale massa van het analysemonster, in mg/kg droge stof.

Bereken voor iedere component de uitgeloopte hoeveelheid (emissie E), op basis van de droge stof, met de formule:

$$E_{es} = c \times \left(\frac{L}{m_D} + \frac{rv}{100} \right) \quad (4)$$

waarin:

E_{es} = de uitgeloopte hoeveelheid van een component in de enkelvoudige schudproef bij $L/S = 10$ (in mg/kg droge stof)

c = de concentratie van die component in het eluaat (mg/l)

L = het volume uitloogvloeistof dat toegevoegd werd (l)

rv = het relatief vochtgehalte (in % van de droge massa, zoals berekend aan de hand van vergelijking 2)

m_D = de massa van het analysemonster, uitgedrukt in droge stof (kg ds)

De in formule (4) bedoelde concentratie c is de oorspronkelijk in het eluaat aanwezige concentratie; de volgens 7.2 bepaalde meetwaarde moet worden gecorrigeerd voor de toegevoegde hoeveelheid conserveringsmiddel indien dit meer bedraagt dan 1 ml per 250 ml eluaat.

9 KWALITEITSCONTROLE

- Waterkwaliteit conform de gestelde eisen in §5.1.
- Temperatuur van het laboratorium conform de gestelde eis in §7.
- Per meetreeks (=meetdag) wordt een procedure blanco volgens 7.3 uitgevoerd.
- Per meetweek wordt een reëel controlemonster uitloging opgestart. Hierbij worden minimaal pH en geleidbaarheid opgevolgd, alsook min. 2 relevante metalen (in functie van de uitloogbaarheid van het controlemonster) met concentratieniveau minimaal 2 x groter dan de bepalingsgrens.
- Facultatief: duplometing schudproef op een routinemonster.

10 VERSLAG

Het verslag moet minimaal volgende gegevens bevatten:

- verwijzing naar de referentie in het CMA. Indien de enkelvoudige schudproef voor uitgegegraven grond niet volledig conform werd uitgevoerd moeten alle afwijkingen gemotiveerd worden zoniet mag niet naar de referentie verwezen worden;
- voorbehandeling van het analysemonster (methode van verkleinen en/of drogen en/of verwijderde metalen voorwerpen indien dit nodig was, droge stofgehalte ds (%) en relatief vochtgehalte rv (%));
- uitvoerdatum van de proef;
- de verhouding vloeistof-tot-vaste stof in de proef;
- pH van het eluaat;
- de onderzochte componenten en hun bepalingsgrenzen in het eluaat;
- de gemeten concentraties van de onderzochte componenten in het eluaat op maximum 2 significante cijfers;
- de berekende uitloging (emissie) van de onderzochte componenten (in mg/kg ds) bij de overeenstemmende L/S-waarde. Bij analyseresultaten onder de bepalingsgrens moeten voor de emissie zowel een ondergrens als bovengrens aangegeven worden.

11 REFERENTIES

- EN 12457-2: Characterization of waste - Leaching - Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges - Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction); September 2002 (version accepted for publication as EN)
- ISO/TS 21268-2:2007 Soil quality - Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials -- Part 2: Batch test using a liquid to solid ratio of 10 l/kg dry matter

pH in bodem en waterbodem

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.20 van februari 2011.

De methode beschrijft een procedure voor de bepaling van de pH in een 1:5 (volume fractie) suspensie van bodem in 1 M KCl.

De procedure zoals beschreven in NBN EN 15933:2012 is van toepassing mits volgende aanpassingen:

- § 1 Toepassingsgebied: extractievloeistof is 1M KCl;
- § 3 Principe: extractievloeistof is 1M KCl
- § 6.2 Apparatuur: gecombineerde glaselectrode: voor het nulpunt van de glaselectrode wordt een maximale afwijking van 0.30 pH eenheden of ± 18 mV vooropgesteld; de waarde van de helling moet gelegen zijn tussen 95% en 102% van de theoretische helling;
- § 7 Monstervoorbehandeling: De analyse wordt uitgevoerd op het monster gedroogd bij 40°C en gezeefd over een zeef met maaswijdte van 2 mm.

Opmerking : de pH bepaling kan eveneens uitgevoerd worden op een luchtgedroogd bodemonmonster

- § 8.1 Bereiding van de suspensie: extractievloeistof is 1M KCl
Naast het mechanisch schudden gedurende 60 minuten is eveneens het mechanisch schudden gedurende een kortere periode en het manueel schudden van de suspensie toegestaan met als doel de bodem grondig te suspenderen in de extractie oplossing. Een minimale contacttijd tussen bodem en KCl oplossing van 2 uur is noodzakelijk. (referentie: VITO rapport 2007/MIM/R/023);
- § 8.2 : de kalibratie van de pH-meter en de pH-meting zelf moet uitgevoerd worden conform ISO 10523:2008 *Water quality – Determination of pH*;
- § 8.2 : $20 \pm 5^\circ\text{C}$;
- § 8.2 : de kalibratie wordt gecontroleerd door een onafhankelijke bufferoplossing te meten. In het gebied tussen 4 en 10 zal de gemeten pH-waarde niet meer dan 0.1 pH eenheden afwijken van de theoretische bufferwaarde;
- § 8.3 : $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

2 REFERENTIE

- NBN EN 15933:2012 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of pH.
- ISO 10390:2005 Soil quality - Determination of pH.
- ISO 10523: 2008 Water quality – Determination of pH.
- C. Vanhoof, B. Van Hasselt, K. Duyssens en K. Tirez, Bepaling van pH in bodem, VITO rapport 2007/MIM/R/023,
https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/rapport_pH_2006.pdf
- C. Vanhoof, H. Van den Broeck, S. Hofman, Groep AN en K. Tirez, Vergelijkende metingen van pH in bodem, VITO rapport 2009/MANT/R/068,
https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/rapport_pH_2009_finaal.pdf

Geleidbaarheid in bodem

1 TOEPASSINGSGEBIED

Dit is een nieuwe methode.

De methode beschrijft een procedure voor de bepaling van de geleidbaarheid. Voorbehandelde bodem wordt gedurende 30 minuten met water geëxtraheerd bij 20 ± 1 °C bij een extractieverhouding van 1:5 (m/V) om de electrolyten op te lossen. De specifieke elektrische geleidbaarheid van het gefiltreerde extract wordt gemeten en het resultaat wordt gecorrigeerd naar een temperatuur van 25°C.

De procedure zoals beschreven in ISO 11265:1994 is van toepassing mits onderstaande aanvulling:

2 PROCEDURE

- Voor de meting van de geleidbaarheid wordt gerefereerd naar CMA/2/I/A.2.

3 REFERENTIE

- ISO 11265:1994 Soil quality - Determination of the specific electrical conductivity.

Vlottende, niet-vlottende verontreinigingen en glas op granulaire materialen

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	APPARATUUR EN MATERIAAL	4
4	MONSTERNEMING EN MONSTERBEHANDELING	4
4.1	<i>Monsterneming en monstervoorbehandeling ter plaatse</i>	4
4.2	<i>Monstervoorbehandeling in labo</i>	5
5	ANALYSEPROCEDURE	6
5.1	<i>Bepaling niet-vlottende verontreinigingen (X)</i>	6
5.2	<i>Bepaling glas (R_g)</i>	6
5.3	<i>Bepaling vlottende verontreinigingen (FL)</i>	6
5.4	<i>Controle op achterblijvende niet-vlottende verontreinigingen (X) en glas (R_g)</i>	7
6	BEREKENINGEN	9
7	VERSLAG	9
8	REFERENTIES	10
BIJLAGE A		11

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.22 van september 2021.

De methode beschrijft de bepaling van vlottende, niet-vlottende verontreinigingen en glas in granulaire materialen (korrelmaat van 0 tot D, met D maximaal 90 mm) in het kader van de karakterisering van grondstoffen voor gebruik in of als bouwstof. Alle vlottende deeltjes worden beschouwd als een verontreiniging.

Het resultaat van deze bepaling is een aanduiding van het volume-massagehalte aan vlottende verontreinigingen en van het massa % niet-vlottende verontreinigingen in de granulaire materialen. Glas wordt in deze procedure als een specifieke fractie bepaald en uitgedrukt in massa %.

De methode is gebaseerd op EN 933-11 (2009). Ze wordt toegepast op de fractie 4-63 mm van granulaire materialen, op voorwaarde dat de massa van de zeeffractie > 4 mm minstens 15 % van het totale (analyse)monster bedraagt. Deze methode is niet van toepassing op fijnkorrelige granulaire materialen (zoals brekerzeefzand, zie CMA/2/II/A.23).

Opmerking: fijnkorrelige granulair materiaal waarvan de massa van de zeeffractie > 4 mm minder dan 15 % van het totaal monster bedraagt worden onderzocht volgens CMA/2/II/A.23.

2 PRINCIPE

Het gedroogde analysemonster wordt gezeefd over de zeven van 63 en 4 mm. De fracties > 63 mm en < 4 mm worden niet verder geanalyseerd.

Uit de zeeffractie 4/63 worden in eerste instantie via hand-picking de visueel zichtbare niet-vlottende verontreinigingen (X, zie Tabel 2) en glas (Rg) en vlottende verontreinigingen (FL, zie Tabel 2) gesorteerd.

Vervolgens wordt de resterende zeeffractie 4/63 mm in een bak met water gebracht. Door roeren wordt een scheiding bekomen tussen de drijvende delen (vlottende verontreinigingen) en de rest van de zeeffractie.

De vlottende verontreinigingen worden verzameld en hun totaalvolume wordt bepaald (FL). Daartoe worden de vlottende verontreinigingen eerst ~~afgedroogd~~ drooggedept en vervolgens ondergedompeld in een maatcilinder met water om het volume te bepalen.

De rest van de zeeffractie in de waterbak zijn de niet-vlottende materialen, waaronder ook niet-vlottende verontreinigingen (X) en/of glas. De resterende zeeffractie wordt uit de waterbak genomen, gedroogd, en uitgespreid op een vlak oppervlak. Hieruit worden optioneel¹ de achterblijvende (gewassen) niet-vlottende verontreinigingen (X) en glas (Rg) via hand-picking gesorteerd. Vervolgens wordt de massa van de verzamelde niet-vlottende verontreinigingen (X) en glas (Rg) bepaald, en wordt het overeenkomstig gehalte berekend.

¹ Bij onvoldoende zichtbaarheid van de aard/herkomst van de deeltjes in de gedroogde testportie

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

3.1 spleetverdeler met gepaste spleetopening

Opmerking: de spleetverdeler moet van een even aantal openingen zijn voorzien, niet minder dan acht. De breedte van de openingen moet ten minste twee maal de grootste korrelgrootte bedragen, om te voorkomen dat de grootste fracties klemraken of achterblijven.

3.2 analytische balans met een weegbereik van minstens 10 kg en meetnauwkeurigheid van 1 g + analytische balans met een weegbereik van 200 g met een meetnauwkeurigheid van 0,1 g.

3.3 geventileerde droogstoof met thermostaat instelbaar op temperaturen $40^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, en instelbaar op $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ of $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$

Opmerking: voor het drogen van asfaltdelen met mogelijkheid tot rechtstreeks afvoer van de dampen naar de buitenlucht.

3.4 schalen of breedvlakbakken om minstens 10 kg material te drogen

3.5 testzeven met maaswijdte of vierkante perforaties van 63 en 4 mm. ~~en van 200 μm .~~

3.6 een waterbak met 3 tot 5 maal het volume van het analysemonster

3.7 adsorberend papier om materiaaldeeltjes droog te deppen

3.8 maatcilinder met afleesschaal en plunjer. De maatcilinder bezit een voldoende capaciteit om de vlottende materialen volledig onder te dompelen in water. De diameter van de cilinder wordt, afhankelijk van de korrelmaat D van het puingranulaat, oordeelkundig gekozen zodat alle vlottende materialen in 1 keer kunnen worden ondergedompeld en de aflezing toch voldoende relevant kan gebeuren. De plunjer dient vrij te kunnen bewegen in de maatcilinder (De diameter van de plunjer verschilt met de inwendige diameter van de maatcilinder maximum 2 tot 3 mm). De afleesschaal laat een aflezing toe in volume-eenheden met een nauwkeurigheid van 1 cm^3 of in hoogtes met een nauwkeurigheid in mm.

4 MONSTERNEMING EN MONSTERBEHANDELING

4.1 MONSTERNEMING EN MONSTERVEROORBEHANDELING TER PLAATSE

Het verzamelmonster (veldmonster) wordt genomen in overeenstemming met CMA/1/A.14, CMA/1/A.15 en CMA/1/A.18 (gebaseerd op EN 932-1).

Opmerking: voor de monsternamen van granulaire materialen in een toepassing (bijv. van funderings- of verhardingslagen) kunnen de bemonsteringstechnieken in CMA/1/A.15 toegepast worden, met als partijafbakening het volume van de te bemonsteren laag in kwestie (oppervlakte, diepte). Eventueel kan ook de bemonsteringsmethode, zoals beschreven in § 5.2.4 punt a) en b) van CMA/1/A.20 (sleuven), toegepast worden. Voor de verder monsterveroorbehandeling ter plaatse wordt opnieuw verwezen naar CMA/1/A.18.

Opmerking: Indien de herkomst van het granulaire materiaal geen uitsluitel geeft over de korrelmaat/korrelgrootte, dient de korrelgrootte gecontroleerd te worden op een separaat deelmonster (via zeven op niet-gewassen materiaal).

Met betrekking tot de te nemen monsterhoeveelheden (veldmonster en laboratoriummonster) wordt in deze methode afgeweken ten opzichte van de richtlijnen in CMA/2/A.14 en CMA/1/A.18.

Hierna volgt de leidraad voor de grootte van het te nemen verzamelmonster (veldmonster) en analysemonster.

Met betrekking tot de minimale hoeveelheden die aan het laboratorium geleverd worden (verzamelmonster of laboratoriummonster), worden minstens de richtlijnen voor de minimale hoeveelheid van het analysemonster hieronder gevolgd (zie Tabel 1). Met een spleetverdeler wordt het verzamelmonster gereduceerd tot een analysemonster volgens tabel 1 (dit mag op het veld of in het labo uitgevoerd worden).

Tabel 1: minimale hoeveelheid verzamel- en analysemonster in functie van de korrelmaat D.

Korrelmaat D (mm)	Verzamelmonster (kg)	Min. hoeveelheid labomonster (CMA/1/A.18) (l)	Analysemonster (=laboratoriummonster) (kg)
90	268	30	67 ²
80	232	30	58 ²
63	160	30	40
56	132	30	33
50	112	30	28
40	80	20	20
32	80	20	10
20	80	10	10
16	80	10	10
≤ 10	40	10	10

Bij de monsterneming dient rekening te worden gehouden met het droge stofgehalte van de granulaire materialen zodat het verzamelmonster voldoende droog gewicht bevat.

Bij de vermelde hoeveelheden in Tabel 1 wordt evenwel benadrukt dat het steeds om minimale hoeveelheden gaat; grotere hoeveelheden zijn steeds toegelaten.

4.2 MONSTERVOORBEHANDELING IN LABO

Het analysemonster wordt uitgespreid in een dunne laag (2 à 3 cm) in een schaal of breedvlakbak. Het analysemonster wordt in een geventileerde droogstoof bij een temperatuur van 105 ± 5 °C of 110 ± 5 °C gedroogd tot constant gewicht of minimaal gedurende 16 h. Het materiaal wordt tijdens het drogen regelmatig met een spatel dooreen gezet, zodat samenkleven wordt vermeden.

In het geval van asfaltgranulaten wordt het analysemonster gedroogd bij een temperatuur van 40 ± 5 °C tot constant gewicht in een mechanisch geventileerde droogstoof met rechtstreekse afvoer van de vrijgekomen dampen naar de buitenlucht.

In elk van deze situaties wordt het gedroogde analysemonster uit de droogstoof genomen en aan de lucht afgekoeld tot omgevingstemperatuur. Noteer de droogtemperatuur als T.

² of volledig labomonster, zoals aangeleverd cfr. CMA/1/A.18

5 ANALYSEPROCEDURE

Tenzij anders vermeld worden alle wegingen uitgedrukt in gram (meetnauwkeurigheid 1 gram). Voor de fracties met massa lager dan 100 g is een meetnauwkeurigheid van 0,1 g voldoende. Weeg het gedroogd analysemonster tot op 1 g nauwkeurig af (M_0).

Zeef het gedroogde analysemonster achtereenvolgens op de zeven van 63 en 4 mm.

Noteer de massa van de zeefrest op 63 mm als M_{63} en de massa van de doorval door de zeef van 4 mm als M_4 .

Controleer of verhouding M_4 / M_0 maximaal 0.85 bedraagt. Indien de verhouding M_4 / M_0 groter is dan 0,85, valt het materiaal onder de categorie 'fijnkorrelig' en moet deze bepaling volgens CMA/2/II/A.23 gebeuren.

De fracties >63 mm en <4 mm worden niet verder geanalyseerd.

De testportie 4/63 mm wordt gewogen en geregistreerd als M_1 .

5.1 BEPALING NIET-VLOTTENDE VERONTREINIGINGEN (X)

Scheid uit de testportie 4/63 mm eventueel de nog aanwezige klei en grond af en breng deze verontreiniging in een schaal met categorie X.

Spreid de resterende testportie vervolgens uit op een vlakke ondergrond. Duidelijk zichtbare niet-vlottende verontreinigingen (zie Tabel 2) worden in eerste instantie via handpicking gesorteerd en toegevoegd aan de categorie X samen in de schaal met grond en klei. Bij onvoldoende zichtbaarheid van de aard van de individuele deeltjes in de gedroogde testportie, wordt een extra sorteerstap (na waterbak) ingevoerd cfr. 5.4.

Weeg en noteer de inhoud van deze schaal als M_X .

5.2 BEPALING GLAS (R_g)

Verzamel tevens via hand-picking het (niet-gebonden⁴) glas (R_g) uit de uitgespreide testportie 4/63, en voeg deze toe aan een schaal met categorie R_g .

Weeg en noteer de inhoud van deze schaal massa als M_g .

Bij onvoldoende zichtbaarheid van de aard van de individuele deeltjes in de gedroogde testportie, wordt een extra sorteerstap (na wassen testportie) en/of optionele reductiestap ingevoerd cfr. 5.4.

5.3 BEPALING VLOTTENDE VERONTREINIGINGEN (FL)

De vlottende verontreinigingen (FL) worden via volgende werkwijze afgezonderd:

Het is toegelaten om in de testportie vooraf, de potentieel vlottende verontreinigingen (zie Tabel 2) via handpicking te selecteren voordat de testportie in de waterbak gebracht wordt, mits gecontroleerd wordt of de geselecteerde deeltjes ook effectief drijven (bij volumebepaling in maatcilinder). Breng deze verontreinigingen in een schaal met categorie FL.

Breng de volledige testportie 4/63 (na 5.1 en/of 5.2) geleidelijk in het waterbad en roer zodat de vlottende verontreinigingen onmiddellijk komen bovendrijven. Maak de vlottende deeltjes, indien nodig, met de hand los van niet-drijvende delen. Verzamel vlug de vlottende verontreinigingen om waterabsorptie maximaal te vermijden. Maak eventueel nog klevende deeltjes los en spoel de fractie vlottende verontreinigingen af.

Dep de vlottende verontreinigingen droog met adsorberend papier alvorens deze in een maatcilinder, gevuld met een gekende hoeveelheid water (voldoende voor de volledige onderdompeling ervan), te brengen. Gebruik een plunjer (dompelaar) voor de volledige onderdompeling van de vlottende verontreinigingen (zie figuur 1). Voorkom dat de plunjer zelf of lucht wordt ondergedompeld.

Het volume V_{FL} in cm^3 wordt via volgende werkwijze berekend:

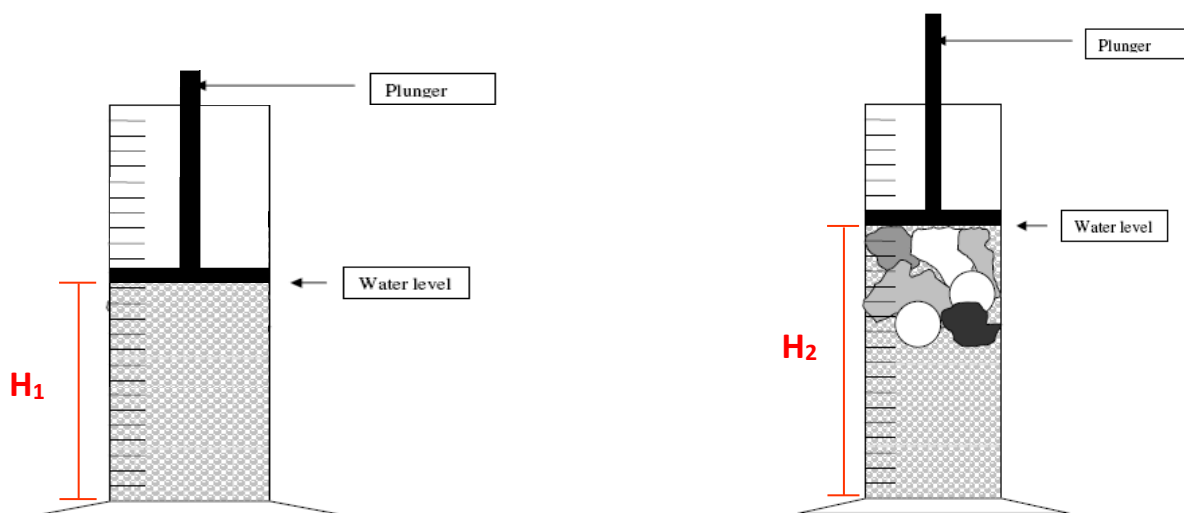
De toegenomen hoogte ($H_2 - H_1$) is een maat voor het volume van de vlottende verontreinigingen V_{FL} .

$$V_{FL} = (H_2 - H_1) \times \pi \frac{D_{\text{maatcilinder}}^2}{4000} \quad (\text{cm}^3)$$

met:

H_1	hoogte water in maatcilinder voor onderdompeling, in mm
H_2	hoogte water in maatcilinder na onderdompeling, in mm
$D_{\text{maatcilinder}}$	diameter van de maatcilinder, in mm
V_{FL}	volume vlottende verontreinigingen, Het volume wordt uitgedrukt in cm^3 op 1 decimaal

Indien op de maatcilinder gradaties zijn aangebracht in volume-eenheden, kunnen de volumes rechtstreeks worden afgelezen op de maatcilinder.



Figuur 1 [bron PTV 406, COPRO]

5.4 CONTROLE OP ACHTERBLIJVENDE NIET-VLOTTENDE VERONTREINIGINGEN (X) EN GLAS (Rg)

Verzamel alle niet-drijvende materialen uit de waterbak en droog deze in de droogstoof bij $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ of $110 \pm 5^\circ\text{C}$ tot constant gewicht of minimaal gedurende 16 h.

Spreid deze materialen op een vlakke ondergrond en sorteer via hand-picking de verontreinigingen die behoren tot categorie X (Tabel 2) en tot categorie Rg (glas).

Breng de verontreinigingen over in de betreffende schalen X resp. Rg. Weeg en noteer de gezamenlijke massa (incl. massa van resp. 5.1 en 5.2) als resp. M_x en M_g .

Optioneel mag voor de bepaling van het gehalte aan glas, de resterende niet-drijvende materialen uit fractie 4/63 mm met de spleetverdeler worden gereduceerd tot een massa M_3 van minstens 1000 deeltjes (stenen, granulaten). Weeg en noteer het resterende deel van de (gedroogde) niet-drijvende delen uit fractie 4/63 mm als M_2 , en weeg en noteer de gereduceerde massa als M_3 . Sorteert het glas manueel uit de massa M_3 , en hou deze afzonderlijk als fractie R_g' . Weeg en noteer de massa als M_g' .

Tabel 2: categorieën van materialen

CATEGORIE	BESCHRIJVING
FL	<p>Vlottende verontreinigingen: drijvende matrixvreemde³ materialen zoals (niet-limitatief):</p> <ul style="list-style-type: none"> - cellenbeton; - geëxpandeerde klei; - plastic, - papier/karton; - isolatiematerialen; - hout; - plantenresten; - kurk; - houtvezelplaat; - in gerecycleerde granulaten (definitie Vlarema)⁴: niet-gebonden bodemassen, niet- gebonden slakken van verbrandingsinstallaties, niet-gebonden ferroslakken, niet-gebonden non-ferroslakken). <p>In andere dan gerecycleerde granulaten wordt drijvend slak/bodemas niet als verontreiniging aangeduid;</p> <p>- ...</p>
Rg	<p>Glas</p> <p>in gerecycleerde granulaten (definitie Vlarema)⁴: niet-gebonden glas.</p>
X	<p>Niet-vlottende verontreinigingen: niet-drijvende matrixvreemde³ materialen:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cohesieve stoffen (klei, grond) - Metalen (ferro en non ferro) - Hout, plastic, rubber, (papier) - Roofing, bitumineus plaatmateriaal (dakbedekking,...) - Pleister (pleisterkalk, gips,...) - Asbestverdachte materialen - Steenkool, zwarte steenkoolhoudende leisteel, ligniet (bruinkool), cokes, vuurvaste steen - In gerecycleerde granulaten (definitie Vlarema)⁴: niet-gebonden bodemassen, niet-gebonden slakken van verbrandingsinstallaties, niet-gebonden ferroslakken en niet-gebonden non-ferroslakken. <p>In andere dan gerecycleerde granulaten wordt voornoemde</p>

³ Verontreinigingen die aanwezig zijn in de potentiële bouwstof die ontstaat in een specifiek eenduidig omschreven productieproces

⁴ In gerecycleerde granulaten (ontstaan door mechanische behandeling van anorganisch materiaal dat afkomstig is van bouwkundige constructies, zoals betongranaat, asfaltgranaat, menggranaat, metselwerkgranaat, gerecycleerde brokken, brekerzand van asfalt, brekerzeefzand, sorteerzeefgranaat en sorteerzeefzand) zijn niet-gebonden assen of slakken matrixvreemde verontreinigingen. Gebonden (mengsels van) assen en slakken worden niet beschouwd als matrixvreemde verontreinigingen.

	<p>slak/bodemas niet als verontreiniging aangeduid.</p> <p>Opmerking: door ingesloten lucht kan bodemas/slak soms drijven (zie FL).</p>
--	--

6 BEREKENINGEN

- 6.1 de vlottende verontreinigingen (fractie 4-63 mm) FL in cm³/kg droge stof uitdrukken tot op 1 decimaal

$$\text{Volume vlottende verontreinigingen } V_{FL} = (H_2 - H_1) \times \pi \frac{D^2}{4000} \quad (\text{cm}^3)$$

In geval van gradaties in volume-eenheden op de maatcilinder, volume rechtstreeks af te lezen in cm³.

$$FL = 1000 \times V_{FL} / M_1 \quad (\text{cm}^3/\text{kg droge stof})$$

- 6.2 de niet-vlottende verontreinigingen (fractie 4-63 mm) uitgezonderd glas X in %(m/m) uitdrukken tot op 1 decimaal

$$X = 100 \times M_X / M_1 \quad (\%)$$

- 6.3 het glas (fractie 4-63 mm) in %(m/m) uitdrukken tot op 1 decimaal

- zonder reductiestap:

$$R_g = 100 \times M_g / M_1 \quad (\%)$$

- met reductiestap:

$$R_g = 100 \times [(M_g / M_1) + ((M_g' / M_3) * (M_2 / M_1))] \quad (\%)$$

In Bijlage A werd een voorbeeld van een rekenblad toegevoegd.

7 VERSLAG

Het verslag wordt opgesteld conform CMA/6/E, en moet daarnaast de volgende gegevens bevatten:

- de massa van niet-geanalyseerde fracties in het monster, M_4 en M_{63} in g
- de massa van het gedroogd analysemonster M_0 en de testportie M_1 in g
- de vlottende verontreinigingen (fractie 4-63 mm) FL in cm³/kg
- de niet-vlottende verontreinigingen (fractie 4-63 mm) uitgezonderd glas X in %(m/m)
- het glas (fractie 4-63 mm) R_g in %(m/m)

8 REFERENTIES

- CMA/2/II/A.23 Compendium voor Monsterneming en analyse - Deel 2 Anorganische analysemethoden - Vaste stoffen (incl. pasteuze) - Vlottende, niet-vlottende verontreinigingen en glas op fijnkorrelige granulaire materialen
- CMA/6/E, Voorwaarden voor rapportering van monsternamegegevens en analyseresultaten door een erkend laboratorium
- PTV 406 versie 7 (2016), Classificatie van gerecycleerde granulaten
- EN 933-11:2009+ EN 933-11:2009/AC, Tests for geometrical properties of aggregates - Part 11: Classification test for the constituents of coarse recycled aggregate.
- EN 932-1:1996, Tests for general properties of aggregates – Part 1: Methods for sampling.
- CMA/1/A.14 Compendium voor Monsterneming en analyse - Monsterneming – Afvalstoffen/secundaire grondstoffen – Algemene richtlijnen monsterneming.
- CMA/1/A.15 Compendium voor Monsterneming en analyse - Monsterneming – Afvalstoffen/grondstoffen – Monsternemingstechniek vaste materialen.
- CMA/1/A.18 Compendium voor Monsterneming en analyse - Monsterneming – Afvalstoffen/grondstoffen – Monstervoorbehandeling ter plaatse

BIJLAGE A

Voorbeeld rekenblad voor uitvoeren van een proef volgens CMA / 2 / II / A.22

Identificatie van het monster:	Laboratorium:
	Datum:
	Uitvoerder:

Droog temperatuur	T	°C
Massa analysemonster	M _o	g
Zeefrest zeef 63 mm	M ₆₃	g d.s.
Zeefdoorval 4 mm	M ₄	g d.s.
Massa testfractie 4/63 mm	M ₁	g d.s.
Massa niet-vlottende verontreinigingen X	M _x	g d.s.
Massa glas (zonder reductiestap)	M _g	g d.s.
Massa resterende deel van (gedroogde) niet-drijvende delen uit fractie 4/63 mm	M ₂	g d.s.
Massa gereduceerde deel van niet-drijvende delen uit fractie 4/63 mm (M ₂ → 1000 delen (stenen))	M ₃	g d.s.
Massa glas (na reductiestap)	M _g '	g d.s.

Diameter maatcilinder	D	mm
Hoogte waterkolom	H ₁	mm
Hoogte waterkolom met vlottende verontreinigingen	H ₂	mm

Component		Berekening
Volume vlottende verontreinigingen: berekening	V _{FL}	(H ₂ -H ₁) x π x D ² /4000 = cm ³
Volume vlottende verontreinigingen: directe aflezing	V _{FL}	cm ³
Gehalte vlottende verontreinigingen (fractie 4-63 mm)	FL	FL = 1000 x V _{FL} / M ₁ = cm ³ /kg d.s.

Component		Berekening
Gehalte niet-vlottende verontreinigingen (fractie 4-63 mm) uitgezonderd glas:	X	100 x M _x /M ₁ = %
Glas (fractie 4-63 mm) zonder reductiestap	R _g	100 x M _g /M ₁ = %
Glas (fractie 4-63 mm) na reductiestap	R _g	100 x (M _g / M ₁) + (M _g '/M ₃ * M ₂ /M ₁) = %

Vlottende, niet-vlottende verontreinigingen en glas op fijnkorrelige granulaire materialen

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	APPARATUUR EN MATERIAAL	4
4	MONSTERBEHANDELING	4
4.1	<i>Monsterneming en monstervoorbehandeling ter plaatse</i>	4
4.2	<i>Monstervoorbehandeling in labo</i>	5
5	ANALYSEPROCEDURE	5
5.1	<i>Bepaling niet-vlottende verontreinigingen (X)</i>	5
5.2	<i>Bepaling glas (R_g)</i>	5
5.3	<i>Bepaling vlottende verontreinigingen (FL)</i>	6
6	BEREKENINGEN	8
7	VERSLAG	8
8	REFERENTIES	9
	BIJLAGE A :	10

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure is vervangt de procedure CMA/2/II/A.23 van november 2021.

De methode beschrijft de bepaling van vlottende (FL), niet-vlottende verontreinigingen (X) en glas (Rg) in fijnkorrelig granulaire materialen (zoals sorteer- en brekerzeefzand) in het kader van de karakterisering van grondstoffen voor gebruik als bouwstof. Alle vlottende deeltjes worden beschouwd als een verontreiniging.

Het resultaat van deze bepaling is een aanduiding van het volume-massagehalte aan vlottende verontreinigingen en van het massa % niet-vlottende verontreinigingen in fijnkorrelig granulaire materialen. Glas wordt in deze procedure als een specifieke fractie bepaald en uitgedrukt in massa %.

De methode wordt toegepast op fijnkorrelige granulaire materialen (zoals brekerzeefzand), wanneer niet aan de toepassingsvoorwaarde¹ voor de methode CMA/2/II/A.22 kon voldaan worden.

2 PRINCIPE

De bepaling van de vlottende verontreinigingen wordt uitgevoerd op de fractie > 200 µm; de bepaling van niet-vlottende verontreinigingen en glas wordt uitgevoerd op de fractie > 2 mm.

Het droge stofgehalte wordt eerst op een afzonderlijke analyseportie bepaald.

Een 2^e analyseportie wordt nat gezeefd op zeven van 200 µm en 2 mm en de zeefresten van beide zeven worden vervolgens gedroogd.

De zeeffractie >2mm wordt uitgespreid op een vlakke plaat, en via hand-picking worden de visueel zichtbare niet-vlottende verontreinigingen (X, zie Tabel 2) gesorteerd, en vervolgens het glas (Rg). Na drogen (105 of 110°C) wordt de massa van de verzamelde niet-vlottende verontreinigingen (M_x) en van glas (M_{Rg}) bepaald.

De zeeffracties 0,200/2 mm (zeefrest 200 µm) en >2 mm (zeefrest 2 mm) worden in een bak met water gebracht en door roeren wordt een scheiding bekomen tussen de drijvende delen (vlottende verontreinigingen) en de rest van de zeeffracties. De vlottende verontreinigingen worden verzameld en hun totaalvolume wordt bepaald. Daartoe worden de vlottende delen kort gedroogd (105 of 110°C) en vervolgens ondergedompeld in een maatcilinder met water.

De niet-vlottende delen worden verzameld, nat gezeefd over 2 mm, gedroogd en gewogen. Ze worden uitgespreid op een vlak oppervlak. Manueel worden de verontreinigende materialen afgescheiden, gewogen en zo nodig verder uitgesplitst naar de deelfractie glas.

¹ De massa van de zeeffractie >4 mm moet minstens 15% van het totale (analyse)monster bedragen om de methode cfr. CMA/2/II/A.22 te kunnen uitvoeren.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

3.1 spleetverdeler met spleetopeningen van min. 40 mm

Opmerking: de spleetverdeler moet van een even aantal openingen zijn voorzien, niet minder dan acht. De breedte van de openingen moet ten minste twee maal de grootste korrelgrootte bedragen, om te voorkomen dat de grootste fracties klemraken of achterblijven.

3.2 analytische balans met een weegbereik van minstens 2 kg en meetnauwkeurigheid van 1 g + analytische balans met een weegbereik van 200 g met een meetnauwkeurigheid van 0,1 g.

3.3 geventileerde droogstoof met thermostaat instelbaar op temperaturen $40^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ en instelbaar op $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ of $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$

3.4 schalen of breedvlakbakken om minstens 2 kg materiaal te drogen

3.5 testzeven met maaswijdte of vierkante perforaties van 2 mm en van 200 μm

3.6 een waterbak met 3 tot 5 maal het volume van het analysemonster

3.7 maatcilinder met afleesschaal en plunjer. De maatcilinder bezit een voldoende capaciteit om de vlottende materialen volledig onder te dompelen in water. De diameter van de cilinder wordt, afhankelijk van de korrelmaat D van het puingranulaat, oordeelkundig gekozen zodat alle vlottende materialen in 1 keer kunnen worden ondergedompeld en de aflezing toch voldoende relevant kan gebeuren. De plunjer dient vrij te kunnen bewegen in de maatcilinder (De diameter van de plunjer verschilt met de inwendige diameter van de maatcilinder maximum 2 tot 3 mm). De afleesschaal laat een aflezing toe in volume-eenheden met een nauwkeurigheid van 1 cm^3 of in hoogtes met een nauwkeurigheid in mm.

4 MONSTERBEHANDELING

4.1 MONSTERNEMING EN MONSTERVEROORBEHANDELING TER PLAATSE

Het verzamelmonster (veldmonster) wordt genomen in overeenstemming met CMA/1/A.14, CMA/1/A.15 en CMA/1/A.18 (analoog aan EN 932-1).

Opmerking: voor de monsternaming van fijnkorrelige granulaire materialen in een toepassing (bijv. van funderings- of verhardingslagen) kunnen de bemonsteringstechnieken in CMA/1/A.15 toegepast worden, met als partijafbakening het volume van de te bemonsteren laag in kwestie (oppervlakte, diepte). Eventueel kan ook de bemonsteringsmethode, zoals beschreven in § 5.2.4 punt a) en b) van CMA/1/A.20 (sleuven), toegepast worden. Voor de verder monsterveroорbehanDELing ter plaatse wordt opnieuw verwezen naar CMA/1/A.18.

Opmerking: Indien de herkomst van het materiaal geen uitsluitel geeft over de korrelmaat/korrelgrootte, dient de korrelgrootte gecontroleerd te worden op een separaat deelmonster (via zeven op niet-gewassen materiaal).

Met betrekking tot de te nemen monsterhoeveelheden (veldmonster en analysemonster) wordt in deze methode afgeweken ten opzichte van de richtlijnen in CMA/2/A.14 en CMA/1/A.18. De grootte van het verzamelmonster (veldmonster) bedraagt min. 40 kg. Hieruit wordt conform CMA/1/A.18 een laboratoriummonster van min. 10 l bereid.

Bij de monsterneming dient rekening te worden gehouden met het droge stofgehalte van de granulaire materialen zodat het verzamelmonster voldoende droog gewicht bevat.

4.2 MONSTERVERORBEHANDELING IN LABO

Met een spleetverdeler wordt het laboratoriummonster gereduceerd tot volgende analysemonsters (dit mag ook op het veld uitgevoerd worden):

- een analysemonster van min. 2,5 kg voor bepaling van (niet-)vlottende verontreinigingen en glas;
- een analysemonster van min. 1 kg voor bepaling van het droge stofgehalte.

Het (afzonderlijke) analysemonster voor droge stofgehalte wordt in een geventileerde droogstoof bij een temperatuur van 105 ± 5 °C of 110 ± 5 °C gedroogd, tot constant gewicht of minimaal gedurende 16 h. Het materiaal wordt tijdens het drogen regelmatig met een spatel dooreen gezet, zodat samenkleven wordt vermeden.

Indien er asfaltdelen aanwezig zijn, wordt het analysemonster steeds gedroogd bij een temperatuur van 40 ± 5 °C tot constant gewicht.

Bereken het droge stofgehalte (DS) in m% conform CMA/2/II/A.1.

Noteer de droogtemperatuur als T.

5 ANALYSEPROCEDURE

Tenzij anders vermeld worden alle wegingen uitgedrukt in gram. Voor de fracties met massa lager dan 100 g is een meetnauwkeurigheid van 0,1 g voldoende.

Weeg het analysemonster van min. 2,5 kg voor bepaling van (niet-)vlottende verontreinigingen en glas, en registreer de massa als M_0 . Op basis van het droge stofgehalte (zie 4.2) kan de droge massa van het analysemonster berekend worden. Deze massa wordt genoteerd als M_1 .

Voer een natte zeping uit op de zeven van 2 en 0,200 mm. Maak eventuele grondklonters met de hand fijn. Maak ook eventueel aan elkaar klevende delen los van elkaar.

Droog de fracties 0,200/2 mm en > 2 mm bij een temperatuur van 105 ± 5 °C of 110 ± 5 °C tot constant gewicht of minimaal gedurende 16 h. Zet het materiaal tijdens het drogen regelmatig dooreen met een spatel dooreen gezet, zodat samenkleven wordt vermeden. Indien er asfaltdelen aanwezig zijn, wordt gedroogd in een geventileerde droogstoof bij een temperatuur van 40 ± 5 °C tot constant gewicht.

5.1 BEPALING NIET-VLOTTENDE VERONTREINIGINGEN (X)

Spreek de zeeffractie (zeefrest) >2 mm uit op een vlakke ondergrond en sorteer via hand-picking de verontreinigingen die behoren tot categorie X (Tabel 1). Weeg en noteer de massa als M_X .

5.2 BEPALING GLAS (R_g)

Sorteer in de resterende zeeffractie >2 mm het (niet-gebonden Error! Bookmark not defined.) glas (R_g) via hand-picking, weeg het en noteer als M_{R_g} .

5.3 BEPALING VLOTTENDE VERONTREINIGINGEN (FL)

De vlottende verontreinigingen (FL) worden via volgende werkwijze afgezonderd:

Breng vervolgens de (resterende) zeeffracties 0,200/2 mm en > 2 mm in de waterbak. Maak de potentieel vlottende verontreinigingen met de hand los van niet drijvende deeltjes en roer zodat de vlottende verontreinigingen onmiddellijk komen bovendrijven. Verzamel vlug de vlottende verontreinigingen om waterabsorptie maximaal te vermijden en breng over op een zeef van 200 µm.

Spoel de verzamelde vlottende verontreinigingen op de zeef.

Droog de vlottende verontreinigingen in een droogstoof bij 105 ± 5 °C of 110 ± 5 °C gedurende een 10-tal minuten en breng ze nadien in een maatcilinder gevuld met een gekende hoeveelheid water (H1), voldoende voor de volledige onderdompeling ervan. Gebruik een plunjer (dompelaar) voor de volledige onderdompeling van de vlottende verontreinigingen (H2, zie figuur 1). Voorkom dat de plunjer zelf of lucht wordt ondergedompeld.

Het volume V_{FL} in cm^3 wordt via volgende werkwijze berekend:

De toegenomen hoogte (H2-H1) is een maat voor het volume van de vlottende verontreinigingen V_{FL} .

$$V_{FL} = (H_2 - H_1) \times \pi \frac{D_{\text{maatcilinder}}^2}{4000} \quad (\text{cm}^3)$$

met:

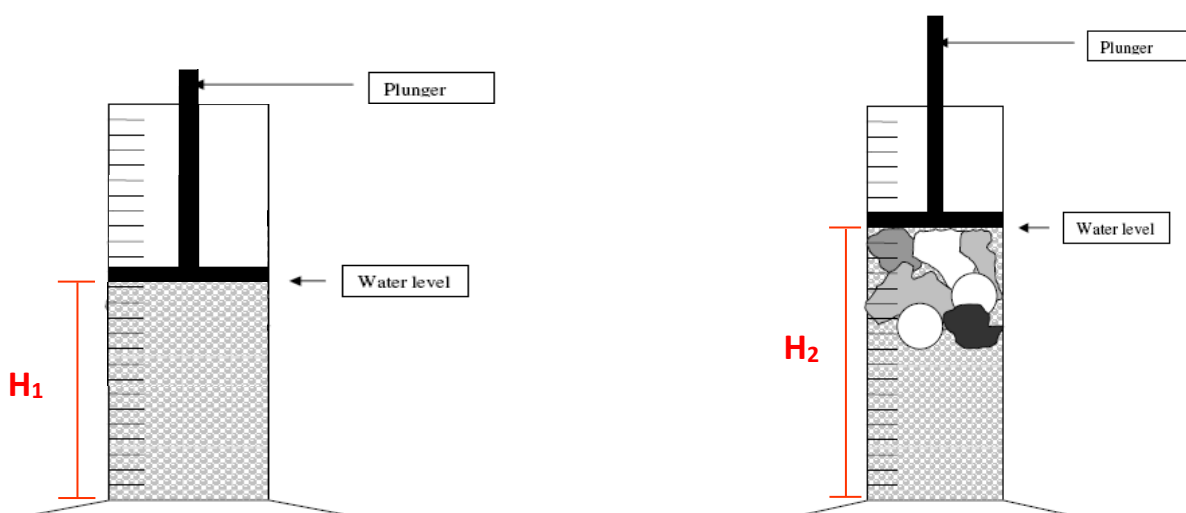
H_1 hoogte water in maatcilinder voor onderdompeling, in mm

H_2 hoogte water in maatcilinder na onderdompeling, in mm

$D_{\text{maatcilinder}}$ diameter van de maatcilinder, in mm

V_{FL} volume vlottende verontreinigingen, Het volume wordt uitgedrukt in cm^3 op 1 decimaal

Indien op de maatcilinder gradaties zijn aangebracht in volume-eenheden, kunnen de volumes rechtstreeks worden afgelezen op de maatcilinder.



Figuur 1 (bron: PTV406, COPRO)

Tabel 1: categorieën van materialen

CATEGORIE	BESCHRIJVING
FL	<p>Vlottende verontreinigingen: drijvende matrixvreemde² materialen, zoals(niet-limitatief):</p> <ul style="list-style-type: none"> - cellenbeton; - geëxpandeerde klei; - plastic, - papier/karton; - isolatiematerialen; - hout; - plantenresten; - kurk; - houtvezelplaat; - in gerecycleerde granulaten (definitie Vlarema)³: niet-gebonden bodemassen, niet- gebonden slakken van verbrandingsinstallaties, niet-gebonden ferroslakken, niet-gebonden non-ferroslakken). <p>In andere dan gerecycleerde granulaten wordt drijvend slak/bodemas niet als verontreiniging aangeduid;</p> <p>- ...</p>
Rg	<p>Glas</p> <p>in gerecycleerde granulaten (definitie Vlarema)³: niet-gebonden glas.</p>
X	<p>Niet-vlottende verontreinigingen: niet-drijvende matrixvreemde² materialen:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cohesieve stoffen (klei, grond), - Metalen (ferro en non ferro) - Hout, plastic, rubber, (papier) - Roofing, bitumineus plaatmateriaal (dakbedekking,...) - Pleister (pleisterkalk, gips,...) - Asbestverdachte materialen - Steenkool, zwarte steenkoolhoudende leisteen, ligniet (bruinkool), cokes, vuurvaste steen - In gerecycleerde granulaten (definitie Vlarema)³: niet-gebonden bodemassen, niet-gebonden slakken van verbrandingsinstallaties, niet-gebonden ferroslakken en niet-gebonden non-ferroslakken <p>In andere dan gerecycleerde granulaten wordt voornoemde slak/bodemas niet als verontreiniging aangeduid.</p> <p>Opmerking: door ingesloten lucht kan bodemas/slak soms drijven (zie FL).</p>

² Verontreinigingen die aanwezig zijn in de potentiële bouwstof die ontstaat in een specifiek eenduidig omschreven productieproces

³ In gerecycleerde granulaten (ontstaan door mechanische behandeling van anorganisch materiaal dat afkomstig is van bouwkundige constructies, zoals betongranulaat, asfaltgranulaat, menggranulaat, metselwerkgranulaat, gerecycleerde brokken, brekerzand van asfalt, brekerzeefzand, sorteerzeefgranulaat en sorteerzeefzand) zijn niet-gebonden assen of slakken matrixvreemde verontreinigingen. Gebonden (mengsels van) assen en slakken worden niet beschouwd als matrixvreemde verontreinigingen.

6 BEREKENINGEN

6.1 het drooggewicht van het analyseportie voor (niet-)vlottende verontreinigingen M_1

$$M_1 = M_0 \times DS/100 \text{ (g d.s.)}$$

6.2 de vlottende verontreinigingen FL in cm^3/kg droge stof uitdrukken tot op 1 decimaal

$$\text{Volume vlottende verontreinigingen } V_{FL} = (H_2 - H_1) \times \pi \frac{D^2}{4000} \text{ (cm}^3\text{)}$$

In geval van gradaties in volume-eenheden op de maatcilinder, volume rechtstreeks af te lezen in cm^3 .

$$FL = 1000 \times V_{FL} / M_1 \text{ (cm}^3\text{/kg droge stof)}$$

6.3 de niet-vlottende verontreinigingen (fractie >2 mm) uitgezonderd glas X in $\%(m/m)$, uitdrukken tot op 1 decimaal

$$X = 100 \times M_x / M_1 \text{ (\%)}$$

6.4 het glas (fractie > 2 mm) in $\%(m/m)$, uitdrukken tot op 1 decimaal

$$R_g = 100 \times M_g / M_1 \text{ (\%)}$$

In bijlage A werd een voorbeeld van een rekenblad toegevoegd.

7 VERSLAG

Het verslag wordt opgesteld conform CMA/6/E, en moet daarnaast de volgende gegevens bevatten:

- het droge stofgehalte van het analysemonster in %;
- het drooggewicht van het analysemonster M_1 in g;
- de vlottende verontreinigingen (fractie >0,2 mm) FL in cm^3/kg ds;
- de niet-vlottende verontreinigingen (fractie >2 mm) uitgezonderd glas X in $\%(m/m)$, uitdrukken op de massa van de totale testportie
- het glas R_g (fractie >2 mm) in $\%(m/m)$

8 REFERENTIES

- CMA/2/II/A.22 Compendium voor Monsterneming en analyse - Deel 2 Anorganische analysemethoden - Vaste stoffen (incl. pasteuze) - Vlottende, niet-vlottende verontreinigingen en glas op granulaire materialen
- PTV 406 versie 7 (2016), Classificatie van gerecycleerde granulaten
- EN 933-11:2009+ EN 933-11:2009/AC, Tests for geometrical properties of aggregates - Part 11: Classification test for the constituents of coarse recycled aggregate
- EN 932-1(1996) Tests for general properties of aggregates – Part 1: Methods for sampling.
- CMA/2/II/A.1, Anorganische analysemethoden - VASTE STOFFEN (inclusief PASTEUZE STOFFEN) – Waterghalte en droogrest
- CMA/1/A.14 Monsterneming – Afvalstoffen/ grondstoffen – Algemene richtlijnen monsterneming.
- CMA/1/A.15 Monsterneming – Afvalstoffen/ grondstoffen –Monsternemingstechniek vaste materialen.
- CMA/1/A.18 Monsterneming – Afvalstoffen/ grondstoffen –Monstervoorbehandeling ter plaatse.
- CMA/6/E, Voorwaarden voor rapportering van monsternamegegevens en analyseresultaten door een erkend laboratorium

BIJLAGE A:**Voorbeeld rekenblad voor uitvoeren van een proef volgens CMA/2/II/A.23**

<u>Identificatie van het monster:</u>	<u>Laboratorium:</u>
	<u>Datum:</u>
	<u>Uitvoerder:</u>

Droogtemperatuur	T	°C
Massa analyseportie	M ₀	g
Drooggewicht analyseportie	M ₁	g d.s.
Diameter maatcilinder	D	mm
Hoogte waterkolom	H ₁	mm
Hoogte waterkolom met vlottende verontreinigingen	H ₂	mm
Massa niet-vlottende verontreinigingen (fractie >2 mm) uitgezonderd glas X	M _x	g d.s.
Massa glas (fractie >2 mm)	M _g	g d.s.

Component		Berekening
Volume vlottende verontreinigingen: berekening	V _{FL}	$(H_2 - H_1) \times \pi \times D^2 / 4000 =$ cm ³
Volume vlottende verontreinigingen: directe aflezing	V _{FL}	cm ³
Gehalte vlottende verontreinigingen	FL	$FL = 1000 \times V_{FL} / M_1 =$ cm ³ /kg d.s.

Component		Berekening
Niet vlottende verontreinigingen uitgezonderd glas op de totale analyseportie:	X	$100 \times M_x / M_1 =$ %
Glas (fractie >2 mm)	R _g	$100 \times (M_g / M_1) =$ %

Chroom(VI) in bodem en vaste afvalstoffen

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure is nieuw.

De procedure beschrijft de bepaling van Cr(VI) in bodem en vaste afvalstoffen door alkalische digestie en ionenchromatografie met spectrofotometrische detectie. Deze methode kan gebruikt worden voor de bepaling van de Cr(VI) massa fractie in vaste monsters hoger dan 0.1 mg/kg.

Opmerking: in geval van een reducerende of oxiderende afvalmatrices kan er geen betrouwbaar Cr(VI) gehalte gerapporteerd worden.

De procedure zoals beschreven in NBN EN ISO 15192 is van toepassing mits volgende aanvullingen.

2 AANVULLINGEN BIJ NBN EN ISO 15192

- §8 Monstervoorbehandeling: de analyse wordt uitgevoerd op het vers bodem- en afvalmonster, na zeven over 4 mm.
- §10.5 Kwaliteitscontrole: volgende controlemetingen zijn opgenomen in de EN standaard:
 - §10.5.2 Blanco controle: 0.5 x lager dan de laagste te rapporteren concentratie
 - §10.5.3 Verificatie van de methode:
 - De terugvinding van de onafhankelijke Cr(VI) controle is gelegen tussen 80% en 120%;
 - De terugvinding van PbCrO₄ ("onoplosbaar" Cr(VI)) is gelegen tussen 75% en 120%.

Opmerking: Hier stelt zich een bijkomend probleem gezien PbCrO₄ niet meer commercieel verkrijgbaar is. Mogelijk alternatief is het gebruik van BaCrO₄.

- De omzetting van Cr(III) naar Cr(VI) is < 5 %.
- §10.5.4 Duplo monsters
- §10.5.5 Dopering van monsters met oplosbaar Cr(VI):
 - De terugvinding van matrix spike is gelegen tussen 75% en 125%.
- §10.5.6 Dopering van monsters met Cr(III):
 - De omzetting van de Cr(III) matrix spike is < 5 %.
- §10.5.7 Interpretatie van de kwaliteitscontroles
 - Bij het niet voldoen aan één van bovenstaande kwaliteitscontroles is de toegepaste methode niet geschikt voor de bepaling van Cr(VI) in de geanalyseerde matrix. Optioneel kan het Cr(VI) resultaat en de vastgestelde afwijking als opmerking worden gerapporteerd.

3 REFERENTIE

- NBN EN ISO 15192:2021 Soil and waste – Determination of Chromium(VI) in solid material by alkaline digestion and ion chromatography with spectrophotometric detection (ISO 15192:2021)

Fluoride na hydropyrolyse

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/B.1 van oktober 2010.

De hydropyrolyse destructiemethode kan toegepast worden voor de bepaling van het totale fluoride gehalte in vaste en pasteuze stoffen. Het beschreven analyseprocédé is toepasbaar indien het fluoride gehalte in het te analyseren monster lager is dan 500 µg absoluut (met een maximum af te wegen hoeveelheid monster van 0,5 g). In onderstaande tabel staan de referentiemethoden (ontsluiting+meting) beschreven per matrixtype.

De bepaling van het aanwezige fluoride gehalte in het destillaat kan uitgevoerd worden met ion selectieve electrode (CMA/2/I/C.1.1), met het doorstroomanalysesysteem (CMA/2/I/C.1.2) en met vloeistofchromatografie (CMA/2/I/C.3).

Referentie destructiemethoden voor de bepaling van F

	Fluor
Olie	Bom ⁽¹⁾
Steenkool	Bom ⁽¹⁾
Polymeer	Bom ⁽¹⁾
Hout	Bom ⁽¹⁾
Biologisch	Bom ⁽¹⁾
waterzuiveringslib ⁽²⁾	
Klei	Hydropyrolyse
Sediment	Hydropyrolyse
Vliegas	Hydropyrolyse
Varia ⁽³⁾	Hydropyrolyse
⁽¹⁾	Bomverbranding conform CMA/2/II/B.2
⁽²⁾	Verbranding in afvalverbrandingsinstallaties
⁽³⁾	oa gebruik in keramische industrie

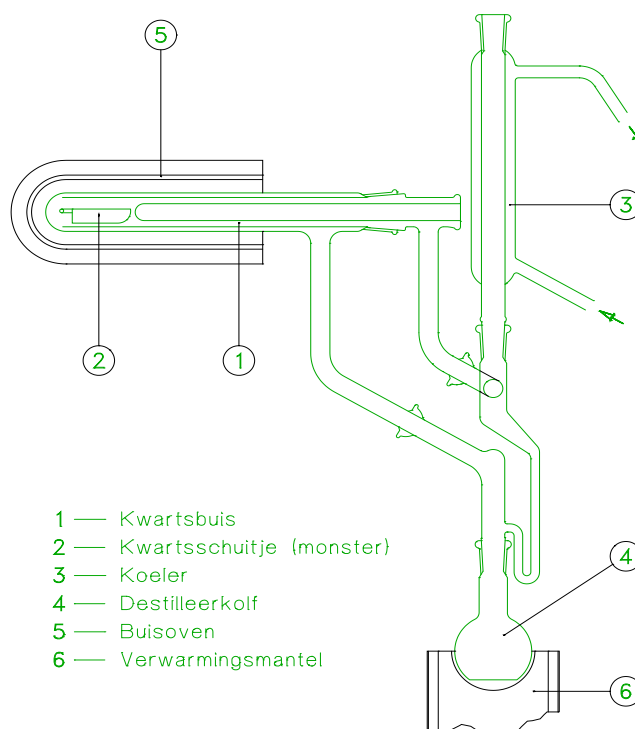
2 PRINCIPE

Een gehomogeniseerd monster wordt gedroogd, gemalen en homogeen gemengd met een oxidemengsel samengesteld uit vanadium-, silicium- en wolframoxide. De aanwezige fluoride ionen worden door een hydropyrolytische reactie vrijgesteld. Hierbij wordt stoom over het met de oxiden gemengd monster gestuurd bij een oventemperatuur van 1000°C gedurende minstens 1,5 uur. De fluoride ionen in het destillaat worden met doorstroomanalyse (CMA/2/I/C.1.2) of potentiometrisch met een fluoride-selectieve electrode (CMA/2/I/C.1.1) bepaald.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 oven : 1000°C
- 3.2 droogoven : 105°C
- 3.3 analytische balans (0,1 mg)
- 3.4 ~~mortier en stamper~~

- 3.5 hydropyrolyse toestel opgebouwd uit : (zie figuur 1)
- 3.6 buisoven : 1000°C
- destilleerkolf (50 ml)
 - Liebig koeler (koelmantellengte : 30 cm)
 - kwartsbuis + kwarts schuitjes : uitgloeien op 1000°C
 - verwarmingsmantel
- 3.7 maatkolf : 50 ml **of 100 ml**
- 3.8 kwartsschaal
- 3.9 maatcilinder : 50 ml
- 3.10 **kunststofrecipiënt : 50 ml**
- 3.11 **volpipetten : 5, 10, 20, 25, 50 en 100 ml**
- 3.12 **kunststof meetbekers**



Figuur 1: Schematische voorstelling hydropyrolyse

4 REAGENTIA

Alle gebruikte reagentia hebben een pro analyse "p.a" zuiverheidsgraad, het gebruikte water is ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m⁻¹, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 MΩ m bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 MΩ m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm).

- 4.1 siliciumoxide, SiO₂
- 4.2 wolfraamoxide, WO₃
- 4.3 vanadiumoxide, V₂O₅
- oxide mengsel : het oxide mengsel bestaande uit SiO₂/WO₃/V₂O₅ gemengd in een verhouding 8/1/1. Een totale massa van 100 g (80/10/10 g) wordt gemalen, gehomogeniseerd en

vervolgens gegloeid in een kwartsschaal op 1000 °C, om aanwezige fluoride ionen te verwijderen. ~~Het mengsel wordt bewaard in een kunststofrecipiënt. De blanco waarde van het gegloeide oxidemengsel moet lager zijn dan 3 mg F⁻/kg. Aan het te analyseren monster wordt steeds 1,5 g van het oxidemengsel toegevoegd.~~

5 ANALYSEPROCEDURE

5.1 REINIGEN VAN HET HYDROPYROLYSETOESTEL

Na hydropyrolyse van een monster ~~met een fluoridegehalte hoger dan 500 µg~~ dient het toestel ~~grondig~~ gereinigd te worden om geheugeneffecten bij de volgende uit te voeren hydropyrolyse te vermijden. De reiniging gebeurt door uitvoering van de analyseprocedure zoals beschreven in 5.2 maar zonder inbreng van monster. De reiniging wordt herhaald tot een fluoridegehalte lager dan 0,2 mg/l ~~of max. 2% van de te toetsen normwaarde~~ wordt bekomen.

5.2 MONSTERONTSluitING

Na voorafgaande homogenisatie wordt het te analyseren monster gedroogd en gemalen. Vervolgens wordt een deelmonster (± 0,5 g) homogeen gemengd met 1,5 g oxidemengsel om de vrijstelling van fluoride ionen te bevorderen. Dit mengsel wordt kwantitatief overgebracht in een voorgegloeid kwartsschuitje en wordt geplaatst in het uiteinde van de kwartsbuis (zie figuur 1). In de destilleerkolf wordt 35 ml ultra puur water (fluoride vrij) gebracht en de koeler wordt aangesloten. De kwartsbuis met het monster wordt in de oven bij 1000°C gebracht. ~~en gedurende 15 minuten verhit.~~ Vervolgens wordt de verwarmingsmantel onder de destilleerkolf geplaatst waardoor stoom over het monster wordt geleid. Het vluchtige siliciumfluoride condenseert en wordt opgevangen in water. Na ~~minstens 1,5 uur~~ worden de kwartsbuis en de verwarmingsmantel verwijderd en laat men de destilleerkolf afkoelen tot kamertemperatuur. De ~~hydropyrolyse opstelling~~ wordt nagespoeld met ultra puur water. Het destillaat wordt overgebracht in een maatkolf (50 ml/~~100 ml~~) en aangelengd tot de maatstreep met ultra puur water (~~destillaat I~~). Indien de fluoridemeting niet onmiddellijk kan worden uitgevoerd dient het destillaat te worden overgebracht in een kunststofrecipiënt.

~~Aansluitend wordt op hetzelfde monster als blancocontrole een tweede hydropyrolyse gedurende 0,5 uur toegepast (destillaat II). Na elke destillatie van een monster wordt steeds een reiniging van het toestel uitgevoerd door de destillatie te herhalen, zoals hierboven beschreven, maar dan zonder inbreng van een reëel monster of oxidemengsel. Hierdoor worden eventuele geheugeneffecten die bij de volgende destillatie tot verhoogde fluoride concentraties leiden, uitgeschakeld.~~

Opmerking: Indien, na uitvoering van de hydropyrolyse, het fluoride gehalte in dit monster hoger is dan 500 µg absoluut i.e. 10 mg/l bij een monsterhoeveelheid van 0.5 g en een eindvolume van 50 ml, wordt de hydropyrolyse herhaald op een kleinere monsterhoeveelheid zodat het te meten fluoridegehalte in het gekozen werkgebied van 0,2 tot 10 mg/l valt. Een moeizame en langdurige reiniging van het pyrolysetoestel wordt aldus vermeden. De hoeveelheid af te wegen oxidemengsel wordt hierbij constant op 1,5 g gehouden.

Op dezelfde wijze wordt bij elke reeks te analyseren monsters een blanco bepaling uitgevoerd. De analysemethode zoals beschreven voor de monsters, wordt toegepast op 1,5 g voorgegloeid oxidemengsel.

5.3 FLUORIDE METING

De bepaling van het aanwezige fluoride gehalte in het destillaat kan uitgevoerd worden met ion selectieve electrode (CMA/2/I/C.1.1), met het doorstroomanalysesysteem (CMA/2/I/C.1.2) en met ionenchromatografie (CMA/2/I/C.3).

6 BEREKENINGEN

6.1 FLUORIDE CONCENTRATIE IN DE **VASTE STOF**

$$C_{F^-} = \frac{(C_{F^-})_D \times V_D}{m} \times 1000 \text{ in mg/kg ds}$$

met

C_{F^-}	fluoride concentratie in de vaste stof, in mg/kg ds
$(C_{F^-})_D$	fluoride concentratie bekomen in het destillaat, in mg/l
V_D	volume destillaat bekomen na de hydropyrolyse, in l
m	massa geanalyseerd monster, in g ds

7 REFERENTIE

- K.J. Doolan, Anal. Chim. Acta, Volume 202 (1987), p 61-73.
- ISO 10359-1:1992 Water quality – Determination of fluoride. Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water.

Zwavel en halogenen na zuurstofverbranding in gesloten bom

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/B.2 van oktober 2018.

Zwavel en halogenen (fluor, chloor, broom en jood) kunnen in verschillende vormen voorkomen in afvalstoffen. Zuurstofverbranding in een gesloten bom kan toegepast worden om de afvalstoffen te destrueren en de te bepalen elementen in oplossing te brengen. Andere destructietechnieken zoals microgolf zuurdestructie, hydropyrolyse, wickbold en hoge druk verasser kunnen toegepast worden indien aangetoond kan worden dat ze gelijkwaardig zijn. In onderstaande tabel staan de referentiemethoden beschreven per matrixtype en per parameter.

Deze methode is toepasbaar voor zowel vaste als vloeibare afvalstoffen. Enkel de organisch en anorganisch gebonden zwavel en halogenen die door verbranding omgezet worden naar fluoride, chloride, bromide, iodide en sulfaat, en absorberen of oplossen in de waterige oplossing kunnen bepaald worden. De bepaling van de aanwezige halogenen en zwavel kan uitgevoerd worden met verschillende analysetechnieken zoals:

- CMA/2/I/B.1 Metalen met inductief gekoppeld plasma - atoomspectrometrie (ICP-AES)
- CMA/2/I/C Methoden voor de bepaling van anionen

De detectielimiet is afhankelijk van de toegepaste analysetechniek.

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

	Fluor	Chloor	Zwavel
Olie	Bom	Bom	Bom
Steenkool	Bom	Bom	Bom
Polymeer	Bom	Bom	Bom
Hout	Bom	Bom	Bom of 10 g, verassen, 450°C, 6 uur CMA/2/II/A.3 CMA/2/I/B.1- ICP-AES
Shredder-polymeer	Bom	Bom	Bom of 10 g, verassen, 450°C, 6 uur CMA/2/II/A.3 CMA/2/I/B.1- ICP-AES
Biologisch waterzuiveringslib ⁽³⁾	Bom	Bom	Bom
Klei	Hydropyrolyse ⁽²⁾	Bom	Microgolf ⁽¹⁾
Sediment	Hydropyrolyse ⁽²⁾	Bom	Microgolf ⁽¹⁾
Vliegas	Hydropyrolyse ⁽²⁾	Bom	Microgolf ⁽¹⁾
Varia ⁽⁴⁾	Hydropyrolyse ⁽²⁾	Bom	Microgolf ⁽¹⁾

(1) Microgolf zuurdestructie met $\text{HBF}_4\text{:HNO}_3\text{:HCl}$ conform CMA/2/II/A.3

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

(3) Verbranding in afvalverbrandingsinstallaties

(4) oa gebruik in keramische industrie

Gelijkwaardig aan voormelde referentie destructiemethoden kunnen de volgende alternatieve destructiemethoden worden toegepast.

Overzicht alternatieve destructiemethoden voor de bepaling van S, Cl en F

	Fluor	Chloor	Zwavel
Olie	Wickbold	HPA ⁽³⁾	HPA ⁽³⁾
Steenkool	Hydropyrolyse Wickbold	HPA ⁽³⁾	HPA ⁽³⁾
Polymeer	Wickbold		HPA ⁽³⁾
Hout	Wickbold	HPA ⁽³⁾	HPA ⁽³⁾
Biologisch waterzuiveringslib ⁽¹⁾	Wickbold	HPA ⁽³⁾	HPA ⁽³⁾
Klei	Hydropyrolyse Wickbold	HPA ⁽³⁾	HPA ⁽³⁾
Sediment	Hydropyrolyse Wickbold	HPA ⁽³⁾	HPA ⁽³⁾
Vliegias	Hydropyrolyse Wickbold	HPA ⁽³⁾	HPA ⁽³⁾
Varia ⁽²⁾	Hydropyrolyse Wickbold	HPA ⁽³⁾	HPA ⁽³⁾

(1) verbranding in afvalverbrandingsinstallaties

(2) oa gebruik in keramische industrie

(3) HPA : high pressure asher

De procedure zoals beschreven in NBN EN 14582:2016 is van toepassing mits volgende aanvullingen:

- §8: Monsterbewaring en voorbehandeling van de testportie:
 - o De conservering en behandeling van monsters wordt beschreven in CMA/1/B.
 - o Een beschrijving van de monstervoorbehandeling kan men terugvinden in CMA/5/A.1 t.e.m. A.9, en in functie van de matrix is de monstervoorbehandeling beschreven in CMA/5/B.1 t.e.m. CMA/5/B.7.

2 REFERENTIE

- NBN EN 14582:2016 Characterization of waste - Halogen and sulfur content - Oxygen combustion in closed systems and determination methods.
- C. Vanhoof, Groep AN, V. Corthouts en K. Tirez, *Bepaling van halogenen en zwavel in vaste stoffen*, VITO rapport 2004/MIM/R/07, januari 2004, https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/rapport_halogenen_2004.pdf

Asbest in gerecycleerde granulaten en bodem

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Termen en definities	4
4	Apparatuur, materiaal en reagentia	5
5	Monstervoorbereiding	6
5.1	<i>Monster- en gegevensoverdracht</i>	6
5.2	<i>Verzamemonster S</i>	7
5.3	<i>Labomonster F</i>	7
6	Analyse	9
6.1	<i>Kwalitatieve analyse</i>	9
6.2	<i>Kwantitatieve bepaling van het asbestgehalte in het verzamemonster S</i>	10
6.3	<i>Kwantitatieve bepaling van het gehalte aan asbest in het labomonster F</i>	11
6.4	<i>Kwantitatieve bepaling van het gehalte aan asbest in het veldmonster</i>	14
7	Berekeningen	14
7.1	<i>Berekening concentratie in de grove veldfractie (verzamemonster S)</i>	14
7.2	<i>Berekening concentratie in het labomonster F</i>	15
7.3	<i>Berekening totaal gehalte asbest</i>	16
7.4	<i>Afronding</i>	17
7.5	<i>Meetfout : Boven- en ondergrens en 95 % betrouwbaarheidsinterval</i>	17
7.5.1	Boven en ondergrens voor de concentratie in de grove veldfractie (verzamemonster S)	17
7.5.2	Boven en ondergrens voor de concentratie in het labomonster	18
7.5.3	Boven en ondergrens voor de concentratie in het totale monster	20
8	Kwaliteitscontrole	20
9	Verslag	20
10	Referenties	21
BIJLAGE A		22

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de methode CMA/2/II/C.2 van januari 2018.

Het doel van deze procedure is het vaststellen van de soort (chrysotiel, amosiet, crocidoliet, vezelvormig antophylliet, vezelvormig actinoliet, vezelvormig tremoliet) en de hechtgebondenheid (voor de kwalitatieve bepaling), en (voor een kwantitatieve bepaling) van het massapercentage asbest en de concentratie asbest in monsters van gerecycleerde granulaten of bodem.

In deze procedure worden de richtlijnen vastgelegd omtrent de analyse van asbest van de monsters die worden genomen volgens de specifieke monsternameprocedures m.b.t. asbest in granulaten of in bodem, zoals beschreven in de CMA.

Deze analysemethode wordt voor bodem toegepast indien de monsterneming resulteert in één labomonster F, en indien beschikbaar, één verzamelmonster S. Indien meerdere verzamelmonsters S_{1-n} per labomonster moeten verrekend worden in het totaal gehalte asbest, wordt verwezen naar CMA/2/II/C.3.

Het resultaat van deze procedure is een berekening van het gehalte aan asbest (in mg per kg droge stof) in het bemonsterde materiaal. Het totaal gehalte wordt berekend aan de hand van een gewogen gemiddelde van het gehalte aan hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest in de monsters. Het gehalte asbest (in mg per kg droge stof) kan vervolgens getoetst worden aan de normwaarde voor asbest.

Deze methode kan worden gebruikt voor alle vormen van verontreiniging met asbest, zoals stukken asbestcement, restanten isolatiemateriaal, al dan niet gebonden vezelbundels en losse (fijne) vezels.

De zeefdoorval <0.5 mm wordt enkel kwalitatief onderzocht onder specifieke randvoorwaarden (zie 6.3 b)). Indien de zeefdoorval bij 0.5 mm meer dan 95% van het labomonster bedraagt, ~~is~~ geeft deze procedure ~~niet-toepasbaar~~ geen representatieve kwantificatie van het asbestgehalte in het (labo)monster (F), omdat de grootste zeeffractie van het monster (<0.5 mm) niet kwantitatief onderzocht werd. De vaststelling m.b.t. de zeefdoorval wordt in voorkomend geval bij het analyseresultaat geduid op het analyseverslag.

2 PRINCIPE

De monsterneming van gerecycleerde granulaten m.b.t. deze analyse dient uitgevoerd te worden conform CMA/1/A.19. De monsterneming van bodem m.b.t. deze analyse dient uitgevoerd te worden conform CMA/1/A.7 (bodemplagen) of ontwerp CMA/1/A.8 (partijen bodemmateriële).

Het labomonster F, en, indien beschikbaar, het verzamelmonster S, wordt overgedragen aan over aan een erkend analyselaboratorium.

In sommige gevallen wordt een volledig veldmonster overgedragen aan het analyselaboratorium (bijv. in geval van tegenanalyse, in geval de veldomstandigheden een voorafzeving ter plaatse niet toelaten). In dat geval dient het erkend laboratorium de opsplitsing in grove en fijne fractie (voorafzeving) conform de betreffende procedure CMA/1/A.19 (partijen granulaten), CMA/1/A.7 (bodemplagen) of CMA/1/A.8 (partijen bodemmateriële), bijkomend uit te voeren.

De monstervoorbereiding, kwalitatieve bepaling én berekeningen van het gehalte asbest per partij (inclusief meetfout) wordt door het erkende analyselaboratorium in zijn geheel uitgevoerd. Indien de monsterneming/monstervoorbehandeling door een andere instantie dan het analyselaboratorium wordt uitgevoerd, worden de nodige gegevens met betrekking tot de natgewichten van de grove en fijne fractie van het veldmonster overgedragen via een veld- of monsternemingsverslag, via een monsterverdrachtformulier of via een analyseopdracht.

De analyse bestaat uit 2 stappen, welke steeds gescheiden worden uitgevoerd:

- 1) de analyse van het verzamelmonster S en
- 2) de analyse van het labomonster F.

Het verzamelmonster S wordt rechtstreeks in analyse genomen.

Het labomonster F wordt opgesplitst in verschillende zeeffracties, welke onderzocht worden naar het voorkomen van asbestverdachte materialen.

De kwalitatieve analyse van de asbestverdachte deeltjes wordt per monster of zeeffractie uitgevoerd volgens 6.1. Deze analysemethode is gebaseerd op de kwalitatieve analyse van asbest met lichtmicroscopie (stereo- en polarisatiemicroscopie).

Bij de kwantitatieve analyse wordt het asbestgehalte (massapercentage) van de asbesthoudende materialen visueel geschat door vergelijking met een referentiemateriaal met een gekend asbestgehalte en een gelijkende matrix. Deze asbestgehaltenes worden door het analyselaboratorium verrekend met de door monsternemer overgedragen veldgegevens, en rekening houdend met een gewogen gemiddelde van hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest. Het gewogen gehalte aan asbest kan vervolgens worden getoetst aan de normwaarde.

3 TERMEN EN DEFINITIES

- Asbest: mineralogische vezelnaam die bepaalde (metaal)silicaten beschrijft die behoren tot de mineralogische groep van de serpentijn- en de amfiboolmineralen en die zijn uitgekristalliseerd in de zogenoemde asbestiforme vorm. De mineralen die onder deze definitie vallen zijn: chrysotiel, crocidoliet, amosiet, vezelvormig anthophylliet, vezelvormig actinoliet en vezelvormig tremoliet.
- verzamelmonster: verzameling van alle asbestverdachte materialen (> 20 mm) afkomstig van de visuele inspectie van de grove fractie van het veldmonster (S);
- labomonster: is samengesteld uit de fijne fractie (< 20 mm) van het veldmonsters. Deze fijne fractie wordt in het veld gereduceerd tot een representatief labomonster van 10 l.
- Hechtgebondenheid: factor die aangeeft hoe goed (slecht) de asbestvezels in een materiaal zijn gebonden.
- Niet-hechtgebonden asbest: asbest in een product waarvan de asbestvezels niet of slecht ingesloten zijn in een matrix.
- Hechtgebonden asbest: asbest in een product waarvan de asbestvezels zij ingesloten in een matrix.
- Asbesthoudend materiaal: materiaal dat asbest bevat.
- Asbestverdacht materiaal: alle vezelhoudend materiaal dat op basis van voorkennis en/of een beoordeling met het blote oog mogelijk asbest bevat en waarvoor geen zekerheid bestaat over de afwezigheid van asbest.
- Stereomicroscop: een microscop die twee objectieven en twee oculairen heeft, een voor elk oog, om de gebruiker een stereoscopisch beeld te geven waarin diepte wordt gezien.
- Morfologie: structuur en vorm van materialen op microscopische schaal

- Matrix : term voor het materiaal dat als raamwerk dient waarin asbest is verwerkt
- Brekingsindex: de verhouding tussen de fasesnelheid van het licht in vacuüm c en de fasesnelheid v van het licht in een medium. Verschillen in brekingsindex spelen een rol bij onder andere het verschijnsel breking en wordt weergegeven door n of N_D^{25} (breking bij golflengte 589 nm en temperatuur van 25 °C).
- Dispersie : kleurschifting waarbij de voortplantingssnelheid van een golf afhankelijk is van de frequentie (en dus ook van de golflengte) en de variatie weergeeft van de brekingsindex met de golflengte van het licht
- Dispersiekleuring : een kleuring die optreedt wanneer een object dat in een vloeistof (vb dispersievloeistof) is gebracht waarvan de brekingsindex voor een bepaalde golflengte overeenkomt met die van het object, maar waarvan de dispersie hoger is dan die van het object.

4 APPARATUUR, MATERIAAL EN REAGENTIA

Benodigheden voor de voorafzeving en visuele inspectie (indien gevraagd door opdrachtgever)

- 4.1 zeef met maaswijdte 20 mm
- 4.2 (mobiel) zeeftoestel (aanbevolen)
- 4.3 grove balans of weeghaak ($d = 100$ g; tot ca. 60 kg)
- 4.4 spleetverdeler met spleetgrootte min. 40 mm, of benodigheden en infrastructuur om te kwarteren
- 4.5 sproei- of vernevelaar (indien stofvorming tijdens de voorafzeving optreedt)
- 4.6 werkwater (voldoende zuiver water: drinkwater of gelijkwaardig)
- 4.7 hersluitbare plastic zakken (zip lock) voor het verpakken van asbestverdachte materialen bij voorafzeving en visuele inspectie (verzamelmonster)
- 4.8 emmers met deksel of stevige plastic zakken met afsluiters voor het labomonster.

Benodigheden voor de monstervoorbereiding

- 4.9 zeeftoestel met regelbare amplitude en zeven met een maaswijdte van respectievelijk : 20 mm, 8 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm en 0.5 mm.
- 4.10 weegapparatuur:
 - grove balans ($d = 10$ g; tot ca. 60 kg, facultatief));
 - **bovenweger ($d = 1$ g; tot ca. 20-30 kg);**
 - bovenweger ($d = 0,1$ g; tot ca. 1,6 kg);
 - analytische balans ($d = 0,1$ mg; tot circa. 200 g).
- 4.11 droogstoof met luchtcirculatie en afzuiging, instelbaar op $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$.
- 4.12 vlakke bakken of schalen voor het drogen van monsters
- 4.13 gereedschap voor het zeven : harde borstel, houten spatel, trechter, monsterschap, potten met een inhoud van 0.5 l, plastic petrischalen, grove puntpincetten
- 4.14 Spleetverdeler met spleetbreedte min. 10 mm.

Benodigheden voor de bepaling van de asbestinhoud¹

- 4.15 aansteker of brander
- 4.16 afzuigkast voorzien van een absoluutfilter en een luchtsnelheid van tenminste 0.5 m/s. De effectiviteit van zowel het filter als de kast moet regelmatig worden gecontroleerd. Omwille

¹ Voor een uitgebreide beschrijving van de apparatuur en benodigheden wordt verwezen naar NEN 5898:2015 (§4).

- van de temperatuursafhankelijkheid van de dispersievloeistoffen, wordt de analyse uitgevoerd in een ruimte met constante temperatuur tussen 19 °C en 25 °C. Een luchtdichte "handschoenkast" kan ook worden gebruikt. De afstand tussen de plaats van drogen, wegen, zeven en monsterpreparatie wordt best zo klein mogelijk gehouden.
- 4.17 prepareergereedschap : nijptang en hamer.
 - 4.18 stereomicroscoop (vergroting 5x tot 40x) en polarisatiemicroscoop (Köhlerverlichting) met oculairs (vergroting van 8x of groter) ; objectieven (vergroting 10x (minimale NA=0,2)) en McCrone dispersieobjectief (vergroting 10x) met "central-stop".
 - 4.19 reële referentiematerialen van de standaard asbestsoorten met wisselend gehalte asbest
 - 4.20 dispersievloeistoffen met brekingsindices van alle commercieel voorkomende asbestsoorten (1.550, 1.670, 1.700, 1.605, 1.605-1.580)
 - 4.21 warm zoutzuur 1M

5 MONSTERVEROORBEREIDING

5.1 MONSTER- EN GEGEVENSOVERDRACHT

Het labomonster F en, indien beschikbaar, het verzamelmonster S, genomen volgens het veldonderzoek (CMA/1/A.19, CMA/1/A.7 of ontwerp CMA/1/A.8) worden samen met de vermelding van de (nat)gewichten van de fijne fractie M_f en grove fractie M_g van het veldmonster, aan het analyselabo overgedragen. Deze gegevens zijn vereist voor uitvoering van de analyse (§6) en hieruit voortvloeiende berekeningen (§7) en rapportering (§9). Indien de opsplitsing tussen grove en fijne fractie (voorafzeving) en visuele inspectie van de grove fractie niet ter plaatse (op het veld/terrein) werd uitgevoerd (bijv. in geval van tegenanalyse, in geval de veldomstandigheden een voorafzeving ter plaatse niet toelaten), wordt het volledige ongezeefde veldmonster aan het analyselabo overgedragen.

De voorafzeving wordt in dat geval uitgevoerd cfr. de instructies in CMA/1/A.19, CMA/1/A.7 of CMA/1/A.8 m.b.t. zeven over 20 mm en visuele inspectie ter plaatse totdat een labomonster F en, indien van toepassing, een verzamelmonster S bekomen wordt.

In uitzonderlijke gevallen, bijv. bij aanwezigheid vrije asbestvezels, specifiek asbestonderzoek,..., wordt een monster met afwijkende (kleinere) hoeveelheden, eventueel ook zonder voorafzeving, overgedragen aan het laboratorium. Het is de verantwoordelijkheid van de monsternemer om in dat geval de omstandigheden van de afwijking te motiveren in het monsternamersverslag. Bij de overdracht naar het laboratorium moet de monsternemer expliciet de basis voor de berekening van het totale gehalte asbest van het overgedragen monster doorgeven (indien niet op basis van grove/fijne fractie in het veldmonster) en welk gewicht (veld- of labobepaald) het laboratorium in deze berekeningen moet opnemen.

Voor bodem, in het kader van een OBO of technisch verslag, bestaat de mogelijkheid om een kwalitatieve analyse uit te voeren. De opdracht voor de kwalitatieve analyse dient expliciet door de eBSD opgegeven te worden opdat het laboratorium enkel de kwalitatieve analyse (en niet de kwantitatieve analyse) uitvoert. Dit wil zeggen dat er geen berekening met gewogen asbestgehalten gerapporteerd worden. Er wordt dan enkel een uitspraak gedaan over het al dan niet aanwezig zijn van asbest, welke soorten asbest aanwezig zijn en over de hechtgebondenheid ervan.

5.2 VERZAMELMONSTER S

Het verzamelmonsters S bestaat uit de asbestverdachte of vezelhoudende materialen die tijdens de voorafzeving van het veldmonster en de visuele inspectie van de grove fractie werden verzameld.

Dit monster wordt steeds separaat van het labomonster F voorbereid en geanalyseerd. In geen geval mogen (asbestverdachte of -houdende) materiaaldeeltjes uit het labo- en verzamelmonster bij elkaar gevoegd worden.

Droog de materialen van het verzamelmonster S tot constant gewicht bij 105 °C. Verwijder eventueel aanklevende gronddeeltjes met een spatel of borstel.

Bij afwezigheid van verzamelmonster S moet de afwezigheid ervan bevestigd worden in het analyseverslag.

5.3 LABOMONSTER F

Het labomonster F moet 10 liter (min. 10 kg veldvochtig materiaal) bevatten, en wordt geheel in bewerking genomen. Voorafgaand aan de analyse dient er een zeefstap uitgevoerd te worden. Deze kan uitgevoerd worden via droog zeven (zie punt a tot c), of via nat zeven (zie §6.3.3 van NEN 5898:2015).

OPMERKING

Droog zeven is toepasbaar op gerecycleerde granulaten en zand- of humusrijke grond, maar is minder geschikt voor klei- en leemgrond of slib. Nat zeven is geschikt voor alle typen grond, maar is door zijn bewerkelijkheid alleen zinvol wanneer droog zeven niet kan worden toegepast.

Indien nat zeven wordt toegepast, dient er voorafgaand aan het nat zeven, een representatieve analyseportie van min. 200 g genomen te worden uit het labomonster. Verzamel dit door het labomonster uit te spreiden (bijv. in droogbakken), en op tenminste 20 willekeurige plaatsen gelijke grepen/steken doorheen de volledige materiaallaag te nemen. Op deze analyseportie wordt het droge stofgehalte bepaald (a).

Indien de bepaling van de fractie respirabele vezels (facultatief) dient uitgevoerd te worden, wordt er voorafgaand aan het drogen en zeven, een representatieve analyseportie van ca. 100 g genomen uit het labomonster. Verzamel dit door het labomonster uit te spreiden (bijv. in droogbakken), en op tenminste 20 willekeurige plaatsen gelijke grepen/steken doorheen de volledige materiaallaag te nemen. Deeltjes > 4 mm moeten niet mee worden bemonsterd. Dit analysemonster wordt apart gehouden voor analyse van de fractie respirabele vezels.

a) drogen en droge stofgehalte

Het gehele labomonster F (ingeval droog zeven) of de gehele (natte) zeefrest >500 µm (ingeval nat zeven) wordt, ten behoeve van het zeven, gedroogd bij (105 ± 5) °C.

Breng het monster over in metalen bakken of schalen, welke vooraf gedroogd, afgekoeld en gewogen werden (m_b). Weeg daarna de bakken met het veldvochtig monster (m_{va}).

Droog het monster door verhitting bij een temperatuur van (105 ± 5) °C totdat de massa constant is, of totdat een van tevoren vastgestelde droogtijd bereikt wordt. Laat het gedroogde monster afkoelen, weeg het en noteer de massa (m_a).

In beide gevallen moeten de verschilweging(en) of droogtijden aantoonbaar zijn.

OPMERKING

In vele gevallen kan een constante massa worden bereikt nadat het monster is gedroogd gedurende een van tevoren vastgestelde periode in een gespecificeerde oven bij $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Laboratoria kunnen zelf bepalen welke tijd nodig is om een constante massa te bereiken voor gespecificeerde typen en afmetingen van monsters, afhankelijk van de droogcapaciteit van de gebruikte oven. **De bepaling van de droogtijd per matrixtype moet aantoonbaar zijn (bijv. validatierapport).**

Ingeval nat zeven dient het droge stofgehalte bepaald te worden op een representatieve analyseportie die genomen werd vóór het natte zeefproces. Het droge stofgehalte wordt dan bepaald conform CMA/2/II/A.1, of na drogen van deze analyseportie tot constant gewicht bij $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

Het droge stofgehalte $\%DS_F$ van het labomonster wordt als volgt berekend:

$$\%DS_F = \frac{m_a - m_b}{m_{va} - m_b} \times 100$$

waarin:

$\%DS_F$	droge stofgehalte van labomonster F (ingeval droog zeven), of van analyseportie F (ingeval nat zeven), in m%
m_a	massa van het gedroogde labomonster F (ingeval droog zeven), of analyseportie F (ingeval nat zeven), in kg of g ds
m_{va}	massa van het veldvochtige labomonster F (ingeval droog zeven), of analyseportie F (ingeval nat zeven), in kg of g ds
m_b	massa van de droge, afgekoelde recipiënt, in kg of g

b) Zeven

Het gehele labomonster F wordt droog gezeefd in verschillende zeeffracties.

In geval het monster (veel) slib- of kleideeltjes bevat, kan worden overwogen om nat te zeven **op een zeef 500 μm (zie §6.3.3 van NEN 5898:2015), waarna de (natte) zeefrest >500 μm wordt gedroogd (a) en gezeefd in diezelfde zeeffracties.**

Zeef af in één of meerdere stappen met behulp van een zeeftoestel met regelbare amplitude, waarop zeven met een maaswijdte van 20, 8, 4, 2, 1 en 0,5 mm geplaatst worden. Het gebruik en de instellingen van het zeeftoestel moeten vastgelegd worden binnen het laboratorium, en dit per matrixtype (bijv. granulaat, bodem).

Hierbij worden volgende zeeffracties f bekomen:

- >20 mm
- 8-20 mm
- 4-8 mm
- 2-4 mm
- 1-2 mm
- 0,5-1 mm
- <0,5 mm.

De grootte van een deelfractie mag niet te groot zijn waardoor het zeefproces wordt belemmerd door het dichtslibben van de zeven. Bij het voorkomen van grondklonters kunnen deze worden verkleind d.m.v. bv. een spatel.

Elke zeeffractie wordt overgebracht in vooraf gewogen recipiënten. Weeg de verschillende zeeffracties af en noteer afzonderlijk de gewichten (F_t).

OPMERKING

Indien in het monster veel plantaardig of ander organisch materiaal aanwezig is, kan de herkenning van asbesthoudende deeltjes in de zeeffracties <4mm worden bemoeilijkt. In deze gevallen moet het organisch materiaal verwijderd worden door deze te verassen. Raadpleeg NEN 5898:2015 (§6.3.4) voor de werkwijze.

Controleer of de zeefdoorval op 0,5 mm, kleiner is dan of gelijk aan 95 m% van gewicht van het gedroogde labomonster.

Indien het gewicht van de zeeffractie <0,5 mm meer dan 95 m% van het gewicht van het gedroogde labomonster uitmaakt, ~~is deze methode niet toepasbaar~~ geeft deze methode geen representatieve kwantificatie van het asbestgehalte in het (labo)monster (F) omdat in voorkomend geval de grootste zeeffractie van het onderzochte monster (<0,5 mm) niet kwantitatief geanalyseerd wordt. Deze vaststelling m.b.t. de zeefdoorval bij het analyseresultaat geduid op het analyseverslag.

Opmerking: bij nat zeven wordt de fractie <0,5 mm weggespoeld, en wordt gecontroleerd of alle zeeffracties >0,5 mm, meer dan 5 m% van het gedroogde labomonster uitmaken.

6 ANALYSE

6.1 KWALITATIEVE ANALYSE

Het verzamelmonster S wordt rechtstreeks geanalyseerd of gekarakteriseerd op aanwezigheid van asbest. Het labomonster F wordt eerst opgesplitst in zeeffracties (zie 5.3 0). Deze zeeffracties worden eerst onderzocht op aanwezigheid van asbestverdachte materialen met het ongewapende oog (> 20, 8-20, 4-8 mm) of via stereomicroscopie (2-4, 2-1, 0,5-1 mm). De asbestverdachte deeltjes hierin worden eveneens geanalyseerd op aanwezigheid van asbest.

De aanwezigheid van asbest in de asbestverdachte materialen in het(de) verzamelmonster(s) en/of in de zeeffracties van het labomonster F (kwalitatieve analyse) wordt bepaald door middel van lichtmicroscopie in gepolariseerd licht (polarisatiemicroscopie). Met deze techniek zijn vezels te identificeren door bepaling van zowel de morfologie als de kenmerkende optische eigenschappen zoals brekingsindex, dubbelbreking, dispersie en het gedrag in gepolariseerd licht. Voor de identificatie van de asbestsoorten in de verzamelde materialen kan gebruik gemaakt worden van de normmethode MDHS 77 of de normmethode NEN 5896:2003. Materialen waarin asbest geïdentificeerd werd, worden vanaf dit moment als asbesthoudend gekwalificeerd.

Het resultaat van deze karakterisering is telkens een massa m_k van een asbesthoudend materiaal van klasse k die asbestsoort(en) i bevat.

Bij sommige monsters (vb. vloertegels, dakvilt en specifieke cementproducten) worden speciale monstervoorbereidingen gebruikt (verassen, solvent of zuurextractie) om de vezels te isoleren van de matrix. In deze gevallen is het aangeraden om het gewichtsverlies, te wijten aan de monstervoorbereiding, te noteren en een volume naar gewicht percentage correctie door te voeren.

Vervolgens wordt een schatting gemaakt van de hechtgebondenheid van de asbesthoudende deeltjes. Hechtgebonden materialen zijn in de regel alle cementgebonden producten en kunststofgebonden materialen zoals bakeliet, colovinyln en kunststofgebonden pakkingsmaterialen. Niet-hechtgebonden materialen zijn onder meer asbestkoord, spuitasbest, asbestkarton, asbesthoudend zachtboard (brandwerend board), pakkingsmaterialen (niet-kunststofgebonden) en losse vezelbundels en vezels. Een overzicht van deze materialen wordt weergegeven in Tabel 2.

Bij de bepaling van de hechtgebondenheid dient de analist volgende vuistregels te hanteren:

- brokstukjes met een cement- of kunststofmatrix die duidelijk afkomstig zijn van hechtgebonden materiaal in de fracties >4 mm moeten als hechtgebonden worden gekenmerkt.

- materiaal met een massapercentage boven de 60% wordt meestal als niet-hechtgebonden gekenmerkt
- pincetest : indien het materiaal d.m.v. de pincetpunten verpulverd kan worden, wordt het materiaal als niet-hechtgebonden beschouwd.

Bij de karakterisering van de asbesthoudende deeltjes worden telkens de deeltjes die als hechtgebonden en niet-hechtgebonden worden beschouwd, aangeduid. Nadien kunnen de concentraties hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest per monster/zeeffractie gesommeerd worden.

6.2 KWANTITATIEVE BEPALING VAN HET ASBESTGEHALTE IN HET VERZAMELMONSTER S

Het drooggewicht van het oorspronkelijke veldmonster (grove fractie >20 mm en fijne fractie <20mm) wordt bepaald aan de hand van de overgedragen natgewichten en het droge stofgehalte %DS_F dat bepaald werd op het labomonster F.

a) drooggewicht van de grove fractie M_G afkomstig van het veldmonster

Het drooggewicht van de **grove fractie** (M_G) afkomstig van het veldmonster moet worden bepaald door het totaal natgewicht van de grove fractie (M_g) te vermenigvuldigen met het droge stofgehalte %DS_F⁽²⁾ bepaald op basis van het labomonster F, volgens:

$$M_G = M_g \times \left(\frac{\%DS_F}{100} \right)$$

waarin :

M_G drooggewicht van de grove veldfractie, in kg ds

M_g natgewicht van de grove veldfractie, in kg

%DS_F droge stofgehalte van labomonster F, in m%

b) bepaling asbestgehalte in het verzamelmonster S

Het verzamelmonster S wordt, na droging bij 105 °C tot constant gewicht, geheel geanalyseerd of gekarakteriseerd op aanwezigheid van asbest door middel van lichtmicroscopie in gepolariseerd licht (polarisatiemicroscopie) volgens NEN 5896 (zie ook §6.1).

De materialen die als asbesthoudend werden gekarakteriseerd, worden verdeeld in verschillende klassen (k) met dezelfde soort(en) (i) en massapercentage(s) asbest (%_{k,i}).

Maak een schatting van het percentage asbest van de diverse asbesthoudende materialen op basis van gewichtsprocenten, door vergelijking met referentiemonsters met een bekende samenstelling en een vergelijkbare matrix.

² Ter vereenvoudiging van het analyseproces wordt in deze methode het droge stofgehalte van het labomonster F representatief gesteld voor het droge stofgehalte van de grove veldfractie.

Neem vervolgens de gewichtsklasse waarbinnen het geschatte asbestpercentage valt. Hierbij worden de volgende 10 gewichtsklassen aangehouden (in massaprocenten): **0,1** - 2 / 2 - 5 / 5 - 10 / 10 - 15 / 15 - 20 / 20-30 / 30 - 45 / 45 - 60 / 60 - 80 / 80 - 100 m%.

De schatting moet zo nauwkeurig mogelijk worden uitgevoerd, daar er bij de concentratiebepaling gebruik wordt gemaakt van deze resultaten. Als richtlijn werd in Tabel 2 in bijlage een opsomming gegeven van asbesthoudende materialen, met uiterlijke kenmerken en de typische asbestpercentages. Wanneer door vergelijking met referentiemonsters een meer nauwkeurige schatting van het asbestpercentage kan worden gemaakt, is dit toegelaten.

Opmerking:

Bijvoorbeeld asbestcement met 10-15% chrysotiel, asbestcement met 10-15% chrysotiel en 2-5% crocidoliet, boardmateriaal met 45-60% amosiet, etc.

Het gewicht van elke klasse asbesthoudende deeltjes (m_k) wordt bepaald met een bovenweger ($d=1$ mg).

Het resultaat van deze karakterisering is telkens een massa m_k van een asbesthoudend materiaal van klasse k die asbestsoort(en) i bevat en een bijhorend massapercentage $\%_{k,i}$ per asbestsoort.

Maak vervolgens een schatting van de hechtgebondenheid van de aangetroffen asbesthoudende materialen (zie ook §6.1). Vergelijk de hechtgebondenheid met een groep referentiematerialen met gekende hechtgebondenheid volgens NEN 5896. Tabel 2 kan als hulpmiddel gebruikt worden bij de bepaling van de hechtgebondenheid van materialen. Duid de hechtgebonden en niet-hechtgebonden deeltjes aan.

6.3 KWANTITATIEVE BEPALING VAN HET GEHALTE AAN ASBEST IN HET LABOMONSTER F

a) drooggewicht van de fijne fractie M_F

Het drooggewicht van de totale **fractie** < 20 mm (M_F) afkomstig van het veldmonster kan worden bepaald aan de hand van het droge stofgehalte $\%DS_F$ van labomonster F volgens :

$$M_F = M_f \times \left(\frac{\%DS_F}{100} \right)$$

waarin :

M_F drooggewicht van de fijne veldfractie, in kg ds

M_f natgewicht van de fijne veldfractie, in kg

$\%DS_F$ droge stofgehalte van labomonster F, in m%

b) bepaling asbestgehalte in het labomonster F

De bepaling van het gehalte asbest in de zeeffracties van het labomonster F wordt na §5.3 als volgt uitgevoerd:

- **De zeeffracties > 4 mm** worden (afzonderlijk) in een dunne laag uitgespreid in een schaal of lage bak zodat er geen deeltjes op of over elkaar liggen. Deze zeeffractie wordt met het ongewapende oog onderzocht naar asbestverdachte deeltjes. De asbestverdachte deeltjes worden met behulp van polarisatiemicroscopie nader onderzocht op de aanwezigheid van asbest. Deze bepaling wordt uitgevoerd conform MDHS 77 (NIOSH 9002) of NEN 5896:2003. Niet asbesthoudende deeltjes worden niet verder onderzocht.

De materialen die als asbesthoudend werden gekarakteriseerd, worden verdeeld in verschillende klassen (k) met dezelfde soort(en) (i) en massapercentage(s) asbest ($\%_{k,i}$) door vergelijking met referentiemonsters met een bekende samenstelling en een vergelijkbare matrix (zie NEN 5896:2003 en §6.1). Hierbij worden de volgende 10 gewichtsklassen aangehouden (in massaprocenten): 0,1 - 2 / 2 - 5 / 5 - 10 / 10 - 15 / 15 - 20 / 20 - 30 / 30 - 45 / 45 - 60 / 60 - 80 / 80 - 100 m%.

Opmerking: Bijvoorbeeld asbestcement met 10-15% chrysotiel, asbestcement met 10-15% chrysotiel en 2-5% crocidoliet, boardmateriaal met 40-60% amosiet, etc.

Het gewicht van elke klasse asbesthoudende deeltjes (m_k) wordt bepaald met een bovenweger ($d=1$ mg).

Maak vervolgens een schatting van de hechtgebondenheid van de aangetroffen asbesthoudende materialen (zie ook §6.1). Vergelijk de hechtgebondenheid met een groep referentiematerialen met gekende hechtgebondenheid volgens NEN 5896. Tabel 2 kan als hulpmiddel gebruikt worden bij de bepaling van de hechtgebondenheid van materialen. Duid hechtgebonden en niet-hechtgebonden deeltjes aan.

Tot het labomonster F behoren in principe enkel de zeeffracties <20 mm. Indien toch nog asbesthoudende materialen worden teruggevonden in de fractie >20 mm, moet dit gerapporteerd worden, waarbij beschreven wordt hoe de analyse van deze delen uitgevoerd werd. De aangetroffen asbesthoudende materialen >20 mm (kleinste middellijn) worden toegevoegd aan het verzamelmonster S, of er wordt een hiervan een verzamelmonster S gemaakt. Het (aangepaste of nieuwe) verzamelmonster wordt verrekend met het gewicht van de grove fractie >20 mm conform overgedragen veldgegevens van de grove fractie, of (bij labomonster zonder veldgewichten) met verrekening van gewicht zeeffractie >20 mm.

- **De zeeffracties (f) 2-4 mm, 1-2 mm en 0,5-1 mm** worden met behulp van stereomicroscopie onderzocht naar asbestverdachte deeltjes en -vezelbundels. Het is niet noodzakelijk om steeds de volledige zeeffracties te onderzoeken: respectievelijk 100% (max. 1 kg), 20% (max. 0.5 kg) en 5% (max. 0.2 kg) van de totale zeeffractie 2-4 mm, 1-2 mm en 0.5-1 mm is voldoende. De deelmonsternamen van deze zeeffracties worden uitgevoerd met behulp van een spleetverdeler (4.14), of door minimaal 20 scheppen verspreid over het oppervlak van de in een dunne laag uitgespreide zeeffractie, te nemen.

Weeg het de te onderzoeken deel van de respectieve zeeffracties af (F_0) en spreid in een dunne laag uit in evenveel petrischalen. De (delen van de) zeeffracties worden stereomicroscopisch onderzocht bij een vergroting van respectievelijk 5x, 10x en 15x.

De asbestverdachte deeltjes in de respectieve zeeffracties worden vervolgens bij een hogere vergroting (>30x) nader onderzocht met behulp van polarisatiemicroscopie en/of rasterelektronenmicroscopie in combinatie met röntgenmicroanalyse (REM/RMA) op de aanwezigheid van asbest.

Vergelijk de asbesthoudende deeltjes <4 mm met de grotere stukken (>4 mm) die eerder in dit onderzoek zijn gekarakteriseerd. De deeltjes worden verdeeld in verschillende klassen (k), waarbij dezelfde klassen worden aangehouden als de delen >4 mm. Schat het massapercentage ($\%_{k,i}$) van de soort(en) (i) asbest in de deeltjes. In principe wordt hetzelfde massapercentage aangehouden als de grotere stukken asbesthoudend materiaal (>4 mm) van dezelfde klasse. Deeltjes die niet kunnen toegewezen tot één van de klassen asbesthoudende materialen

worden die eerder in de fractie >4 mm werden gekarakteriseerd, of waarover twijfel bestaat omtrent de aanwezigheid van asbest, moeten worden gekarakteriseerd volgens NEN 5896.

Maak een schatting van de hechtgebondenheid van de aangetroffen asbesthoudende deeltjes (zie ook §6.1). Vergelijk de hechtgebondenheid met de grotere stukken asbesthoudend materiaal (>4 mm) van dezelfde klasse.

Asbesthoudende brokstukken en stukjes met een cement- of kunststofmatrix die duidelijk afkomstig zijn van hechtgebonden stukken asbesthoudend materiaal in de zeeffractie >4 mm, moeten als hechtgebonden worden gekenmerkt. Deeltjes die afkomstig zijn van asbestkoord, asbestkarton, asbesthoudende zachtboard (brandwerend board), pakkingsmaterialen (niet kunststofgebonden) of losse vezelbundels en vezels zonder matrix moeten als niet-hechtgebonden worden gekarakteriseerd.

Het gewicht van hechtgebonden ($m_{F1-n,h,i}$) en niet-hechtgebonden asbest ($m_{F1-n,nh,i}$) in deze zeeffractie wordt bepaald met een bovenweger ($d=1\text{mg}$). Duid tevens het aantal hechtgebonden en niet-hechtgebonden deeltjes in deze zeeffractie aan.

Beëindig de analyse van een zeeffractie indien het te onderzoeken deel van de zeeffractie volledig onderzocht is, of wanneer tenminste 50 asbesthoudende deeltjes werden aangetroffen. Onderzoek de (petri)schaal waarin het 50^e deeltje werd aangetroffen nog verder, en bepaal de massa van het onderzochte deel van de zeeffractie in kwestie (F_0). Het toegepaste stopcriterium moet gedocumenteerd worden in het analyseverslag.

- De **zeeffractie < 500 μm** wordt enkel onderzocht indien er in de zeeffracties > 4 mm niet-hechtgebonden asbesthoudende materialen zijn aangetroffen, en er geen bepaling van de fractie respirabele vezels moet worden uitgevoerd.

Aangezien een kwantitatieve bepaling van de zeeffractie <500 μm praktisch gezien onmogelijk is, wordt deze zeeffractie enkel kwalitatief beoordeeld.

Voor deze kwalitatieve beoordeling van de zeeffractie < 500 μm wordt ca. 10 g van deze zeeffractie verast bij 430 °C +/- 10 °C gedurende 6 h. De restfractie wordt uitgestrooid op een aantal transparante petrischalen en kwalitatief onderzocht m.b.v. stereomicroscopie bij een vergroting van 30x. Op basis van typische asbestkenmerken (lengtesplijting en kleur) wordt het aantal asbestverdachte vezels per asbestsoort genoteerd.

De bepaling van de fractie respirabele vezels (facultatief) wordt uitgevoerd volgens NEN5898:2015 §6.4.5.

c) Controle van de zeeffracties (terugvinding asbesthoudende materiaal deeltjes)

Twee onderzochte zeeffracties van een willekeurig gekozen (asbesthoudend) monster worden opnieuw onderzocht door een 2^e analist. De oorspronkelijk gevonden asbestdeeltjes door de 1^e analist mogen niet terug aan de betreffende fractie terug gevoegd worden. Er wordt telkens een controle uitgevoerd van een (willekeurige) fractie >4 mm en een (willekeurige) fractie <4 mm.

- Voor de fractie >4 mm geldt dat er bij de controle geen (extra) asbestdeeltjes meer worden teruggevonden.
- Voor de fractie <4 mm geldt dat, indien bij de controle alsnog asbestdeeltjes worden gevonden, alle zeeffracties <4 mm moeten worden gecontroleerd. De hierbij gevonden asbestdeeltjes mogen er niet toe mogen leiden dat het nieuwe resultaat (bij de controle gevonden asbestdeeltjes plus de oorspronkelijk gevonden asbestdeeltjes) buiten valt het 95 %-betrouwbaarheidsinterval (Poisson-verdeling) van het oorspronkelijke resultaat. Indien dit wel het geval is, dient het analyseverslag overeenkomstig gewijzigd te worden.

6.4 KWANTITATIEVE BEPALING VAN HET GEHALTE AAN ASBEST IN HET VELDMONSTER

a) drooggewicht van het veldmonster M_T

Het drooggewicht van het totale veldmonster (M_T) wordt berekend door het drooggewicht van de totale grove veldfractie (M_G) op tellen bij het drooggewicht van de totale fijne veldfractie (M_F):

$$M_T = (M_G + M_F)$$

b) bepaling asbestgehalte

Het totale gehalte asbest (mg/kg ds) in het veldmonster (C_T) wordt berekend op het drooggewicht van het totale monster M_T dat in beoordeling is genomen. De asbestconcentratie van het veldmonster wordt berekend door het asbestgehalte van het verzamelmonster S (groe fractie) en van het laboratoriummonster F (fijne fractie) proportioneel te verrekenen met de veldgewichten cfr. §7.3, rekening houdend met een gewogen gemiddelde van hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest.

7 BEREKENINGEN

7.1 BEREKENING CONCENTRATIE IN DE GROVE VELDFRACTIE (VERZAMELMONSTER S)

Het gehalte aan hechtgebonden ($C_{g,h}$) en niet-hechtgebonden asbest ($C_{g,nh}$) van het verzamelmonster wordt berekend als volgt. Eerst wordt het gehalte aan asbest per asbestsoort i (chrysotiel, amosiet, crocidoliet, vezelvormig antophylliet, vezelvormig actinoliet, vezelvormig tremoliet) van de asbestverdachte materialen bepaald volgens:

$$C_{g,i} = \sum \left(m_k \times \%_{k,i} / 100 \right) \times 1 / M_G$$

waarin :

- $C_{g,i}$ = het gehalte aan asbest van asbestsoort i in het verzamelmonster S (asbestverdachte materialen) in mg/kg ds.
- m_k = massa asbesthoudende deeltjes van het type deeltje k , in mg;
- $\%_{k,i}$ = percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende materialen van het type deeltje k , in %;
- M_G = het drooggewicht van de oorspronkelijk grove veldfractie, in kg ds

Het gehalte aan hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest wordt bepaald door bij de sommatie alleen hechtgebonden materialen/producten of niet hechtgebonden materialen/producten te nemen, welke in §6.1 bepaald werden. Het gehalte aan hechtgebonden asbest ($C_{g,h}$) in het verzamelmonster wordt als volgt berekend:

$$C_{g,h} = \sum C_{g,h,i}$$

waarin $C_{g,h}$ is het gehalte aan hechtgebonden asbest afkomstig van het verzamelmonster S, in mg/kg ds

Het gehalte aan niet-hechtgebonden asbest ($C_{g,nh}$) in het verzamelmonster S wordt als volgt berekend:

$$C_{g,nh} = \sum C_{g,nh,i}$$

waarin $C_{g,nh}$ is het gehalte aan niet-hechtgebonden asbest afkomstig van het verzamelmonster S, in mg/kg ds.

7.2 BEREKENING CONCENTRATIE IN HET LABOMONSTER F

Het gehalte aan hechtgebonden ($C_{f,h}$) en niet-hechtgebonden asbest ($C_{f,nh}$) voor de verschillende zeeffracties van het labomonster $F > 500 \mu m$, wordt berekend als volgt. Eerst wordt het gehalte aan asbest per asbestsoort i (chrysotiel, amosiet, crocidoliet, vezelvormig antophylliet, vezelvormig actinoliet, vezelvormig tremoliet) van de verschillende zeeffracties f bepaald volgens :

$$C_{f,i} = \sum \left(m_k \times \%_{k,i} / 100 \right) \times F_t / F_o \times 1 / m_l$$

waarin :

$C_{f,i}$	=	het gehalte aan asbest voor asbestsoort i in zeeffractie f, in mg/kg ds
m_k	=	massa asbesthoudende deeltjes van het type deeltje k in het labomonster, in mg;
$\%_{k,i}$	=	percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende deeltjes van het type k, in %;
F_t	=	totale massa van de zeeffractie f in het labomonster, in g ds;
F_o	=	onderzochte deel van de zeeffractie f in het labomonster, in g ds;
m_l	=	massa van het gedroogde labomonster (i.e. $m_a - m_b$ bij droge stofgehalte §5.3), in kg ds

Daarna wordt de hechtgebondenheid van de asbesthoudende deeltjes bepaald per zeeffractie. Het gehalte aan hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest wordt bepaald door bij de sommatie alleen hechtgebonden materialen/producten of niet hechtgebonden materialen/producten te nemen, welke in §6.3 aangeduid werden.

Het totale gehalte aan hechtgebonden asbest ($C_{F,h}$) in het labomonster wordt berekend als de som van de afzonderlijke zeeffracties:

$$C_{F,h} = \sum C_{f,h,i}$$

waarin $C_{f,h,i}$ is het gehalte aan hechtgebonden asbest per asbestsoort voor zeeffractie f, in mg/kg.

Het totale gehalte aan niet-hechtgebonden asbest ($C_{F,nh}$) in het labomonster wordt berekend als de som van de afzonderlijke zeeffracties :

$$C_{F,nh} = \sum C_{f,nh,i}$$

waarin $C_{f,nh,i}$ is het gehalte aan niet-hechtgebonden asbest per asbestsoort voor zeeffractie, in mg/kg

Ingeval de fijne zeeffractie < 500 µm afzonderlijk is bepaald, wordt deze bijgeteld bij het gehalte niet-hechtgebonden asbest:

$$C_{F,nh} = \sum C_{f,nh,i} + C_r$$

waarin C_r is het gehalte vrije vezels bepaald in de fijne vezelfractie (< 500 µm), in mg/kg.

7.3 BEREKENING TOTAAL GEHALTE ASBEST

Het totaal gehalte aan asbest kan worden berekend door de totale hoeveelheid aan asbest in de grove veldfractie op te tellen bij de totale hoeveelheid aan asbest in de fijne veldfractie. Er wordt teruggerekend naar het drooggewicht van het totale veldmonster.

De totale hoeveelheid asbest in de grove veldfractie wordt bepaald aan de hand van het gehalte asbest in het verzamelmonster S. De totale hoeveelheid asbest in de fijne veldfractie wordt bepaald aan de hand van het gehalte asbest in het labomonster F.

Het totaal gehalte aan hechtgebonden asbest ($C_{t,h}$) wordt als volgt berekend:

$$C_{t,h} = \frac{(C_{F,h} * M_F + C_{g,h} * M_G)}{M_T}$$

met

$C_{t,h}$	=	totaal gehalte hechtgebonden asbest, in mg/kg ds;
M_T	=	drooggewicht van het totale veldmonster, in kg
$C_{g,h}$	=	totaal gehalte hechtgebonden asbest in het verzamelmonster S van de grove veldfractie, in mg/kg ds;
M_G	=	totaal drooggewicht van de oorspronkelijk grove veldfractie op locatie, in kg
$C_{F,h}$	=	totaal gehalte hechtgebonden asbest in het labomonster, in mg/kg ds;
M_F	=	drooggewicht van de oorspronkelijk fijne veldfractie op locatie, in kg ds

Het totaal gehalte aan niet-hechtgebonden asbest ($C_{t,nh}$) wordt als volgt berekend:

$$C_{t,nh} = \frac{(C_{F,nh} * M_F + C_{g,nh} * M_G)}{M_T}$$

met

$C_{t,nh}$	=	totaal gehalte niet-hechtgebonden asbest, in mg/kg ds;
M_T	=	drooggewicht van het totale veldmonster, in kg
$C_{g,nh}$	=	totaal gehalte niet-hechtgebonden asbest in het verzamelmonster S van de grove veldfractie, in mg/kg ds;
M_G	=	totaal drooggewicht van de oorspronkelijk grove veldfractie op locatie, in kg
$C_{F,nh}$	=	totaal gehalte niet-hechtgebonden asbest in het labomonster, in mg/kg ds;
M_F	=	drooggewicht van de oorspronkelijk fijne veldfractie op locatie, in kg ds

Het asbestgehalte wordt afgetoetst aan een gewogen norm, waarbij de asbestconcentratie wordt berekend als de som van hechtgebonden asbestconcentratie ($C_{t,h}$) vermeerderd met tien maal de niet-hechtgebonden asbestconcentratie ($C_{t,nh}$):

$$C = (C_{t,h} + 10 \times C_{t,nh})$$

met

- C = gewogen toetsingswaarde van het asbestgehalte, in mg/kg ds;
 $C_{t,h}$ = totaal gehalte hechtgebonden asbest, in mg/kg ds;
 $C_{t,nh}$ = totaal gehalte niet-hechtgebonden asbest, in mg/kg ds.

7.4 AFRONDING

In tabel 1 staan de afrondeenheden vermeld die behoren bij de verschillende gehalten aan asbest.

Gewogen concentratie mg/kg	Afronden op eenheden van :
≤ 10	0,1
11 - 100	1
101 - 1000	10
1001 – 10000	100
> 10000	1000

Tabel 1 : Afronding

7.5 MEETFOUT : BOVEN- EN ONDERGRENS EN 95 % BETROUWBAARHEIDSINTERVAL

De foutenberekening op de gehaltebepaling van het verzamelmonster en het labomonster wordt afzonderlijk uitgevoerd. De belangrijkste fout wordt veroorzaakt door de schatting van hoeveelheid asbest in de asbesthoudende materialen. Bij de grove veldfractie (verzamelmonster) en de grove zeeffracties > 4 mm wordt de meetonzekerheid bepaald door de spreiding van de massaschatting. Voor de fijne zeeffracties < 4 mm wordt de meetonzekerheid bepaald door de steekproefafhankelijke fout. Deze fout is sterk afhankelijk van de het aantal getelde deeltjes en de grootte van de steekproef per zeeffractie.

7.5.1 BOVEN EN ONDERGRENS VOOR DE CONCENTRATIE IN DE GROVE VELDFRACTIE (VERZAMELMONSTER S)

Bereken voor het verzamelmonster S de boven- en ondergrens per asbestsoort i, als volgt :

$$\text{bovengrens}C_{g,i} = \sum \left(m_k \times \%_{k,i,b} / 100 \right) \times 1/M_G$$

$$\text{ondergrens}C_{g,i} = \sum \left(m_k \times \%_{k,i,o} / 100 \right) \times 1/M_G$$

waarin :

boven-/ondergrens $C_{g,i}$ = boven- en ondergrens per asbestsoort.

m_k = massa asbesthoudende deeltjes van het type deeltje k, in mg;

$\%_{k,i,b}$ = bovengrens van de schatting van het percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende materialen van het type deeltje k, in %;

$\%_{k,i,o}$ = ondergrens van de schatting van het percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende materialen van het type deeltje k, in %;

M_G = het drooggewicht van de oorspronkelijk grove veldfractie, in kg ds

$$\text{boven} - / \text{ondergrens } C_{g,h} = \sum C_{g,h,i}$$

De totale boven- en ondergrens voor het totaal gehalte hechtgebonden asbest in de grove veldfractie wordt berekend als volgt :

De totale boven- en ondergrens voor het totaal gehalte niet- hechtgebonden asbest in de grove veldfractie wordt berekend als volgt :

$$\text{boven} - / \text{ondergrens } C_{g,nh} = \sum C_{g,nh,i}$$

7.5.2 BOVEN EN ONDERGRENS VOOR DE CONCENTRATIE IN HET LABOMONSTER

a) Zeeffracties > 4mm

Bereken voor de zeeffractie > 4mm de boven- en ondergrens van het gehalte per asbestsoort i, als volgt :

$$\text{bovengrens } C_{f,i} = \sum \left(m_k \times \%_{k,i,b} / 100 \right) \times 1/m_l$$

$$\text{ondergrens } C_{f,i} = \sum \left(m_k \times \%_{k,i,o} / 100 \right) \times 1/m_l$$

waarin :

boven-/ondergrens C_f = boven en ondergrens aan asbest voor asbestsoort i in de zeeffracties $f > 4\text{mm}$, in mg/kg

m_k = massa asbesthoudende deeltjes van het type deeltje k, in mg;

$\%_{k,i,b}$ = bovengrens van de schatting van het percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende deeltjes van het type k, in %;

$\%_{k,i,o}$ = ondergrens van de schatting van het percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende deeltjes van het type k, in %;

m_l = massa van het gedroogde labomonster (i.e. $m_a - m_b$ bij droge stofgehalte §5.2), in kg

b) Zeeffracties 0,5 mm – 4 mm

Voor een steekproefgrootte welk verwaarloosbaar is t.o.v. de totale partij (zeeffractie) wordt de Poisson-statistiek gehanteerd.

Corrigeer per zeeffractie < 4 mm de boven- en ondergrens met :

$$\text{bovengrens } \lambda_b = \lambda_{b,t} - \frac{F_0}{F_t} \times (\lambda_{b,t} - n_{f,k})$$

$$\text{ondergrens } \lambda_o = \lambda_{o,t} + \frac{F_0}{F_t} \times (n_{f,k} - \lambda_{o,t})$$

waarin :

λ_b en λ_o = boven en ondergrens, gecorrigeerd voor de steekproefgrootte;

$n_{f,k}$ = aantal aangetroffen asbesthoudende deeltjes van type k in zeeffractie f;

$\lambda_{b,t}$ en $\lambda_{o,t}$ =	boven en ondergrens, die voor een bepaald aantal getelde deeltjes ($n_{f,k}$) uit de Poisson-tabel (bijlage) wordt afgelezen;
F_t =	totale massa van de fractie in het labomonster, in g ds;
F_o =	onderzochte deel van de fractie in het labomonster, in g ds;

Bereken voor de zeeffractie < 4mm de boven- en ondergrens van het gehalte per asbestsoort i, als volgt :

waarin :

$$\text{bovengrens } C_{f,i} = \sum \left(m_k \times \lambda_b / n_{f,k} \times \%_{k,i,b} / 100 \right) \times F_t / F_o \times 1 / m_l$$

$$\text{ondergrens } C_{f,i} = \sum \left(m_k \times \lambda_o / n_{f,k} \times \%_{k,i,o} / 100 \right) \times F_t / F_o \times 1 / m_l$$

boven-/ondergrens $C_{f,i}$ = boven en ondergrens aan asbest voor asbestsoort i in de zeeffracties $f > 4$ mm, in mg/kg

m_k =	massa asbesthoudende deeltjes van het type deeltje k, in mg;
$\%_{k,i,b}$ =	bovengrens van de schatting van het percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende deeltjes van het type k, in %;
$\%_{k,i,o}$ =	ondergrens van de schatting van het percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende deeltjes van het type k, in %;
F_t =	totale massa van de fractie in het labomonster, in g ds;
F_o =	onderzochte deel van de fractie in het labomonster, in g ds;
m_l =	massa van het gedroogde labomonster (i.e. $m_a - m_b$ bij droge stofgehalte §5.3), in kg ds

De totale boven- en ondergrens voor het totaal gehalte hechtgebonden asbest in de fijne veldfractie wordt berekend als volgt :

$$\text{boven - / ondergrens } C_{F,h} = \sum \text{boven - / ondergrens } C_{f,h,i}$$

De totale boven- en ondergrens voor het totaal gehalte niet-hechtgebonden asbest in de fijne veldfractie wordt berekend als volgt :

$$\text{boven - / ondergrens } C_{F,nh} = \sum \text{boven - / ondergrens } C_{f,nh,i}$$

7.5.3 BOVEN EN ONDERGRENSEN VOOR DE CONCENTRATIE IN HET TOTALE MONSTER

Voor de berekening van de boven- ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval voor het totale monster worden de berekende totale boven-/ondergrens voor de grove veldfractie opgeteld bij de berekende totale boven-/ondergrens voor de fijne veldfractie.

8 KWALITEITSCONTROLE

- Opvolging van de luchtsnelheid (ten minste 0,5 m/s) van de afzuigkast
- Opvolging van de constante temperatuur (19-25°C) in het laboratorium
- Wekelijks wordt een controle van de zeeffracties (terugvinding, cfr.§6.3 punt c) uitgevoerd (of met een minimum van 1 controle per 20 monster), en dit bij alle uitvoerende analisten. De monsters (matrices) in deze controle moeten een weerspiegeling zijn van de eigen populatie monsters.
- 2x/jaar controle van asbestidentificatie en –kwantificatie door alle uitvoerende analisten
- 2x/jaar wordt een reëel granulaat of grondmonster met gekende additie van minimaal 2 hechtgebonden materiaalsoorten. De controle wordt door alle uitvoerende analisten op alle zeeffracties van hetzelfde monster uitgevoerd (de verwijderde asbesthoudende delen worden na analyse van een analist terug bij de betreffende zeeffracties gevoegd). De monsters (matrices) in deze controle moeten een weerspiegeling zijn van de eigen populatie monsters.
- 1x/jaar ringonderzoek (AARDE-ringonderzoek of gelijkwaardig) asbest in granulaat en/of bodem (in functie van de eigen populatie monsters)

9 VERSLAG

Naast de te rapporteren gegevens in CMA/6/E, moet het analyseverslag tenminste volgende gegevens bevatten:

- a) gegevens monstervoorbehandeling:
 - gewicht M_f , gewicht M_g , datum³ voorafzeving en visuele inspectie (enkel voor kwantitatieve bepaling)
 - indien van toepassing: afwezigheid van verzamelmonster na visuele inspectie grove fractie (enkel voor kwantitatieve bepaling)
 - toegepaste zeefmethode labommonster (droog/nat)
- b) toegepaste techniek: kwalitatieve en/of kwantitatieve bepaling
- c) kwalitatieve bepaling
 - natgewicht en drooggewicht van het labommonster F
 - natgewicht en drooggewicht van het verzamelmonster S
 - de massa's van de zeeffracties en het percentage van de onderzochte fracties (incl. toepassen stopcriterium indien van toepassing)

³ Indien niet uitgevoerd bij de monsterneming

- massa hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbesthoudend materiaal voor een bepaald type materiaal
- d) kwantitatieve bepaling (enkel ingeval de kwantitatieve bepaling werd uitgevoerd)
- massapercentage asbest en massa asbest per asbestsoort in een bepaald type asbesthoudend materiaal
 - gehalte hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest in het monster
 - totale gehalte aan asbest met vermelding van boven- en ondergrens van het 95 % betrouwbaarheidsinterval, rekening houdend met de criteria van afronding (zie tabel 1)
 - bevindingen van (kwalitatieve) analyse zeeffractie <0.5 mm, indien van toepassing
 - gewogen toetsingswaarde van het asbestgehalte (zie 7.3)
 - totaal berekend gehalte in het verzamelmonster S
 - totaal berekend gehalte in het labomonster F

10 REFERENTIES

- CMA/1/A.19, Monsterneming voor bepaling van asbest in gerecycleerde granulaten
- CMA/1/A.7, Monsterneming voor bepaling van asbest in bodem
- ontwerp CMA/1/A.8, Staalname van hopen/partijen steekvaste bodemmateriële
- CMA/2/II/A.1, Watergehalte en droogrest
- CMA/2/II/C.3, Analyse m.b.t. asbest in verharding- en funderingslagen
- CMA/6/E, Voorwaarden voor rapportering van monsternamegegevens en analyseresultaten door een erkend laboratorium
- NEN 5896:2003 : Kwalitatieve analyse van asbest in materialen m.b.v. polarisatiemicroscopie
- NEN 5898:2015, Bepaling van het gehalte aan asbest in grond, waterbodem, bouw- en sloopafval en granulaat
- MDHS 77: 1999 : Asbestos in Bulk Materials - Sampling and Identification by Polarised Light Microscopy (PLM)
- ISO 22262-2, Air Quality – Bulk Materials – Part 2: Quantitative determination of asbestos by gravimetric and microscopical methods
- Communicatie Eternit
- www.asbestkaart.nl

BIJLAGE A

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de asbesthoudende materialen met beschrijving van uiterlijke kenmerken en richtwaarden voor de massapercentages aan asbest in het materiaal.

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestcement, golfplaat	Grijze of zwarte golfplaat (soms ook rood) in diverse diktes, vaak aan één kant een wafelstructuur en soms aan één kant een geëmailleerde of gespoten coating	<ul style="list-style-type: none"> dakbedekking industriële gevelpanelen 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 - 15 % chrysotiel soms 2 - 5 % crocidoliet (voor de iets dikkere plaat) toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent <p><i>Opmerking: golfplaten met een veiligheidsstrip zijn steeds asbestvrij.</i></p>
Asbestcement, vlakke plaat	Grijze vlakke plaat in diverse diktes voor binnen- en buitentoeepassingen, vaak aan één kant een wafelstructuur en soms aan één kant een geëmailleerde of gespoten coating, met steenslag (bijv. granitex, gevantex), metalen platen aan één of 2 zijden (bijv. glasal).	<ul style="list-style-type: none"> onderdakplaten (bijv. menuiserie) scheidingsmuren, wandpanelen traphallen keukens als steun voor bekabeling dakbedekking gecoate gevelpanelen en -raampanelen (als onderdeel van) balustrades 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 -15 % chrysotiel, soms tot 50 % (bijv. ferobestos), afhankelijk van product/producent Bij dikke platen soms 2 - 5 % crocidoliet toegevoegd aan het chrysotiel. Brandwerende platen altijd meer dan 10-15 % (afhankelijk van product/producent)/ soms 10 % amosiet, afhankelijk van product/producent (bijv. durasteel)
	Dunne vlakke plaat in klein formaat, 3 mm - 6 mm dik, aan één zijde gecoat	<ul style="list-style-type: none"> leien (dakbedekking) dakshingles (dakbedekking, gevelbekleding) 	<ul style="list-style-type: none"> 10 - 15 % chrysotiel

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestcement met cellulosevezels (asbestboard)	Geelbruine, dunne plaat, 3 mm – 6 mm dik, lijkt op hardboard		<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 – 15 % chrysotiel soms met spoor (0,1 - 2 %) crocidoliet, afhankelijk van product/ producent
Asbestcement Cementleiding, pijp	Dikke grijze plaat, rond, 50 – 60 mm dik (soms ook tot 300 mm dik). Ook vierkante leidingen, 50 - 600 mm dik Vaak binnen met wafelstructuur en buitenkant glad	<ul style="list-style-type: none"> drink- en afvalwaterleidingen gasleiding In- en uitlaatpijpen of -producten kabelgoten 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 - 15 % chrysotiel soms tot 5 % amosiet toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent soms met 2- 5 % of 5 - 10 % crocidoliet toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent
Asbest gietproducten		<ul style="list-style-type: none"> standaard asbakken kroon- en lijstwerk, friezen bloembakken tuinproducten beelden 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 - 12 % chrysotiel
Harde asbesthoudende vinyltegels (o.a. colovinyl)	Harde (vloer)tegel enkele mm dik, in diverse kleuren/decoraties maar vaak met een wit gevamd motief (soms ook als wandtegel gebruikt)	<ul style="list-style-type: none"> harde vloer- of wandtegel 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 2 - 5 % chrysotiel (homogeen verdeeld)

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>niet-hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
(Afdicht)koord	Wit tot vuilgrijs pluizig koord		<ul style="list-style-type: none"> Alle typen asbest, meestal chrysotiel, soms ook crocidoliet. Het gehalte kan variëren van 60 tot 100 %, afhankelijk van product/producent.
Asbesttextiel, Asbest pakkingsmateriaal	Thermische isolatie en isolatiebedekking, verpakkingsmaterialen.	<ul style="list-style-type: none"> afdichting of afdichtstrips op vuurbestendige lichtgewicht tussenmuren, plafond(panelen), vloer, voegen tussen verschillende elementen, eindstrip van wandpanelen afdichting tussen leidingen en kanaaldoorgangen door muren en plafonds afdichting tussen flenzen van ventilatiekanalen afdichtingen van hittebestendige beglazing, beschermplaatsen, en roetluiken van schoorstenen afdichting en isolatiemateriaal bij hitte-opwekkende systemen en warme leidingen en kranen branddekens vuurbestendige kleding, vuurbestendige handschoenen bekleding van bevestigingsmateriaal voor warm water-, sproei- of stoomleidingen lonten mantel van gaslampen 	<ul style="list-style-type: none"> Meestal chrysotiel, het gehalte kan variëren tot 100 % (vaak 80 – 100 %). Voor zuurbestendige toepassingen soms ook crocidoliet.
Asbesthoudend isolatiemateriaal	Losse vezelmassa, soms vermengd met gips of kalk	<ul style="list-style-type: none"> kartonachtige leidingisolatie 85% magnesium plaat- en leidingisolatie calciumsilicaat plaat en leidingisolatie 	<ul style="list-style-type: none"> Alle typen asbest. Het gehalte is zeer variabel afhankelijk van product/producent variëren (bijv. 6 – 8 % in Ca-silicaat bedekkingen, 100 % in dekens, vilt enz.).
Brandwerend board (bijv. Nobrand, Pical, Pical-A)	Vlakke plaat, 6 mm – 25 mm dik, lichtbruin tot geel, zachtboardachtig		<ul style="list-style-type: none"> Meestal 15 - 30 % of 30 – 60 % amosiet, afhankelijk van product/producent. Mengsels van amosiet (0-35%) en chrysotiel (5-25%) zijn tevens mogelijk, afhankelijk van product/producent.

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestkarton	Lichtgrijs, kartonachtig	<ul style="list-style-type: none"> thermische en elektrische isolatie en brandbescherming. golfkarton voor leidingisolatie dakbedekkingvilt en dampschermen. asbestpapier onder PVC vloerbedekking afdichting of afdichtstrips op vuurbestendige lichtgewicht tussenmuren, plafond(panelen), vloer, voegen tussen verschillende elementen, eindstrip van wandpanelen in lichtarmaturen onderste coating van vensterbanken boven een radiator 	<ul style="list-style-type: none"> Van 1900 tot 1965 werd veelal crocidoliet verwerkt in kartonpanelen. Later alleen chrysotiel. Het gehalte kan variëren tot 100 % (afhankelijk van product of producent).
Asbestschuim		<ul style="list-style-type: none"> dichting van voegen afdichting van branddeuren en vuurbestendige producten 	<ul style="list-style-type: none"> Meestal 50 % chrysotiel, afhankelijk van product/producent.
Sputasbest	Asbestvezels vermengd met minerale wol als cementbinder en coating. Grijs (of blauwe) vezelmasa	<ul style="list-style-type: none"> Contourbedekkende brand- en condensatiebescherming van staalconstructies Thermische en/of akoestische isolatie van theater- of muziekzalen, kerken, garages, en industriële lokalen (bijv. stoomturbines) Afdichten van muuropeningen met brandbestendige kabel-, leiding- of pijpdoorgangen Omkastings van ventilatiekanalen 	<ul style="list-style-type: none"> Meestal 40 - 85 % amosiet (afhankelijk van product of producent) Mengsels van 20 % amosiet met minerale wol zijn ook mogelijk. Soms chrysotiel (40 – 70 %, afhankelijk van product of producent), ook mengsels tot 30 % chrysotiel met minerale wol Ook andere mengsels mogelijk van 15 % chrysotiel met ofwel perliet of vermiculiet, en kalk Soms 40 - 85 % crocidoliet (afhankelijk van product of producent)

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Gespoten decoratieve of textuur coatings	Textuurlaag van muren plafonds om oneffenheden		<ul style="list-style-type: none"> Tot 5 % chrysotiel. Sommige bestanddelen kunnen ook tremoliet bevatten.
Voegsel voor gipsplaten			<ul style="list-style-type: none"> Tot 5 % chrysotiel. Sommige bestanddelen kunnen ook kleine hoeveelheden tremoliet bevatten.
Cement- of pleister of –voeg lagen met asbestvezels		<ul style="list-style-type: none"> Cementeren van geprefabriceerde betononderdelen Afdichting van voegen Pijpdoorgangen in muren en plafonds Deuromkasting van branddeuren Coating van onderwaterbouwelementen (geluidswerende) coating bij carrosseriewerken coating op onderste deel van gevels/muren 	<ul style="list-style-type: none"> tot 20 % chrysotiel, afhankelijk van het product/producent
Vinylzeil met asbesthoudende onderlaag (bijv. Novilon)	flexibele vinylvloer met een grijze karton- of viltachtige onderlaag	<ul style="list-style-type: none"> als versteviging in flexibele stroken vloerbekleding rotbestendige onderlaag van vinylvloerbedekking 	<ul style="list-style-type: none"> Chrysotiel met variabel gehalte naargelang de toepassing of product/producent: typisch 30 – 50 % chrysotiel in de onderlaag, ook wel 10 – 20 %, 80 – 100 % chrysotiel.
Bitumen, asfalt	Zwart teerachtig materiaal		<ul style="list-style-type: none"> Meestal 2 – 5 0% of 5 – 10 % chrysotiel Tot 35 % chrysotiel in asfalt
Rubberen asbestdichtingen		<ul style="list-style-type: none"> pakking voor pijpflenzen 	<ul style="list-style-type: none"> 50 – 90 % chrysotiel
Asbesthoudende wrijvingsproducten		<ul style="list-style-type: none"> Bekleding van remmen en koppelingen 	<ul style="list-style-type: none"> 10 – 70 % chrysotiel
Zuurbestendige containers		<ul style="list-style-type: none"> behuizing loodbatterijen drum voor zuren 	<ul style="list-style-type: none"> 10 – 50 % crocidoliet
Filtermedia		<ul style="list-style-type: none"> luchtfiler vloeistoffiler steriele en aseptische filters diafragma voor chlooralkali elektrolyse 	<ul style="list-style-type: none"> 95 % chrysotiel soms ook amosiet

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Talk		<ul style="list-style-type: none">– smeermiddel voor elektrische bekabeling of rubberproducten– smeermiddel in de– kleermakerskrijt– papierindustrie– medicijnen, cosmetica	chrysotiel en/of actinoliet/tremoliet

Asbest in verhardings-, funderings- en bodemlagen

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Termen en definities	5
4	Apparatuur en benodigdheden	6
5	Monstervoorbereiding	7
5.1	Verzamelmonsters S_0 en/of S_1-S_n	8
5.2	Labomonster F	8
6	Analyse	11
6.1	Noodzakelijke gegevens bij monsteroverdracht	11
6.2	Analysetechniek	11
6.3	Kwantitatieve bepaling van het gehalte aan asbest	12
6.3.1	Bepaling in verzamelmonster S_0 (asbestverdachte materialen)	12
6.3.2	Bepaling in verzamelmonster(s) S_1-S_n (asbestverdachte materialen)	14
6.3.3	Bepaling in labomonster F (fijne fractie, <20 mm)	15
6.3.4	Bepaling in totale monster M_T per deellocatie/ruimtelijke eenheid	17
7	Berekeningen	18
7.1	Asbest ter hoogte van het oppervlak/maaiveld (verzamelmonster visuele inspectie oppervlak maaiveld S_0)	18
7.1.1	Massa van asbest ter hoogte van het oppervlak maaiveld	18
7.1.2	Gehalte asbest ter hoogte van het oppervlak/maaiveld	19
7.2	Berekening concentratie in de grove veldfractie (verzamelmonster S_j uit elke sleuf)	20
7.3	Berekening concentratie in de fijne veldfractie (labomonster)	20
7.4	Berekening totaal gehalte asbest (per deellocatie) in verhardings- funderings- of bodemlagen (verzamelmonster(s) S_j ($j=1$ tot n) + labomonster F)	21
7.5	Afronding	23
7.6	Meetfout : Boven- en ondergrens en 95 % betrouwbaarheidsinterval	23
7.6.1	Boven en ondergrens voor de concentratie in de grove veldfractie	23
7.6.2	Boven en ondergrens voor de concentratie in de fijne veldfractie	24
7.6.3	Boven en ondergrens voor de concentratie in het totale monster	25
8	Kwaliteitscontrole	26
9	Verslag	26
10	Referenties	27
BIJLAGE A		28

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure van januari 2018.

Het doel van deze procedure is het vaststellen van het gehalte, de soort (chrysotiel, amosiet, crocidoliet, vezelvormig antophylliet, vezelvormig actinoliet, vezelvormig tremoliet) en de hechtgebondenheid van asbest in verhardings- en funderingslagen en bodem.

In deze procedure worden de richtlijnen vastgelegd omtrent de analyse van asbest van de monsters die worden genomen volgens de bemonsteringsprocedure en visuele inspectie beschreven in de bemonsteringsprocedures CMA/1/A.20 (funderings- en verhardingslagen) en CMA/1/A.7 (bodem).

Deze analysemethode wordt voor bodem toegepast indien de monsterneming resulteert in één labomonster F, en indien beschikbaar, meerdere verzamelmonsters S. Indien één verzamelmonster met één labomonster moet verrekend worden in de berekening van het totaal gehalte asbest, wordt verwezen naar CMA/2/II/C.2.

Het resultaat van deze procedure is een berekening van het totaal gehalte asbest in het bemonsterde materiaal, dat wordt berekend aan de hand van een gewogen gemiddelde van het gehalte aan hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest in de monsters. Het gehalte asbest (in mg per kg droge stof) in de monsters kan vervolgens getoetst worden aan de wettelijke normwaarde.

Tevens kan de hoeveelheid, en desgevallend, een gehalte asbest ter hoogte van het oppervlak/maaiveld bepaald worden.

De zeefdoorval <0.5 mm wordt enkel kwalitatief onderzocht onder specifieke randvoorwaarden (zie 6.3.3 b)). Indien de zeefdoorval bij 0.5 mm meer dan 95% van het labomonster bedraagt, is geeft deze procedure ~~niet-toepasbaar~~ geen representatieve kwantificatie van het asbestgehalte, omdat de grootste zeeffractie van het monster (<0.5 mm) niet kwantitatief onderzocht werd. De vaststelling m.b.t. de zeefdoorval wordt in voorkomend geval bij het analyseresultaat geduid op het analyseverslag.

2 PRINCIPE

De monsterneming voor deze analyse dient uitgevoerd te worden conform CMA/1/A.20 (verhardings- en funderingslagen) of conform CMA/1/A.7 (bodem). Het labomonster F, en, indien beschikbaar, een verzamelmonster S_0 en/of n verzamelmonsters S_1 - S_n wordt overgedragen aan een erkend laboratorium.

In sommige gevallen wordt een volledig veldmonster overgedragen aan het analyselaboratorium (bijv. in geval van tegenanalyse, in geval de veldomstandigheden een voorafzeving ter plaatse niet toelaten). In dat geval dient het erkend laboratorium de opsplitsing in grove en fijne fractie (voorafzeving) conform de richtlijnen in CMA/1/A.20 (funderings- en verhardingslagen) of CMA/1/A.7 (bodem), bijkomend uit te voeren.

De monstervoorbereiding, kwalitatieve bepaling en berekeningen van het gehalte asbest van een deellocatie, ruimtelijke eenheid of terrein (inclusief meetfout) wordt door het erkende analyselaboratorium in zijn geheel uitgevoerd.

Indien de monsterneming door een andere instantie worden uitgevoerd, worden de nodige gegevens met betrekking tot de visuele inspectie van het oppervlak/maaiveld en de natgewichten van de grove en fijne fractie van n sleuf(gat)monsters overgedragen via een veld- of bemonsteringsverslag van de monsternamen of via een analyse-opdracht.

De analyse bestaat uit 3 stappen, welke steeds gescheiden worden uitgevoerd:

- a) de analyse van het verzamelmonster oppervlak (S_0) en/of
- b) de analyse van de verzamelmonster(s) S_j ($j=1$ tot n) uit n sleuven(gaten) en
- c) de analyse van het labomonster F .

Het analysetraject wordt schematisch weergegeven in Figuur 1.

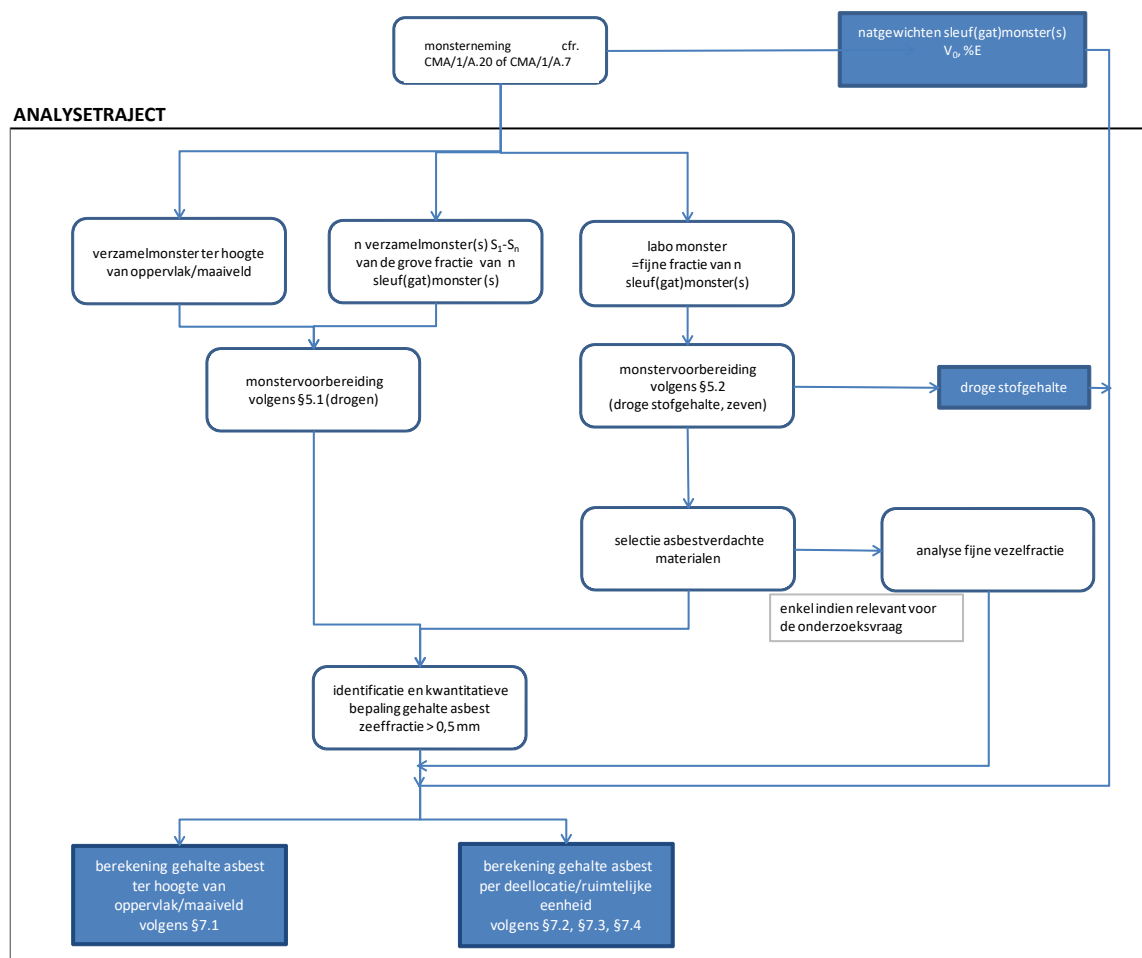
Het labomonster F wordt opgesplitst in verschillende zeeffracties van het labomonster F , welke afgezocht worden naar het voorkomen van asbestverdachte materialen. De verzamelmonsters S_0 en/of S_1 - S_n worden rechtstreeks in analyse genomen worden.

De kwalitatieve analyse van de asbestverdachte deeltjes worden per monster of zeeffractie uitgevoerd volgens NEN5896. Deze analysemethode is gebaseerd op de kwalitatieve analyse van asbest met lichtmicroscopie (stereo- en polarisatiemicroscopie). Het asbestgehalte (massapercentage) van de asbesthoudende materialen wordt visueel geschat door vergelijking met een referentiemateriaal met een gekend asbestgehalte en een gelijkende matrix.

Bij het voorkomen van significante hoeveelheden vrije asbestvezels, kan in het kader van een beoordeling van het blootstellingrisico of het onderzoek naar de effectiviteit van een reinigingsproces, de fijne vezelfractie (vrije asbest) worden onderzocht.

De verzamelmonsters uit sleuven/gaten worden steeds afzonderlijk geanalyseerd en het gehalte wordt per gat/sleuf afzonderlijk gerapporteerd. Dit geeft belangrijke informatie i.v.m. de ruimtelijke spreiding van de asbestverontreiniging. Het gehalte van het verzamelmonster van de visuele inspectie ter hoogte van het oppervlak/maaiveld wordt in deze methode niet bij het totaal gehalte asbest per deellocatie of ruimtelijke eenheid geteld omdat de berekening afhankelijk is van meerdere schattingen en veronderstellingen (oa. laagdikte van het geïnspecteerde oppervlak, inspectie-efficiëntie). Het gehalte wordt steeds afzonderlijk bepaald en gerapporteerd.

Het totale asbestgehalte van een deellocatie of ruimtelijke eenheid wordt bepaald op basis van het asbestgehalte van de verzamelmonster(s) S_j ($j=1$ tot n) (i.e. de grove fractie van een gat/sleuf) en het asbestgehalte van het labomonster F (i.e. fijne fractie).



Figuur 1 : Analyse schema

3 TERMEN EN DEFINITIES

- Asbest: mineralogische vezelnaam die bepaalde (metaal)silicaten beschrijft die behoren tot de mineralogische groep van de serpentijn- en de amfiboolmineralen en die zijn uitgekristalliseerd in de zogenoemde asbestiforme vorm. De mineralen die onder deze definitie vallen zijn: chrysotiel, crocidoliet, amosiet, vezelvormig anthophylliet, vezelvormig actinoliet en vezelvormig tremoliet.
- Verzamelmonster: verzameling van alle asbestverdachte materialen (>20 mm) afkomstig van de visuele inspectie van het oppervlak/maaiveld van het terrein (S_0) of afkomstig van de visuele inspectie van de grove fractie van het opgegraven materiaal van één gat/sleuf (S_j met $j=1$ tot n);
- Grove fractie: de fractie van een monster die groter is dan 20 mm;
- Fijne fractie: de fractie van een monster die gelijk is aan of kleiner is dan 20 mm;
- labomonster: is samengesteld uit de fijne fractie (<20 mm) van het opgegraven materiaal afkomstig van verschillende sleuf(gat)monsters. Deze fijne fracties worden in het veld gereduceerd tot een representatief labomonster van 10 l.
- Hechtgebondenheid: factor die aangeeft hoe goed (slecht) de asbestvezels in een materiaal zijn gebonden.
- Niet-hechtgebonden asbest: asbest in een product waarvan de asbestvezels niet of slecht ingesloten zijn in een matrix.

- Hechtgebonden asbest: asbest in een product waarvan de asbestvezels zij ingesloten in een matrix.
- Asbesthoudend materiaal: materiaal dat asbest bevat.
- Asbestverdacht materiaal: materiaal dat op basis van voorkennis en/of een beoordeling met het blote oog mogelijk asbest bevat.
- Stereomicroscoop : een microscoop die twee objectieven en twee oculairen heeft, een voor elk oog, om de gebruiker een stereoscopisch beeld te geven waarin diepte wordt gezien.
- Morfologie : structuur en vorm van materialen op microscopische schaal
- Matrix : term voor het materiaal dat als raamwerk dient waarin asbest is verwerkt
- Brekingsindex : de verhouding tussen de fasesnelheid van het licht in vacuüm c en de fasesnelheid v van het licht in een medium. Verschillen in brekingsindex spelen een rol bij onder andere het verschijnsel breking en wordt weergegeven door n of N_D^{25} (breking bij golflengte 589 nm en temperatuur van 25 °C).
- Dispersie : kleurschifting waarbij de voortplantingssnelheid van een golf afhankelijk is van de frequentie (en dus ook van de golflengte) en de variatie weergeeft van de brekingsindex met de golflengte van het licht
- Dispersiekleuring : een kleuring die optreedt wanneer een object dat in een vloeistof (vb dispersievloeistof) is gebracht waarvan de brekingsindex voor een bepaalde golflengte overeenkomt met die van het object, maar waarvan de dispersie hoger is dan die van het object.

4 APPARATUUR EN BENODIGDHEDEN ¹

Benodigheden voor de voorafzeving en visuele inspectie (indien gevraagd door opdrachtgever)

- 4.1 mobiele zeef (> 20 mm) voor het afscheiden van de grove fractie in het veld (facultatief)
- 4.2 hark met opening van tanden max. 20 mm voor het afscheiden van de grove fractie (enkel toegelaten voor bodemlagen) in het veld
- 4.3 grove balans of weeghaak ($d = 100$ g; tot ca. 60 kg)
- 4.4 spleetverdeler met spleetgrootte min. 40 mm, of benodigheden en infrastructuur om te kwarteren
- 4.5 sproei- of vernevelaar (indien stofvorming tijdens de voorafzeving optreedt)
- 4.6 werkwater (voldoende zuiver water: drinkwater of gelijkwaardig)
- 4.7 hersluitbare plastic zakken (zip lock) voor het verpakken van asbestverdachte materialen bij na voorafzeving en visuele inspectie (verzamelmonster)
- 4.8 emmers met deksel of stevige plastic zakken met afsluiters voor het labomonster.

Benodigheden voor de monstervoorbereiding

- 4.9 zeeftoestel met regelbare amplitude en zeven met een maaswijdte van respectievelijk : 20 mm, 8 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0.5 mm
- 4.10 weegapparatuur:
 - grove balans ($d = 10$ g; tot ca. 60 kg, **facultatief**);
 - **bovenweger ($d = 1$ g; tot ca. 20-30 kg)**;
 - bovenweger ($d = 0,1$ g; tot ca. 1,6 kg);
 - analytische balans ($d = 0,1$ mg; tot circa. 200 g).
- 4.11 droogstoof met luchtcirculatie en afzuiging, instelbaar op $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$.
- 4.12 vlakke bakken of schalen voor het drogen van monsters

¹ Voor een uitgebreide beschrijving van de apparatuur en benodigheden wordt verwezen naar NEN 5898:2015 (§4).

- 4.13 gereedschap voor het zeven : harde borstel, houten spatel, trechter, monsterschep, potten met een inhoud van 0.5 l, plastic petrischalen, grove puntpincetten.
- 4.14 Spleetverdeler met spleetbreedte min. 10 mm

Benodigdheden voor de bepaling van de kwantitatieve bepaling van asbest

- 4.15 aansteker of brander
- 4.16 afzuigkast voorzien van een absoluutfilter en een luchtsnelheid van tenminste 0,5 m/s. De effectiviteit van zowel het filter als de kast moet regelmatig worden gecontroleerd. Omwille van de temperatuursafhankelijkheid van de dispersievloeistoffen, wordt de analyse uitgevoerd in een ruimte met constante temperatuur tussen 19 °C en 25 °C. Een luchtdichte "handschoenkast" kan ook worden gebruikt. De afstand tussen de plaats van drogen, wegen, zeven en monsterpreparatie wordt best zo klein mogelijk gehouden.
- 4.17 prepareergereedschap: nijptang, pincet en hamer.
- 4.18 stereomicroscoop (vergroting 5x tot 40x) en polarisatiemicroscoop (Köhlerverlichting) met oculairs (vergroting van 8x of groter) ; objectieven (vergroting 10x (minimale NA=0,2)) en McCrone dispersieobjectief (vergroting 10x) met "central-stop".
- 4.19 reële referentiematerialen van de standaard asbestsoorten met wisselend gehalte asbest
- 4.20 dispersievloeistoffen met brekingsindices van alle commercieel voorkomende asbestsoorten (1.550, 1.670, 1.700, 1.605, 1.605-1.580)
- 4.21 warm zoutzuur 1M

Benodigdheden voor de analyse van de fijne vezelfractie

- 4.22 schudmachine met regelbare amplitude
- 4.23 gedemineraliseerd stofvrij water, gedistilleerd water of water met een zelfde zuiverheid ($5 < \text{pH} < 7$).
- 4.24 filtreerapparatuur geschikt voor een filtratie over membraanfilters met een diameter van 25 mm, welke kan voorzien in een homogene stofverdeling over de filter. Hiervoor wordt een filtreerinstallatie met glazen vacuüm-filterhouder (25 mm, 30 ml), PTFE-ring en glas frit filterondersteuning voorgesteld. De membraanfilter wordt ondersteund door een glasvezelfilter om een homogene verdeling over de filter te verzekeren.
- 4.25 fijne en grove puntpincetten; platbepincetten
- 4.26 object- en dekglasjes
- 4.27 cellulose-ester membraanfilters of gecoate Nuclepore filters met poriegrootte van 0,2 μm , resp. 0,8 μm met een filterdiameter van 25 mm
- 4.28 petrischaaltjes en hersluitbare zakjes
- 4.29 scanning (of transmissie)-elektronenmicroscoop

5 MONSTERVEROORBEREIDING

Het labomonster F en, indien beschikbaar, de verzamelmonster(s) S_0 en/of S_1-S_n worden overgedragen aan het analyselabo.

Indien de opsplitsing tussen grove en fijne fractie (voorafzeving) en visuele inspectie van de grove fractie niet ter plaatse (op het veld/terrein) werd uitgevoerd (bijv. in geval van tegenanalyse, in geval de veldomstandigheden een voorafzeving ter plaatse niet toelaten), wordt het volledige sleuf(gat)monster aan het analyselabo overgedragen.

De voorafzeving wordt in dat geval uitgevoerd cfr. de instructies CMA/1/A.20 (verhardings- en funderingslagen) of CMA/1/A.7 (bodem) m.b.t. zeven over 20 mm en visuele inspectie ter plaatse totdat een labomonster F en, indien van toepassing, een verzamelmonster S bekomen wordt.

In uitzonderlijke gevallen, bijv. bij aanwezigheid vrije asbestvezels, specifiek asbestonderzoek,..., wordt een monster met afwijkende (kleinere) hoeveelheden overgedragen aan het laboratorium. Het is de verantwoordelijkheid van de monsternemer om in dat geval de omstandigheden van de afwijking te motiveren in het monsternamersverslag. Bij de overdracht naar het laboratorium moet de monsternemer expliciet de basis voor de berekening van het totale gehalte asbest van het overgedragen monster doorgeven (indien niet op basis van grove/fijne fractie in het veldmonster) en welk gewicht (veld- of labobepaald) het laboratorium in deze berekeningen moet opnemen.

5.1 VERZAMELMONSTERS S_0 EN/OF S_1 - S_n

De monsters S_0 en/of S_1 - S_n bestaan uitsluitend uit asbestverdachte materialen die tijdens de monsterneming respectievelijk aan het oppervlak/maaiveld (S_0) en/of uit de grove fracties (>20 mm) van n sleuven ($n \cdot S_n$) werden verzameld.

Deze monsters worden steeds afzonderlijk voorbereid en geanalyseerd. In geen geval mogen materialen van verschillende verzamelmonsters bij elkaar gevoegd worden.

Droog de materialen (per verzamelmonster) tot constant gewicht bij 105°C.
Verwijder eventueel aanklevende gronddeeltjes met een spatel of borstel.

Bij afwezigheid van verzamelmonster(s) S_1 - S_n moet de afwezigheid ervan bevestigd worden in het analyseverslag.

5.2 LABOMONSTER F

Het labomonster F moet 10 liter (min. 10 kg veldvochtig materiaal) bevatten, en wordt geheel in bewerking genomen. Voorafgaand aan de analyse dient er een zeefstap uitgevoerd te worden. Deze kan uitgevoerd worden via droog zeven (zie punt a tot b), of via nat zeven (zie §6.3.3 van NEN 5898:2015).

OPMERKING

Droog zeven is toepasbaar op gerecycleerde granulaten en zand- of humusrijke grond, maar is minder geschikt voor klei- en leemgrond of slib. Nat zeven is geschikt voor alle typen grond, maar is door zijn bewerkelijkheid alleen zinvol wanneer droog zeven niet kan worden toegepast.

Indien nat zeven wordt toegepast, dient er voorafgaand aan het nat zeven, een representatieve analyseportie van min. 200 g genomen te worden uit het labomonster. Verzamel dit door het labomonster uit te spreiden (bijv. in droogbakken), en op tenminste 20 willekeurige plaatsen gelijke grepen/steken doorheen de volledige materiaallaag te nemen. Op deze analyseportie wordt het droge stofgehalte bepaald (a).

Indien de bepaling van de fractie respirabele vezels (facultatief) dient uitgevoerd te worden, wordt er voorafgaand aan het drogen en zeven, een representatieve analyseportie van ca. 100 g genomen uit het labomonster. Verzamel dit door het labomonster uit te spreiden (bijv. in droogbakken), en op tenminste 20 willekeurige plaatsen gelijke grepen/steken doorheen de volledige materiaallaag te nemen. Deeltjes > 4 mm moeten niet mee worden bemonsterd. Dit analysemonster wordt apart gehouden voor analyse van de fractie respirabele vezels.

a) Drogen en droge stofgehalte

Het gehele labomonster F (ingeval droog zeven) of de gehele (natte) zeefrest >500 µm (ingeval nat zeven) wordt, ten behoeve van het zeven, gedroogd bij (105 ± 5) °C.

Breng het monster over in metalen bakken of schalen, welke vooraf gedroogd, afgekoeld en gewogen werden (m_b). Weeg daarna de bakken met het veldvochtig monster (m_{va}).

Droog het monster door verhitting bij een temperatuur van (105 ± 5) °C totdat de massa constant is, of totdat een van tevoren vastgestelde droogtijd bereikt wordt. Laat het gedroogde monster afkoelen, weeg het en noteer de massa (m_a).

In beide gevallen moeten de verschilweging(en) of droogtijden aantoonbaar zijn.

OPMERKING

In vele gevallen kan een constante massa worden bereikt nadat het monster is gedroogd gedurende een van tevoren vastgestelde periode in een gespecificeerde oven bij (105 ± 5) °C. Laboratoria kunnen zelf bepalen welke tijd nodig is om een constante massa te bereiken voor gespecificeerde typen en afmetingen van monsters, afhankelijk van de droogcapaciteit van de gebruikte oven. De bepaling van de droogtijd per matrixtype moet aantoonbaar zijn (bijv. validatierapport).

Ingeval nat zeven dient het droge stofgehalte bepaald te worden op een representatieve analyseportie die genomen werd vóór het natte zeefproces. Het droge stofgehalte wordt dan bepaald conform CMA/2/II/A.2, of na drogen van deze analyseportie tot constant gewicht bij (105 ± 5) °C.

Het droge stofgehalte %DS_F wordt als volgt berekend:

$$\%DS_F = \frac{m_a - m_b}{m_{va} - m_b} \times 100$$

waarin:

%DS _F	droge stofgehalte van labomonster F (ingeval droog zeven), of van analyseportie F (ingeval nat zeven), in m%
m_a	massa van het gedroogde labomonster F (ingeval droog zeven), of analyseportie F (ingeval nat zeven), in kg of g ds
m_{va}	massa van het veldvochtige labomonster F (ingeval droog zeven), of analyseportie F (ingeval nat zeven), in kg of g ds
m_b	massa van de droge, afgekoelde recipiënt, in kg of g

b) Zeven

Het gehele labomonster F wordt droog gezeefd in verschillende zeeffracties.

In geval het monster (veel) slib- of kleideeltjes bevat, kan worden overwogen om nat te zeven op een zeef 500 µm (zie §6.3.3 van NEN 5898:2015), waarna de (natte) zeefrest >500 µm wordt gedroogd (a) en gezeefd in diezelfde zeeffracties.

Zeef het monster af in één of meerdere stappen over zes zeven met een maaswijdte van 20, 8, 4, 2, 1 en 0,5 mm. Hierbij worden volgende zeeffracties f bekomen:

- >20 mm
- 8-20 mm
- 4-8 mm
- 2-4 mm
- 1-2 mm
- 0,5-1 mm
- <0,5 mm.

De grootte van een deelfractie mag niet te groot zijn waardoor het zeefproces wordt belemmerd door het dichtslibben van de zeven. Bij het voorkomen van grondklonters kunnen deze worden verkleind d.m.v. bv. een spatel.

Elke zeeffractie wordt overgebracht in vooraf gewogen recipiënten. Weeg de verschillende zeeffracties af en noteer afzonderlijk de gewichten (F_t).

OPMERKING

Indien in het monster veel plantaardig of ander organisch materiaal aanwezig is, kan de herkenning van asbesthoudende deeltjes in de zeeffracties <4mm worden bemoeilijkt. In deze gevallen moet het organisch materiaal verwijderd worden door deze te verassen. Raadpleeg NEN 5898:2015 (§3.4) voor de werkwijze.

Controleer of de zeefdoorval op 0,5 mm, kleiner is dan of gelijk aan 95 m% van gewicht van het gedroogde labomonster.

Indien het gewicht van de zeeffractie <0,5 mm meer dan 95 m% van het gewicht van het gedroogde labomonster uitmaakt, geeft deze methode geen representatieve kwantificatie van het asbestgehalte in het labomonster (F) omdat in voorkomend geval de grootste zeeffractie van het onderzochte monster (<0.5 mm) niet kwantitatief geanalyseerd wordt. Deze vaststelling m.b.t. de zeefdoorval bij het analyseresultaat geduid op het analyseverslag.

OPMERKING:

Bij nat zeven wordt de fractie <0,5 mm weggespoeld, en wordt gecontroleerd of alle zeeffracties >0,5 mm, meer dan 5 m% van het gedroogde labomonster uitmaken.

6 ANALYSE

6.1 NOODZAKELIJKE GEGEVENS BIJ MONSTEROVERDRACHT

Een kopie van het veld- of bemonsteringsverslag, of minimaal een analyseopdracht met vermelding van:

- het volume V_0 van het geïnspecteerde oppervlak/maaiveld of de oppervlakte (O_0) en de laagdikte d_0 van het geïnspecteerde oppervlak/maaiveld en de aard van de geïnspecteerde laag (gerecycleerde granulaten, bodem, verdicht/niet-verdicht onbewerkt puin) met een geschatte dichtheid n_s en de vastgestelde inspectie-efficiëntie %E
- de (nat)gewichten van de fijne fractie(s) $M_{f,n}$ en grove fractie(s) $M_{g,n}$ van het/de sleuf(gat)monster(s). In uitzonderlijke gevallen, bijv. bij aanwezigheid vrije asbestvezels, specifiek asbestonderzoek,..., kan de monsternemer een monster met afwijkende (kleinere) hoeveelheden en/of zonder voorafzeving leveren aan het laboratorium. Bij de overdracht naar het laboratorium moet de monsternemer expliciet de basis voor de berekening van het totale gehalte asbest van het overgedragen monster doorgeven (indien niet op basis van grove/fijne fractie in het veldmonster) en welk gewicht (veld- of labobepaald) het laboratorium in deze berekeningen moet opnemen.

Deze gegevens zijn vereist voor uitvoering van de analyse (§6.3) en hieruit voortvloeiende berekeningen (§7).

6.2 ANALYSETECHNIEK

De verzamelmonsters worden rechtstreeks geanalyseerd of gekarakteriseerd op aanwezigheid van asbest. Het labomonster F wordt eerst opgesplitst in zeeffracties. Deze zeeffracties worden eerst onderzocht op aanwezigheid van asbestverdachte materialen met het ongewapende oog (> 20, 8-20, 4-8 mm) of via stereomicroscopie (2-4, 2-1, 0,5-1 mm). De asbestverdachte deeltjes hierin worden eveneens geanalyseerd op aanwezigheid van asbest.

De aanwezigheid van asbest in de asbestverdachte materialen in het(de) verzamelmonster(s) en/of in de zeeffracties van het labomonster wordt bepaald door middel van lichtmicroscopie in gepolariseerd licht (polarisatiemicroscopie). Met deze techniek zijn vezels te identificeren door bepaling van zowel de morfologie als de kenmerkende optische eigenschappen zoals brekingsindex, dubbelbreking, dispersie en het gedrag in gepolariseerd licht. Voor de identificatie van de asbestsoorten in de verzamelde materialen kan gebruik gemaakt worden van de normmethode MDHS 77 of de normmethode NEN 5896:2003. Materialen waarin asbest geïdentificeerd werd, worden vanaf dit moment als asbesthoudend gekwalificeerd.

Maak een schatting van het percentage asbest van de diverse asbesthoudende materialen op basis van gewichtsprocenten, door vergelijking met referentiemonsters met een bekende samenstelling en een vergelijkbare matrix.

Neem vervolgens de gewichtsklasse waarbinnen het geschatte asbestpercentage valt. Hierbij worden de volgende 10 gewichtsklassen aangehouden (in massaprocenten): 0,1 - 2 / 2 - 5 / 5 - 10 / 10 - 15 / 15 - 20 / 20-30 / 30 - 45 / 45 - 60 / 60 - 80 / 80 - 100 m%.

De schatting moet zo nauwkeurig mogelijk worden uitgevoerd, daar er bij de concentratiebepaling gebruik wordt gemaakt van deze resultaten. Als richtlijn werd in Tabel 2 in bijlage een opsomming gegeven van asbesthoudende materialen, met uiterlijke kenmerken en de typische asbestpercentages. Wanneer door vergelijking met referentiemonsters een meer nauwkeurige schatting van het asbestpercentage kan worden gemaakt, is dit toegelaten.

Het resultaat van deze karakterisering is telkens een massa m_k van een asbesthoudend materiaal van klasse k die asbestsoort(en) i bevat en een bijhorend massapercentage $\%_{k,i}$ per asbestsoort.

Bij sommige monsters (vb. vloertegels, dakvilt en specifieke cementproducten) worden speciale monstervoorbereidingen gebruikt (verassen, solvent of zuurextractie) om de vezels te isoleren van de matrix. In deze gevallen is het aangeraden om het gewichtsverlies, te wijten aan de monstervoorbereiding, te noteren en een volume naar gewicht percentage correctie door te voeren.

Vervolgens wordt een schatting gemaakt van de hechtgebondenheid van de asbesthoudende deeltjes. Hechtgebonden materialen zijn in de regel alle cementgebonden producten en kunststofgebonden materialen zoals bakeliet, colovinylnyl en kunststofgebonden pakkingsmaterialen. Niet-hechtgebonden materialen zijn onder meer asbestkoord, spuitasbest, asbestkarton, asbesthoudend zachtboard (brandwerend board), pakkingsmaterialen (niet kunststofgebonden) en losse vezelbundels en vezels. Een overzicht van deze materialen wordt weergegeven in Tabel 2.

Bij de bepaling van de hechtgebondenheid dient de analist volgende vuistregels te hanteren:

- brokstukjes met een cement- of kunststofmatrix die duidelijk afkomstig zijn van hechtgebonden materiaal in de fracties >4 mm moeten als hechtgebonden worden gekenmerkt.
- materiaal met een massapercentage boven de 60% wordt meestal als niet-hechtgebonden gekenmerkt
- pincetest : indien het materiaal d.m.v. de pincetpunten verpulverd kan worden, wordt het materiaal als niet-hechtgebonden beschouwd.

Bij de karakterisering van de asbesthoudende deeltjes worden telkens de deeltjes die als hechtgebonden en niet-hechtgebonden worden beschouwd, aangeduid. Nadien kunnen de concentraties hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest per monster/zeeffractie gesommeerd worden.

De zeeffractie $< 500 \mu\text{m}$ van het labomonster wordt enkel (kwalitatief) onderzocht via stereomicroscopie indien er in de zeeffracties > 4 mm niet-hechtgebonden asbesthoudende materialen zijn aangetroffen en er geen bepaling van de fijne vezelfractie wordt uitgevoerd.

De respirabele vezelfractie ($<100\mu\text{m}$) wordt facultatief bepaald, enkel indien relevant voor de onderzoeksvraag (zie §2 en §6.3.3).

Daarnaast dient ook telkens het drooggewicht van de oorspronkelijke sleuf(gat)monster(s) (groe fractie $>20\text{mm}$ en fijne fractie $<20\text{mm}$) bepaald te worden aan de hand van de overgedragen natgewichten en het droge stofgehalte $\%DS_F$ dat bepaald werd op het labomonster F.

6.3 KWANTITATIEVE BEPALING VAN HET GEHALTE AAN ASBEST

6.3.1 BEPALING IN VERZAMELMONSTER S_0 (ASBESTVERDACHTE MATERIALEN)

a) Drooggewicht van de geïnspecteerde verhardings-, funderings-, of bodemlaag (facultatief)

Het gehalte asbest ter hoogte van het oppervlak/maaiveld wordt in deze methode steeds afzonderlijk gerapporteerd onder de vorm van massa van asbesthoudende deeltjes (zie §7.1). Dit gehalte wordt niet in het totale gehalte asbest per deellocatie/ruimtelijke eenheid verrekend

omdat de berekening van het gehalte asbest in mg/kg ds (concentratie) in grote mate afhankelijk is van de schatting van de dikte van de geïnspecteerde laag.

Facultatief kan het gehalte asbest in mg/kg ds (concentratie) berekend worden (zie §7.1.2), en dient het drooggewicht van de geïnspecteerde verhardings-, funderings-, of bodemlaag bepaald te worden.

Het massa van de geïnspecteerde laag M_0 (in kg droge stof) wordt berekend op basis het volume van de geïnspecteerde laag (V_0), de dichtheid van het materiaal in de laag (d_0) en het droge stofgehalte (%DS_F) van labomonster F.

Voor berekening van het volume V_0 wordt rekening gehouden met de onderzochte oppervlakte van de deellocatie (O_0) en de laagdikte (d_0).

Het drooggewicht van de geïnspecteerde verhardings-, funderings –of bodemlaag ter hoogte van het oppervlak M_0 kan vervolgens als volgt berekend worden:

$$M_0 = 1000 \times V_0 \times n_s \times \frac{\%DS_F}{100}$$

waarin :

V_0 het volume van de geïnspecteerde puinlaag aan het oppervlak, zoals bepaald tijdens het bemonsteringsluik in CMA/1/A.20, in m³

n_s de dichtheid² van gerecycleerde granulaten of van bodem in een verhardings-, funderings- of bodemlaag, in kg/dm³

%DS_F droge stofgehalte van labomonster F, in m%

b) Gehalte asbest ter hoogte van het oppervlak/maaiveld

Het verzamelmonster S_0 wordt na §5.1 geanalyseerd of gekarakteriseerd op aanwezigheid van asbest door middel van lichtmicroscopie in gepolariseerd licht (polarisatiemicroscopie) volgens NEN 5896 (zie ook §6.2).

De materialen die als asbesthoudend werden gekarakteriseerd, worden verdeeld in verschillende klassen (k) met dezelfde soort(en) (i) en massapercentage(s) asbest(%_{k,i}).

Opmerking: Bijvoorbeeld asbestcement met 10-15% chrysotiel, asbestcement met 10-15% chrysotiel en 2-5% crocidoliet, boardmateriaal met 40-60% amosiet, etc.

Het gewicht van elke klasse asbesthoudende deeltjes (m_k) wordt bepaald met een bovenweger (d=1 mg).

Maak vervolgens een schatting van de hechtgebondenheid van de aangetroffen asbesthoudende materialen (zie ook §6.2). Vergelijk de hechtgebondenheid met een lijst referentiematerialen met gekende hechtgebondenheid volgens NEN 5896. Tabel 2 kan als hulpmiddel gebruikt worden bij de bepaling van de hechtgebondenheid van materialen. Duid hechtgebonden en niet-hechtgebonden deeltjes aan.

²De dichtheid n_s van gerecycleerde granulaten en bodem ligt tussen 1500 – 2000 kg/m³. Voor verdicht materiaal dat reeds is toegepast als verhardings- of funderingslaag is de dichtheid 2000kg/m³.

6.3.2 BEPALING IN VERZAMELMONSTER(S) S_1 - S_n (ASBESTVERDACHTE MATERIALEN)

a) drooggewicht van de grove fractie M_g afkomstig van n sleuf(gat)monster(s)

Het totaal natgewicht van de grove fractie (>20mm) afkomstig uit n sleuven/gaten (M_g) per deellocatie of ruimtelijke eenheid wordt berekend door de natgewichten van de respectieve grove fracties van de verschillende sleuven ($M_{g,j}$) (j=1 tot n) bij elkaar op te tellen:

$$M_g = \sum_j M_{g,j}$$

Het drooggewicht van de totale **grove fractie** (M_g) afkomstig van n sleuf(gat)monsters moet worden bepaald door het totaal natgewicht van de grove fractie uit n sleuven/gaten (M_g) te vermenigvuldigen met het droge stofgehalte $\%DS_F^{(3)}$ bepaald op basis van het labomonster F, volgens:

$$M_G = M_g \times \left(\frac{\%DS_F}{100} \right)$$

waarin :

M_G drooggewicht van de grove fractie afkomstig van n sleuf(gat)monsters, in kg ds

M_g natgewicht van de grove fractie afkomstig van n sleuf(gat)monsters op locatie, in kg

$\%DS_F$ droge stofgehalte van labomonster F, in m%

b) bepaling asbestgehalte in de verzamelmonsters

De verzamelmonsters S_1 - S_n worden na §5.1 (per monster afzonderlijk) geheel geanalyseerd of gekarakteriseerd op aanwezigheid van asbest door middel van lichtmicroscopie in gepolariseerd licht (polarisatiemicroscopie) volgens NEN 5896 (zie ook §6.2).

De materialen die als asbesthoudend werden gekarakteriseerd, worden verdeeld in verschillende klassen (k) met dezelfde soort(en) (i) en massapercentage(s) asbest ($\%_{k,i}$).

Opmerking: Bijvoorbeeld asbestcement met 10-15% chrysotiel, asbestcement met 10-15% chrysotiel en 2-5% crocidoliet, boardmateriaal met 40-60% amosiet, etc.

Het gewicht van elke klasse asbesthoudende deeltjes (m_k) wordt bepaald met een bovenweger (d=1 mg).

Maak vervolgens een schatting van de hechtgebondenheid van de aangetroffen asbesthoudende materialen (zie ook §6.2). Vergelijk de hechtgebondenheid met een groep referentiematerialen met gekende hechtgebondenheid volgens NEN 5896. Tabel 2 kan als hulpmiddel gebruikt worden bij de bepaling van de hechtgebondenheid van materialen. Duid de hechtgebonden en niet-hechtgebonden deeltjes aan.

³Ter vereenvoudiging van het analyseproces wordt in deze methode het droge stofgehalte van labomonster F representatief gesteld voor het droge stofgehalte van de grove veldfracties afkomstig van n sleuf(gat)monster(s).

6.3.3 BEPALING IN LABOMONSTER F(FIJNE FRACTIE, <20 MM)

a) drooggewicht van de fijne fractie M_f afkomstig van n sleuf(gat)monster(s)

Het totaal natgewicht van de fijne fracties (<20mm) afkomstig uit n sleuven/gaten (M_f) per deellocatie of ruimtelijke eenheid wordt berekend door de natgewichten van de respectieve fijne fracties van de afzonderlijke sleuven ($M_{f,j}$) (j=1 tot n) bij elkaar op te tellen:

$$M_f = \sum_j M_{f,j}$$

Het drooggewicht van de totale **fijne fractie** < 20 mm (M_f) afkomstig van n sleufgatmonsters kan worden bepaald aan de hand van het droge stofgehalte %DS_F van labomonster F volgens :

$$M_F = M_f \times \left(\frac{\%DS_F}{100} \right)$$

waarin :

M_F drooggewicht van de fijne fractie afkomstig van sleuf(gat)monsters, in kg ds

M_f natgewicht van de fijne fractie afkomstig van n sleuf(gat)monsters, in kg

%DS_F droge stofgehalte van labomonster F, in m%

b) bepaling asbestgehalte in het labomonster

De bepaling van het gehalte asbest in de zeeffractie van het labomonster F wordt na §5.2 als volgt uitgevoerd:

- **De zeeffracties > 4 mm** worden (afzonderlijk) in een dunne laag uitgespreid in een schaal of lage bak zodat er geen deeltjes op of over elkaar liggen. Deze zeeffractie wordt met het ongewapende oog onderzocht naar asbestverdachte deeltjes. De asbestverdachte deeltjes worden met behulp van polarisatiemicroscopie nader onderzocht op de aanwezigheid van asbest. Deze bepaling wordt uitgevoerd conform MDHS 77 (NIOSH 9002) of NEN 5896:2003. Niet asbesthoudende deeltjes worden niet verder onderzocht.

De materialen die als asbesthoudend werden gekarakteriseerd, worden verdeeld in verschillende klassen (k) met dezelfde soort(en) (i) en massapercentage(s) asbest (%_{k,i}) door vergelijking met referentiemonsters met een bekende samenstelling en een vergelijkbare matrix (zie NEN 5896:2003 en §6.2). Hierbij worden de volgende gewichtsklassen aangehouden (in massaprocenten): 0,1 - 2 / 2 - 5 / 5 - 10 / 10 - 15 / 15 - 20 / 20-30 / 30 - 45 / 45 - 60 / 60 - 80 / 80 - 100 m%.

Opmerking: Bijvoorbeeld asbestcement met 10-15% chrysotiel, asbestcement met 10-15% chrysotiel en 2-5% crocidoliet, boardmateriaal met 40-60% amosiet, etc.

Het gewicht van elke klasse asbesthoudende deeltjes (m_k) wordt bepaald met een bovenweger (d=1 mg).

Maak vervolgens een schatting van de hechtgebondenheid van de aangetroffen asbesthoudende materialen (zie ook §6.2). Vergelijk de hechtgebondenheid met een groep referentiematerialen met gekende hechtgebondenheid volgens NEN 5896. Tabel 2 kan als

hulpmiddel gebruikt worden bij de bepaling van de hechtgebondenheid van materialen. Duid hechtgebonden en niet-hechtgebonden deeltjes aan.

Tot het labomonster F behoren in principe enkel de zeeffracties <20 mm. De zeeffracties >20 mm behoren tot de grove fractie van het (de) sleuf(gat)monster(s) welke ter plaatse werd(en) onderzocht op aanwezigheid van asbestverdachte materialen (zie CMA/1.A.20), tenzij anders vermeld of gevraagd werd op de analyseopdracht of het veld- of bemonsteringsverslag bij het monsters. Indien toch nog asbesthoudende materialen > 20 mm worden teruggevonden in de fractie F moet dit worden gerapporteerd, **waarbij beschreven wordt hoe de analyse van deze delen uitgevoerd werd. en moet de oorzaak van deze afwijking onderzocht worden. De aangetroffen asbesthoudende materialen >20 mm (kleinste middellijn) worden, indien mogelijk⁴, toegevoegd aan het verzamelmonster S van de betreffende sleuf, of er wordt een hiervan een verzamelmonster S van de betreffende sleuf gemaakt. Het (aangepaste of nieuwe) verzamelmonster wordt verrekend met het gewicht van de grove fractie >20 mm conform overgedragen veldgegevens van de grove fractie van de betreffende sleuf, of (bij labomonster zonder veldgewichten) met verrekening van gewicht zeeffractie >20 mm.**

- **De zeeffracties (f) 2-4 mm, 1-2 mm en 0,5-1 mm** worden met behulp van stereomicroscopie onderzocht naar asbestverdachte deeltjes en -vezelbundels. Het is niet noodzakelijk om steeds de volledige zeeffracties te onderzoeken: respectievelijk 100% (max. 1 kg), 20% (max. 0,5 kg) en 5% (max. 0.2 kg) van de totale zeeffractie 2-4 mm, 1-2 mm en 0.5-1 mm is voldoende. De deelmonsternamen van deze zeeffracties wordt uitgevoerd met behulp van een spleetverdeler 4.16, of door minimaal 20 scheppen verspreid over het oppervlak van de in een dunne laag uitgespreide zeeffractie, te nemen.
Weeg het de te onderzoeken deel van de respectieve zeeffracties af (F_0) en spreid in een dunne laag uit in evenveel petrischalen. De (delen van de) zeeffracties worden stereomicroscopisch onderzocht bij een vergroting van respectievelijk 5x, 10x en 15x.

De asbestverdachte deeltjes in de respectieve zeeffracties worden vervolgens bij een hogere vergroting (>30x) nader onderzocht met behulp van polarisatiemicroscopie en/of rasterlektronenmicroscopie in combinatie met röntgenmicroanalyse (REM/RMA) op de aanwezigheid van asbest.

Vergelijk de asbesthoudende deeltjes <4 mm met de grotere stukken (>4 mm) die eerder in dit onderzoek zijn gekarakteriseerd. De deeltjes worden verdeeld in verschillende klassen (k), waarbij dezelfde klassen worden aangehouden als de delen >4 mm. Schat het massapercentage($\%_{k,i}$) van de soort(en) (i) asbest in de deeltjes. In principe wordt hetzelfde massapercentage aangehouden als de grotere stukken asbesthoudend materiaal (>4 mm) van dezelfde klasse. Deeltjes die niet kunnen toegewezen tot één van de klassen asbesthoudende materialen worden die eerder in de fractie >4 mm werden gekarakteriseerd, of waarover twijfel bestaat omtrent de aanwezigheid van asbest, moeten worden gekarakteriseerd volgens NEN 5896.

Maak een schatting van de hechtgebondenheid van de aangetroffen asbesthoudende deeltjes (zie ook §6.2). Vergelijk de hechtgebondenheid met de grotere stukken asbesthoudend materiaal (>4 mm) van dezelfde klasse.

Asbesthoudende brokstukken en stukjes met een cement- of kunststofmatrix die duidelijk afkomstig zijn van hechtgebonden stukken asbesthoudend materiaal in de zeeffractie >4 mm, moeten als hechtgebonden worden gekenmerkt. Deeltjes die afkomstig zijn van asbestkoord,

⁴ Dit is enkel mogelijk indien de labomonsters van de sleuven van één deellocatie op het veld niet samengevoegd werden.

asbestkarton, asbesthoudende zachtboard (brandwerend board), pakkingsmaterialen (niet kunststofgebonden) of losse vezelbundels en vezels zonder matrix moeten als niet-hechtgebonden worden gekarakteriseerd.

Het gewicht van hechtgebonden ($m_{F1-n,h,i}$) en niet-hechtgebonden asbest ($m_{F1-n,nh,i}$) in deze zeeffractie wordt bepaald met een bovenweger ($d=1\text{mg}$). Duid tevens het aantal hechtgebonden en niet-hechtgebonden deeltjes in deze zeeffractie aan.

Beëindig de analyse van een zeeffractie indien het te onderzoeken deel van de zeeffractie volledig onderzocht is, of wanneer tenminste 50 asbesthoudende deeltjes werden aangetroffen. Onderzoek de (petri)schaal waarin het 50^e deeltje werd aangetroffen nog verder, en bepaal de massa van het onderzochte deel van de zeeffractie in kwestie (F_0). Het toegepaste stopcriterium moet gedocumenteerd worden in het analyseverslag.

De **zeeffractie < 500 μm** wordt enkel onderzocht indien er in de zeeffracties > 4 mm niet-hechtgebonden asbesthoudende materialen zijn aangetroffen en er geen bepaling van de fractie respirabele vezels worden uitgevoerd.

Aangezien een kwantitatieve bepaling van de zeeffractie <500 μm praktisch gezien onmogelijk is, wordt deze zeeffractie enkel kwalitatief beoordeeld.

Voor de kwalitatieve beoordeling van de zeeffractie < 500 μm wordt ca. 10 g van deze zeeffractie verast bij 430 °C +/- 10 °C gedurende 6 h. De restfractie wordt uitgestrooid op een aantal transparante petrischalen en kwalitatief onderzocht m.b.v. stereomicroscopie bij een vergroting van 30x. Op basis van typische asbestkenmerken (lengtesplijting en kleur) wordt het aantal asbestverdachte vezels per asbestsoort genoteerd.

Indien relevant voor de onderzoeksvraag⁵ kan de **respirabele vezelfractie** worden bepaald. De bepaling van fractie respirabele vezels wordt uitgevoerd volgens NEN5898:2015 §6.4.5.

c) Controle van de zeeffracties (terugvinding asbesthoudende materiaaldeeltes)

Twee onderzochte zeeffracties van een willekeurig gekozen (asbesthoudend) monster worden opnieuw onderzocht door een 2^e analist. De oorspronkelijk gevonden asbestdeeltjes door de 1^e analist mogen niet terug aan de betreffende fractie terug gevoegd worden. Er wordt telkens een controle uitgevoerd van een (willekeurige) fractie >4 mm en een (willekeurige) fractie <4 mm.

- Voor de fractie >4 mm geldt dat er bij de controle geen (extra) asbestdeeltjes meer worden teruggevonden.
- Voor de fractie <4 mm geldt dat, indien bij de controle alsnog asbestdeeltjes worden gevonden, alle zeeffracties <4 mm moeten worden gecontroleerd. De hierbij gevonden asbestdeeltjes mogen er niet toe mogen leiden dat het nieuwe resultaat (bij de controle gevonden asbestdeeltjes plus de oorspronkelijk gevonden asbestdeeltjes) valt buiten het 95 %-betrouwbaarheidsinterval (Poisson-verdeling) van het oorspronkelijke resultaat. Indien dit wel het geval is, dient het analyseverslag overeenkomstig gewijzigd te worden.

6.3.4 BEPALING IN TOTALE MONSTER M_T PER DEELLOCATIE/RUIMTELIJKE EENHEID

⁵Zie §2; Bij het voorkomen van significante hoeveelheden vrije asbestvezels, kan in het kader van een beoordeling van het blootstellingsrisico (zie OBO/BBO asbest) of het onderzoek naar de effectiviteit van een reinigingsproces, de fijne vezelfractie (vrije asbest) worden onderzocht.

a) drooggewicht van het totale monster M_T per deellocatie/ruimtelijke eenheid

Het drooggewicht van het totale monster dat werd uitgegraven uit n sleuven/gaten over de gehele deellocatie of ruimtelijke eenheid (M_T) wordt berekend door het drooggewicht van de totale grove veldfractie (M_G) op tellen bij het drooggewicht van de totale fijne veldfractie (M_F):

$$M_T = (M_G + M_F)$$

b) bepaling asbestgehalte

Het totale gehalte asbest (mg/kg ds) voor de gehele deellocatie of ruimtelijke eenheid (C_T) wordt berekend op het drooggewicht van het totale monster M_T dat in beoordeling is genomen. De asbestconcentratie voor de gehele deellocatie of ruimtelijke eenheid wordt berekend door het asbestgehalte van het (de) verzamelmonster(s) S_1 - S_n (groe fracties van de sleuven) te bepalen en op te tellen bij het asbestgehalte van het laboratoriummonster F (fijne fractie), rekening houdend met een gewogen gemiddelde van hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest (zie §7.2, §7.3, §7.4).

7 BEREKENINGEN

7.1 ASBEST TER HOOGTE VAN HET OPPERVLAKE/MAAIVELD (VERZAMELMONSTER VISUELE INSPECTIE OPPERVLAKE MAAILVELD S_0)

7.1.1 MASSA VAN ASBEST TER HOOGTE VAN HET OPPERVLAKE MAAILVELD

De massa aan hechtgebonden ($m_{0,h}$) en niet-hechtgebonden asbest ($m_{0,nh}$) van het verzamelmonster bekomen bij de visuele inspectie van het oppervlak/maaiveld (S_0) wordt bepaald. Eerst worden de massa's aan asbest per asbestsoort i (chrysotiel, amosiet, crocidoliet, vezelvormig antophylliet, vezelvormig actinoliet, vezelvormig tremoliet) van de aan het oppervlak/maaiveld verzamelde materialen bepaald volgens:

$$m_{0,i} = \sum \left(m_k \times \%_{k,i} / 100 \right)$$

waarin :

$m_{0,i}$ = de massa aan asbest van asbestsoort i in het verzamelmonster van het oppervlak/maaiveld, in mg/kg.

m_k = massa asbesthoudende deeltjes van het type deeltje k , in mg;

$\%_{k,i}$ = percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende materialen van het type deeltje k , in %;

De massa aan hechtgebonden asbest ($m_{0,h}$) in het verzamelmonster van de geïnspecteerde puinlaag wordt als volgt bepaald:

$$m_{0,h} = \sum m_{0,h,i}$$

waarin $m_{0,h}$ de massa aan hechtgebonden asbest afkomstig van het verzamelmonster van de geïnspecteerde puinlaag is, in mg/kg

De massa aan niet-hechtgebonden asbest ($m_{0,nh}$) in het verzamelmonster van de geïnspecteerde puinlaag wordt als volgt berekend:

$$m_{0,nh} = \sum m_{0,nh,i}$$

waarin $m_{0,nh}$ is het gehalte aan niet-hechtgebonden asbest afkomstig van het verzamelmonster van de geïnspecteerde puinlaag, in mg/kg

De **inspectie-efficiëntie**(%E) tijdens de visuele inspectie van het oppervlak/maaiveld wordt overgenomen uit het veld- of bemonsteringsverslag en afzonderlijk bij de massa asbesthoudende deeltjes gerapporteerd.

7.1.2 GEHALTE ASBEST TER HOOGTE VAN HET OPPERVLAKE/MAAIVELD

Facultatief kan het gehalte aan hechtgebonden ($C_{0,h}$) en niet-hechtgebonden asbest ($C_{0,nh}$) van het verzamelmonsterbekomen bij de visuele inspectie van het terreinoppervlak worden berekend. Eerst wordt het gehalte aan asbest per asbestsoort i (chrysotiel, amosiet, crocidoliet, vezelvormig antophylliet, vezelvormig actinoliet, vezelvormig tremoliet) van de aan het oppervlak/maaiveld verzamelde materialen bepaald volgens :

$$C_{0,i} = \sum \left(m_k \times \%_{k,i} / 100 \right) \times 1 / (M_0 \times \%E / 100)$$

waarin :

$C_{0,i}$ = het gehalte aan asbest van asbestsoort i in het verzamelmonster van het terrein/oppervlak in mg/kg ds.

m_k = massa asbesthoudende deeltjes van het type deeltje k , in mg;

$\%_{k,i}$ = percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende materialen van het type deeltje k , in %;

M_0 = het berekend drooggewicht van de geïnspecteerde verhardings- funderings- of bodemlaag aan het terreinoppervlak, in kg ds

$\%E$ = de schatting van de inspectie-efficiëntie, zoals bepaald tijdens het bemonsteringsluik in CMA/1/A.20, in % (alleen voor de visuele inspectie van het terreinoppervlak).

Het gehalte aan hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest wordt bepaald door bij de sommatie alleen hechtgebonden materialen/producten of niet-hechtgebonden materialen/producten te nemen, welke in §6.3.1b) bepaald werden. Het gehalte aan hechtgebonden asbest ($C_{0,h}$) in het verzamelmonster van de geïnspecteerde puinlaag wordt als volgt berekend:

$$C_{0,h} = \sum C_{0,h,i}$$

waarin $C_{0,h}$ is het gehalte aan hechtgebonden asbest afkomstig van het verzamelmonster van de geïnspecteerde puinlaag, in mg/kg ds

Het gehalte aan niet-hechtgebonden asbest ($C_{0,nh}$) in het verzamelmonster van de geïnspecteerde puinlaag wordt als volgt berekend:

$$C_{0,nh} = \sum C_{0,nh,i}$$

waarin $C_{0,nh}$ is het gehalte aan niet-hechtgebonden asbest afkomstig van het verzamelmonster van de geïnspecteerde puinlaag, in mg/kg ds

De asbestconcentratie van de terreininspectie wordt enkel gehanteerd om de ruimtelijke spreiding van de asbestverontreiniging onderling tussen de verschillende deellocaties en/of ruimtelijke eenheden af te toetsen.

7.2 BEREKENING CONCENTRATIE IN DE GROVE VELDFRACTIE (VERZAMELMONSTER S_j UIT ELKE SLEUF)

Het gehalte aan hechtgebonden ($C_{g,j,h}$) en niet-hechtgebonden asbest ($C_{g,j,nh}$) van de verzamelmonsters van de sleuven wordt berekend als volgt. Eerst wordt het gehalte aan asbest per asbestsoort i (chrysotiel, amosiet, crocidoliet, vezelvormig antophylliet, vezelvormig actinoliet, vezelvormig tremoliet) van de asbestverdachte materialen in sleuf j ($j=1$ tot n) bepaald volgens:

$$C_{g,j,i} = \sum_i \left(m_{k,j} \times \%_{k,i} / 100 \right) \times 1 / M_{g,j}$$

waarin :

$C_{g,j,i}$ = het gehalte aan asbest van asbestsoort i in de verzamelmonsters j ($j=1$ tot n) uit de sleuven, in mg/kg ds.

$m_{k,j}$ = massa asbesthoudende deeltjes van het type deeltje k uit sleuf j , in mg;

$\%_{k,i}$ = percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende materialen van het type deeltje k , in %;

$M_{g,j}$ = het drooggewicht van de oorspronkelijk grove veldfractie voor sleuf S_j , in kg ds

Het gehalte aan hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest wordt per sleuf bepaald door bij de sommatie alleen hechtgebonden materialen/producten of niet hechtgebonden materialen/producten te nemen, welke in §6.3.2b) bepaald werden. Het gehalte aan hechtgebonden asbest ($C_{g,j,h}$) in de verzamelmonsters van elke sleuf S_j ($j=1$ tot n) wordt als volgt berekend:

$$C_{g,j,h} = \sum_i C_{g,j,h,i}$$

waarin $C_{g,j,h}$ is het gehalte aan hechtgebonden asbest afkomstig van de verzamelmonsters S_1 - S_n in elke sleuf S_j voor de asbestsoorten i , in mg/kg ds

Het gehalte aan niet-hechtgebonden asbest ($C_{g,j,nh}$) in de verzamelmonsters van elke sleuf S_j ($j=1$ tot n) wordt als volgt berekend:

$$C_{g,j,nh} = \sum_i C_{g,j,nh,i}$$

waarin $C_{g,j,nh}$ is het gehalte aan niet-hechtgebonden asbest afkomstig van de verzamelmonsters S_1 - S_n in elke sleuf S_j voor de asbestsoorten i , in mg/kg ds.

7.3 BEREKENING CONCENTRATIE IN DE FIJNE VELDFRACTIE (LABOMONSTER)

Het gehalte aan hechtgebonden ($C_{f,h}$) en niet-hechtgebonden asbest ($C_{f,nh}$) voor de verschillende zeeffracties van het labomonster $F > 500 \mu m$, wordt berekend als volgt. Eerst wordt het gehalte

aan asbest per asbestsoort i (chrysotiel, amosiet, crocidoliet, vezelvormig antophylliet, vezelvormig actinoliet, vezelvormig tremoliet) van de verschillende zeeffracties f bepaald volgens :

$$C_{f,i} = \sum \left(m_k \times \%_{k,i} / 100 \right) \times \frac{F_t}{F_o} \times \frac{1}{m_l}$$

waarin :

$C_{f,i}$ = het gehalte aan asbest voor asbestsoort i in zeeffractie f , in mg/kg ds

m_k = massa asbesthoudende deeltjes van het type deeltje k , in mg;

$\%_{k,i}$ = percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende deeltjes van het type k , in %;

F_t = totale massa van de fractie in het labomonster, in g ds;

F_o = onderzochte deel van de fractie in het labomonster, in g ds;

m_l = massa van het gedroogde labomonster (i.e. $m_a - m_b$ bij droge stofgehalte §5.2a)), in kg ds

Het gehalte aan hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest wordt bepaald door bij de sommatie alleen hechtgebonden materialen/producten of niet hechtgebonden materialen/producten te nemen, welke in 0§ b) aangeduid werden.

Het totale gehalte aan hechtgebonden asbest ($C_{F,h}$) in het labomonster wordt berekend als de som van de afzonderlijke zeeffracties:

$$C_{F,h} = \sum C_{f,h,i}$$

waarin $C_{f,h,i}$ is het gehalte aan hechtgebonden asbest per asbestsoort voor zeeffractie f , in mg/kg.

Het totale gehalte aan niet-hechtgebonden asbest ($C_{F,nh}$) in het labomonster wordt berekend als de som van de afzonderlijke zeeffracties :

$$C_{F,nh} = \sum C_{f,nh,i}$$

waarin $C_{f,nh,i}$ is het gehalte aan niet-hechtgebonden asbest per asbestsoort voor zeeffractie, in mg/kg

Ingeval de fijne zeeffractie $< 500 \mu m$ afzonderlijk is bepaald, wordt deze bijgeteld bij het gehalte niet-hechtgebonden asbest:

$$C_{F,nh} = \sum C_{f,nh,i} + C_r$$

waarin C_r is het gehalte vrije vezels bepaald in de fijne vezelfractie ($< 500 \mu m$), in mg/kg.

7.4 BEREKENING TOTAAL GEHALTE ASBEST (PER DEELLOCATIE) IN VERHARDINGS- FUNDERINGS- OF BODEMLAGEN (VERZAMELMONSTER(S) S_j ($j=1$ TOT N) + LABOMONSTER F)

Het totaal gehalte aan asbest per deellocatie kan worden berekend door de totale hoeveelheid aan asbest in de grove veldfractie op te tellen bij de totale hoeveelheid aan asbest in de fijne veldfractie. Er wordt teruggerekend naar het drooggewicht van het totale sleufmonster. De totale hoeveelheid asbest ter hoogte van het oppervlak/maaiveld wordt facultatief bepaald aan de hand van het gehalte asbest in het verzamelmonster van de visuele inspectie van het terreinoppervlak, en wordt afzonderlijk gerapporteerd met vermelding van de inspectie-efficiëntie %E.

De totale hoeveelheid asbest in de grove veldfractie wordt bepaald aan de hand van het gehalte asbest in de verzamelmonsters S_j ($j=1$ tot n). De totale hoeveelheid asbest in de fijne veldfractie wordt bepaald aan de hand van het gehalte asbest in het labomonster F.

Het totaal gehalte aan hechtgebonden asbest ($C_{t,h}$) wordt als volgt berekend:

$$C_{t,h} = \frac{(C_{F,h} * M_F + C_{G,h} * M_G)}{M_T}$$

met

$C_{t,h}$ = totaal gehalte hechtgebonden asbest voor de deellocatie, in mg/kg ds;

M_T = drooggewicht van het totaal beoordeeld monster voor de gehele deellocatie, in kg

$C_{G,h}$ = totaal gehalte hechtgebonden asbest in de verzamelmonsters S_j ($j=1$ tot n) van de grove veldfracties, in mg/kg ds;

M_G = totaal drooggewicht van de oorspronkelijk grove veldfractie van alle sleufgaten S_j ($j=1$ tot n), in kg ds;

$C_{F,h}$ = totaal gehalte hechtgebonden asbest in het labomonster, in mg/kg ds;

M_F = drooggewicht van de oorspronkelijk fijne veldfractie van alle sleufgaten S_j ($j=1$ tot n), in kg ds;

$$M_F = \sum_j M_{f,j}$$

Het totaal gehalte hechtgebonden asbest in de grove veldfractie ($C_{G,h}$) wordt berekend door de concentraties van de grove veldfracties van de verschillende sleuven S_j ($j=1$ tot n) uit te middelen.

$$C_{G,h} = \frac{1}{n} \sum_j C_{g,j,h}$$

Het totaal gehalte aan niet-hechtgebonden asbest ($C_{t,nh}$) wordt als volgt berekend:

$$C_{t,nh} = \frac{(C_{F,nh} * M_F + C_{G,nh} * M_G)}{M_T}$$

met

$C_{t,nh}$ = totaal gehalte niet-hechtgebonden asbest voor de deellocatie, in mg/kg ds;

M_T = drooggewicht van het totaal beoordeeld monster voor de hele deellocatie, in kg ds

$C_{G,nh}$ = totaal gehalte niet-hechtgebonden asbest in de verzamelmonsters S_1 - S_n van de grove veldfracties, in mg/kg ds;

M_G = totaal drooggewicht van de oorspronkelijk grove veldfractie op locatie, in kg ds

$C_{F,nh}$ = totaal gehalte niet-hechtgebonden asbest in het labomonster van de fijne veldfractie, in mg/kg ds;

M_F = drooggewicht van de oorspronkelijke fijne veldfractie op locatie, in kg ds

Het totaal gehalte niet-hechtgebonden asbest in de grove veldfractie ($C_{G,nh}$) wordt berekend door de concentraties van de grove veldfracties van de verschillende sleuven S_j ($j=1$ tot n) uit te middelen :

$$C_{G,nh} = \frac{1}{n} \sum_j C_{g,j,nh}$$

Het asbestgehalte wordt afgetoetst aan een gewogen norm, waarbij de asbestconcentratie wordt berekend als de som van hechtgebonden asbestconcentratie (C_h) vermeerderd met tien maal de niet-hechtgebonden asbestconcentratie (C_{nh}):

$$C = (C_{t,h} + 10 \times C_{t,nh})$$

met

C = gewogen toetsingswaarde van het asbestgehalte, in mg/kg ds;

$C_{t,h}$ = totaal gehalte hechtgebonden asbest, in mg/kg ds;

$C_{t,nh}$ = totaal gehalte niet-hechtgebonden asbest, in mg/kg ds.

7.5 AFRONDING

In tabel 1 staan de afrondeenheden vermeld die behoren bij de verschillende gehalten aan asbest.

Tabel 1 : Afronding

Gewogen concentratie mg/kg	Afronden op eenheden van :
≤ 10	0,1
11 - 100	1
101 - 1000	10
1001 – 10000	100
> 10000	1000

7.6 MEETFOUT : BOVEN- EN ONDERGRENS EN 95 % BETROUWBAARHEIDSINTERVAL

De foutenberekening op de gehaltebepaling van de verzamelmonsters en het labomonster wordt afzonderlijk uitgevoerd. De belangrijkste fout wordt veroorzaakt door de schatting van hoeveelheid asbest in de asbesthoudende materialen. Bij de grove veldfracties (verzamelmonsters) en de grove zeeffracties > 4 mm wordt de meetonzekerheid bepaald door de spreiding van de massaschatting. Voor de fijne zeeffracties < 4 mm wordt de meetonzekerheid bepaald door de steekproefafhankelijke fout. Deze fout is sterk afhankelijk van de het aantal getelde deeltjes en de grootte van de steekproef per zeeffractie.

7.6.1 BOVEN EN ONDERGRENS VOOR DE CONCENTRATIE IN DE GROVE VELDFRACTIE

Bereken per verzamelmonster S_j ($j=1$ tot n) de boven- en ondergrens per asbestsoort i , als volgt :

$$\text{bovengrens} C_{g,j,i} = \sum_i \left(m_{k,j} \times \%_{k,i,b} / 100 \right) \times 1 / M_{g,j}$$

$$\text{ondergrens} C_{g,j,i} = \sum_i \left(m_{k,j} \times \%_{k,i,o} / 100 \right) \times 1 / M_{g,j}$$

waarin :

boven-/ondergrens $C_{g1-n,i}$ = boven en ondergrens per asbestsoort per verzamelmonster.

$m_{k,j}$ = massa asbesthoudende deeltjes van het type deeltje k uit sleuf j , in mg;

$\%_{k,i,b}$ = bovengrens van de schatting van het percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende materialen van het type deeltje k , in %;

$\%_{k,i,o}$ = ondergrens van de schatting van het percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende materialen van het type deeltje k , in %;

$M_{g,j}$ = het drooggewicht van de oorspronkelijk grove veldfractie voor sleuf S_j , in kgds

De totale boven- en ondergrens voor het totaal gehalte hechtgebonden asbest in de grove veldfractie wordt berekend als volgt :

$$\text{boven- / ondergrens } C_{g,j,h} = \sum C_{g,j,h,i}$$

De totale boven- en ondergrens voor het totaal gehalte niet- hechtgebonden asbest in de grove veldfractie wordt berekend als volgt :

$$\text{boven- / ondergrens } C_{g,j,nh} = \sum C_{g,j,nh,i}$$

7.6.2 BOVEN EN ONDERGRENS VOOR DE CONCENTRATIE IN DE FIJNE VELDFRACTIE

a) Zeeffracties > 4mm

Bereken voor de zeeffractie > 4mm de boven- en ondergrens van het gehalte per asbestsoort i, als volgt :

$$\text{bovengrens } C_{f,i} = \sum \left(m_k \times \%_{k,i,b} / 100 \right) \times 1/m_i$$

$$\text{ondergrens } C_{f,i} = \sum \left(m_k \times \%_{k,i,o} / 100 \right) \times 1/m_i$$

waarin :

boven-/ondergrens $C_{f,i}$ = boven en ondergrens aan asbest voor asbestsoort i in de zeeffracties $f > 4\text{mm}$, in mg/kg

m_k = massa asbesthoudende deeltjes van het type deeltje k, in mg;

$\%_{k,i,b}$ = bovengrens van de schatting van het percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende deeltjes van het type k, in %;

$\%_{k,i,o}$ = ondergrens van de schatting van het percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende deeltjes van het type k, in %;

m_i = massa van het gedroogde labomonster (i.e. $m_a - m_b$ bij droge stofgehalte §5.2a)), in kg ds

b) Zeeffracties 0,5 mm – 4 mm

Voor een steekproefgrootte welk verwaarloosbaar is t.o.v. de totale partij (zeeffractie) wordt de Poisson-statistiek gehanteerd.

Corrigeer per zeeffractie < 4 mm de boven- en ondergrens met :

$$\text{bovengrens } \lambda_b = \lambda_{b,t} - \frac{F_0}{F_t} \times (\lambda_{b,t} - n_{f,k})$$

$$\text{ondergrens } \lambda_o = \lambda_{o,t} + \frac{F_0}{F_t} \times (n_{f,k} - \lambda_{o,t})$$

waarin :

boven-/ondergrens $C_{f,i}$ = boven en ondergrens aan asbest voor asbestsoort i in de zeeffracties $f > 4\text{mm}$, in mg/kg

$\lambda_{b \text{ en } \lambda_o}$ = boven en ondergrens, gecorrigeerd voor de steekproefgrootte;

$\eta_{f,k}$	= aantal aangetroffen asbesthoudende deeltjes van type k in zeeffractie f;
$\lambda_{b,t}$ en $\lambda_{o,t}$	= boven en ondergrens, die voor een bepaald aantal getelde deeltjes ($\eta_{f,k}$) uit de Poisson-tabel (bijlage) wordt afgelezen;
F_t	= totale massa van de fractie in het labomonster, in g ds;
F_o	= onderzochte deel van de fractie in het labomonster, in g ds;

Bereken voor de zeeffractie < 4mm de boven- en ondergrens van het gehalte per asbestsoort i, als volgt :

waarin :

$$\text{bovengrens } C_{f,i} = \sum \left(m_k \times \lambda_b / n_{f,k} \times \%_{k,i,b} / 100 \right) \times F_t / F_o \times 1 / m_l$$

$$\text{ondergrens } C_{f,i} = \sum \left(m_k \times \lambda_o / n_{f,k} \times \%_{k,i,o} / 100 \right) \times F_t / F_o \times 1 / m_l$$

waarin :

boven-/ondergrens $C_{f,i}$ = boven en ondergrens aan asbest voor asbestsoort i in de zeeffracties f > 4mm, in mg/kg

m_k = massa asbesthoudende deeltjes van het type deeltje k, in mg;

$\%_{k,i,b}$ = bovengrens van de schatting van het percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende deeltjes van het type k, in %;

$\%_{k,i,o}$ = ondergrens van de schatting van het percentage asbest van de asbestsoort i in de asbesthoudende deeltjes van het type k, in %;

F_t = totale massa van de fractie in het labomonster, in g ds;

F_o = onderzochte deel van de fractie in het labomonster, in g ds;

m_l = massa van het gedroogde labomonster (i.e. $m_a - m_b$ bij droge stofgehalte §5.2a), in kg ds

De totale boven- en ondergrens voor het totaal gehalte hechtgebonden asbest in de fijne veldfractie wordt berekend als volgt :

$$\text{boven- / ondergrens } C_{F,h} = \sum \text{boven- / ondergrens } C_{f,h,i}$$

De totale boven- en ondergrens voor het totaal gehalte niet-hechtgebonden asbest in de fijne veldfractie wordt berekend als volgt :

$$\text{boven- / ondergrens } C_{F,nh} = \sum \text{boven- / ondergrens } C_{f,nh,i}$$

7.6.3 BOVEN EN ONDERGRENS VOOR DE CONCENTRATIE IN HET TOTALE MONSTER

Voor de berekening van de boven- ondergrens van het betrouwbaarheidsinterval voor het totale monster worden de berekende totale boven-/ondergrens voor de grove veldfractie opgeteld bij de berekende totale boven-/ondergrens voor de fijne veldfractie.

8 KWALITEITSCONTROLE

- Opvolging van de luchtsnelheid (ten minste 0,5 m/s) van de afzuigkast
- Opvolging van de constante temperatuur (19-25°C) in het laboratorium
- Wekelijks wordt een controle van de zeeffracties (terugvinding, cfr.§0 punt c) uitgevoerd (of met een minimum van 1 controle per 20 monster), en dit bij alle uitvoerende analisten. De monsters (matrices) in deze controle moeten een weerspiegeling zijn van de eigen populatie monsters.
- 2x/jaar controle van asbestidentificatie en –kwantificatie door alle uitvoerende analisten
- 2x/jaar wordt een reëel granulaat of grondmonster met gekende additie van minimaal 2 hechtgebonden materiaalsoorten. De controle wordt door alle uitvoerende analisten op alle zeeffracties van hetzelfde monster uitgevoerd (de verwijderde asbesthoudende delen worden na analyse van een analist terug bij de betreffende zeeffracties gevoegd). De monsters (matrices) in deze controle moeten een weerspiegeling zijn van de eigen populatie monsters.
- 1x/jaar ringonderzoek (AARDE-ringonderzoek of gelijkwaardig) asbest in granulaat en/of bodem (in functie van de eigen populatie monsters)

9 VERSLAG

Naast de te rapporteren gegevens in CMA/6/E, moet het analyseverslag moet tenminste de volgende gegevens bevatten:

- a) gegevens monstervoorbehandeling:
 - datum⁶ voorafzeving/visuele inspectie, veldgewichten
 - indien van toepassing: afwezigheid van één/meerdere verzamemonster(s) S_n na visuele inspectie grove fractie
 - toegepaste zeefmethode (droog/nat)
- b) gegevens analyses
 - natgewicht en drooggewicht van het labomonster F
 - natgewicht en drooggewicht van het verzamemonster ter hoogte van het oppervlak/maaiveld (indien beschikbaar)
 - natgewicht en drooggewicht van het/de verzamemonster(s) uit het sleuf(gat)monster (asbestverdachte materialen)(indien beschikbaar)
 - de massa's van de zeeffracties en het percentage van de onderzochte fracties (incl. toepassen stopcriterium indien van toepassing)
 - massa asbesthoudend materiaal voor een bepaald type materiaal, massapercentage asbest en massa asbest per asbestsoort in een bepaald type asbesthoudend materiaal in het/de verzamemonster(s) en in het labomonster
 - ~~gehalte chrysotiel en amfibool, in mg/kg ds in het/de verzamemonster(s) en in het labomonster, in mg/kg ds~~
 - gehalte hechtgebonden en niet-hechtgebonden asbest in het/de verzamemonsters en in het labomonster(s), in mg/kg ds
 - bevingen van (kwalitatieve) analyse zeeffractie <0.5 mm, indien van toepassing

⁶ Indien niet uitgevoerd bij de monsterneming

c) resultaten, interpretatie en toetsing

- totale gehalte aan asbest met vermelding van boven- en ondergrens⁷ van het 95 % betrouwbaarheidsinterval, rekeninghoudend met de criteria van afronding (zie tabel 1).
- totaal berekend asbestgehalte in het/de verzamelmonsters (visueel waarneembaar) per sleuf
- totaal berekend asbestgehalte in het labomonster F
- gewogen toetsingswaarde van het asbestgehalte per deellocatie of ruimtelijke eenheid (zie 7.4)
- beeld van de omvang en de ruimtelijke verdeling van de verontreiniging op basis van de resultaten

10 REFERENTIES

- CMA/1/A.20, Monsterneming met betrekking tot asbest in verhardings- en funderingslagen
- CMA/1/A.7, Monsterneming voor bepaling van asbest in bodem
- CMA/2/II/C.2, Asbest in granulaten en bodem
- **CMA/2/II/A.2, Watergehalte en droogrest**
- CMA/6/E, Voorwaarden voor rapportering van monsternamegegevens en analyseresultaten door een erkend laboratorium
- NEN 5896:2003, Kwalitatieve analyse van asbest in materialen m.b.v. polarisatiemicroscopie
- ~~NEN 5897:2015, Inspectie en monsterneming van asbest in bouw- en sloopafval en recyclinggranulaat~~
- NEN 5898:2015, Bepaling van het gehalte aan asbest in grond, waterbodembodem, bouw- en sloopafval en granulaat
- **NEN 5707:2015, Bodem - Inspectie en monsterneming van asbest in bodem en partijen grond**
- MDHS 77: 1999 : Asbestos in Bulk Materials - Sampling and Identification by Polarised Light Microscopy (PLM).
- ISO 14966, Ambient air – Determination of numerical concentration of inorganic fibrous particles – Scanning electron microscopy method
- ISO 22262-2, Air Quality – Bulk Materials – Part 2: Quantitative determination of asbestos by gravimetric and microscopical methods
- Communicatie Eternit
- www.asbestkaart.nl

⁷Voor de bepaling van de onder- en bovengrens worden verwezen naar de NEN5897:2015 (11.6 en 11.7)

BIJLAGE A

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de asbesthoudende materialen met beschrijving van uiterlijke kenmerken als hulpmiddel bij de selectie van asbestverdachte materialen, en richtwaarden voor de massapercentages aan asbest in het materiaal.

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestcement, golfplaat	Grijze of zwarte golfplaat (soms ook rood) in diverse diktes, vaak aan één kant een wafelstructuur en soms aan één kant een geëmailleerde of gespoten coating	<ul style="list-style-type: none"> dakbedekking industriële gevelpanelen 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 - 15 % chrysotiel soms 2 - 5 % crocidoliet (voor de iets dikkere plaat) toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent <p><i>Opmerking: golfplaten met een veiligheidsstrip zijn steeds asbestvrij.</i></p>
Asbestcement, vlakke plaat	Grijze vlakke plaat in diverse diktes voor binnen- en buitentoeepassingen, vaak aan één kant een wafelstructuur en soms aan één kant een geëmailleerde of gespoten coating, met steenslag (bijv. granitex, gevantex), metalen platen aan één of 2 zijden (bijv. glasal).	<ul style="list-style-type: none"> onderdakplaten (bijv. menuiserie) scheidingsmuren, wandpanelen traphallen keukens als steun voor bekabeling dakbedekking gecoate gevelpanelen en -raampanelen (als onderdeel van) balustrades 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 -15 % chrysotiel, soms tot 50 % (bijv. ferobestos), afhankelijk van product/producent Bij dikke platen soms 2 - 5 % crocidoliet toegevoegd aan het chrysotiel. Brandwerende platen altijd meer dan 10-15 % (afhankelijk van product/producent)/ soms 10 % amosiet, afhankelijk van product/producent (bijv. durasteel)
	Dunne vlakke plaat in klein formaat, 3 mm - 6 mm dik, aan één zijde gecoat	<ul style="list-style-type: none"> leien (dakbedekking) dakshingles (dakbedekking, gevelbekleding) 	<ul style="list-style-type: none"> 10 - 15 % chrysotiel

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestcement met cellulosevezels (asbestboard)	Geelbruine, dunne plaat, 3 mm – 6 mm dik, lijkt op hardboard		<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 – 15 % chrysotiel soms met spoor (0,1 - 2 %) crocidoliet, afhankelijk van product/ producent
Asbestcement Cementleiding, pijp	Dikke grijze plaat, rond, 50 – 60 mm dik (soms ook tot 300 mm dik). Ook vierkante leidingen, 50 - 600 mm dik Vaak binnen met wafelstructuur en buitenkant glad	<ul style="list-style-type: none"> drink- en afvalwaterleidingen gasleiding In- en uitlaatpijpen of -producten kabelgoten 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 - 15 % chrysotiel soms tot 5 % amosiet toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent soms met 2- 5 % of 5 - 10 % crocidoliet toegevoegd aan het chrysotiel, afhankelijk van product/producent
Asbest gietproducten		<ul style="list-style-type: none"> standaard asbakken kroon- en lijstwerk, friezen bloembakken tuinproducten beelden 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 10 - 12 % chrysotiel
Harde asbesthoudende vinyltegels (o.a. colovinyl)	Harde (vloer)tegel enkele mm dik, in diverse kleuren/decoraties maar vaak met een wit gevamd motief (soms ook als wandtegel gebruikt)	<ul style="list-style-type: none"> harde vloer- of wandtegel 	<ul style="list-style-type: none"> meestal 2 - 5 % chrysotiel (homogeen verdeeld)

Asbestcementproducten en overige producten waarin asbest in <u>niet-hechtgebonden</u> vorm voorkomt			
Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
(Afdicht)koord	Wit tot vuilgrijs pluizig koord		<ul style="list-style-type: none"> Alle typen asbest, meestal chrysotiel, soms ook crocidoliet. Het gehalte kan variëren van 60 tot 100 %, afhankelijk van product/producent.
Asbesttextiel, Asbest pakkingsmateriaal	Thermische isolatie en isolatiebedekking, verpakkingsmaterialen.	<ul style="list-style-type: none"> afdichting of afdichtstrips op vuurbestendige lichtgewicht tussenmuren, plafond(panelen), vloer, voegen tussen verschillende elementen, eindstrip van wandpanelen afdichting tussen leidingen en kanaaldoorgangen door muren en plafonds afdichting tussen flenzen van ventilatiekanalen afdichtingen van hittebestendige beglazing, beschermplaatsen, en roetluiken van schoorstenen afdichting en isolatiemateriaal bij hitte-opwekkende systemen en warme leidingen en kranen branddekens vuurbestendige kleding, vuurbestendige handschoenen bekleding van bevestigingsmateriaal voor warm water-, sproei- of stoomleidingen lonten mantel van gaslampen 	<ul style="list-style-type: none"> Meestal chrysotiel, het gehalte kan variëren tot 100 % (vaak 80 – 100 %). Voor zuurbestendige toepassingen soms ook crocidoliet.
Asbesthoudend isolatiemateriaal	Losse vezelmasse, soms vermengd met gips of kalk	<ul style="list-style-type: none"> kartonachtige leidingisolatie 85% magnesium plaat- en leidingisolatie calciumsilicaat plaat en leidingisolatie 	<ul style="list-style-type: none"> Alle typen asbest. Het gehalte is zeer variabel afhankelijk van product/producent variëren (bijv. 6 – 8 % in Ca-silicaat bedekkingen, 100 % in dekens, vilt enz.).
Brandwerend board (bijv. Nobrand, Pical, Pical-A)	Vlakke plaat, 6 mm – 25 mm dik, lichtbruin tot geel, zachtboardachtig		<ul style="list-style-type: none"> Meestal 15 - 30 % of 30 – 60 % amosiet, afhankelijk van product/producent. Mengsels van amosiet (0-35%) en chrysotiel (5-25%) zijn tevens mogelijk, afhankelijk van product/producent.

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Asbestkarton	Lichtgrijs, kartonachtig	<ul style="list-style-type: none"> thermische en elektrische isolatie en brandbescherming. golfkarton voor leidingisolatie dakbedekkingvilt en dampschermen. asbestpapier onder PVC vloerbedekking afdichting of afdichtstrips op vuurbestendige lichtgewicht tussenmuren, plafond(panelen), vloer, voegen tussen verschillende elementen, eindstrip van wandpanelen in lichtarmaturen onderste coating van vensterbanken boven een radiator 	<ul style="list-style-type: none"> Van 1900 tot 1965 werd veelal crocidoliet verwerkt in kartonpanelen. Later alleen chrysotiel. Het gehalte kan variëren tot 100 % (afhankelijk van product of producent).
Asbestschuim		<ul style="list-style-type: none"> dichting van voegen afdichting van branddeuren en vuurbestendige producten 	<ul style="list-style-type: none"> Meestal 50 % chrysotiel, afhankelijk van product/producent.
Sputasbest	Asbestvezels vermengd met minerale wol als cementbinder en coating. Grijs (of blauwe) vezelmasa	<ul style="list-style-type: none"> Contourbedekkende brand- en condensatiebescherming van staalconstructies Thermische en/of akoestische isolatie van theater- of muziekhallen, kerken, garages, en industriële lokalen (bijv. stoomturbines) Afdichten van muuropeningen met brandbestendige kabel-, leiding- of pijpdoorgangen Omkastings van ventilatiekanalen 	<ul style="list-style-type: none"> Meestal 40 - 85 % amosiet (afhankelijk van product of producent) Mengsels van 20 % amosiet met minerale wol zijn ook mogelijk. Soms chrysotiel (40 – 70 %, afhankelijk van product of producent), ook mengsels tot 30 % chrysotiel met minerale wol Ook andere mengsels mogelijk van 15 % chrysotiel met ofwel perliet of vermiculiet, en kalk Soms 40 - 85 % crocidoliet (afhankelijk van product of producent)

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Gespoten decoratieve of textuur coatings	Textuurlaag van muren plafonds om oneffenheden		<ul style="list-style-type: none"> Tot 5 % chrysotiel. Sommige bestanddelen kunnen ook tremoliet bevatten.
Voegsel voor gipsplaten			<ul style="list-style-type: none"> Tot 5 % chrysotiel. Sommige bestanddelen kunnen ook kleine hoeveelheden tremoliet bevatten.
Cement- of pleister of –voeg lagen met asbestvezels		<ul style="list-style-type: none"> Cementeren van geprefabriceerde betononderdelen Afdichting van voegen Pijpdoorgangen in muren en plafonds Deuromkasting van branddeuren Coating van onderwaterbouwelementen (geluidswerende) coating bij carrosseriewerken coating op onderste deel van gevels/muren 	<ul style="list-style-type: none"> tot 20 % chrysotiel, afhankelijk van het product/producent
Vinylzeil met asbesthoudende onderlaag (bijv. Novilon)	flexibele vinylvloer met een grijze karton- of viltachtige onderlaag	<ul style="list-style-type: none"> als versteviging in flexibele stroken vloerbekleding rotbestendige onderlaag van vinylvloerbedekking 	<ul style="list-style-type: none"> Chrysotiel met variabel gehalte naargelang de toepassing of product/producent: typisch 30 – 50 % chrysotiel in de onderlaag, ook wel 10 – 20 %, 80 – 100 % chrysotiel.
Bitumen, asfalt	Zwart teerachtig materiaal		<ul style="list-style-type: none"> Meestal 2 – 5 0% of 5 – 10 % chrysotiel Tot 35 % chrysotiel in asfalt
Rubberen asbestdichtingen		<ul style="list-style-type: none"> pakking voor pijpflenzen 	<ul style="list-style-type: none"> 50 – 90 % chrysotiel
Asbesthoudende wrijvingsproducten		<ul style="list-style-type: none"> Bekleding van remmen en koppelingen 	<ul style="list-style-type: none"> 10 – 70 % chrysotiel
Zuurbestendige containers		<ul style="list-style-type: none"> behuizing loodbatterijen drum voor zuren 	<ul style="list-style-type: none"> 10 – 50 % crocidoliet
Filtermedia		<ul style="list-style-type: none"> luchtfiler vloeistoffilter steriele en aseptische filters diafragma voor chlooralkali elektrolyse 	<ul style="list-style-type: none"> 95 % chrysotiel soms ook amosiet

Product	Uiterlijk	Voorbeelden toepassing	Asbestsoort(en) en gehalte
Talk		<ul style="list-style-type: none">– smeermiddel voor elektrische bekabeling of rubberproducten– smeermiddel in de– kleermakerskrijt– papierindustrie– medicijnen, cosmetica	chrysotiel en/of actinoliet/tremoliet

Sedimentgehalte

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de CMA/2/III/A van december 2005.

De beschreven methode laat de bepaling toe van het sedimentgehalte in afvalolie door extractie met tolueen.

2 PRINCIPE

Een representatief deelmonster van de olie wordt in een poreus kroesje gebracht en geëxtraheerd met tolueen tot het residu een constante massa bereikt.

De residumassa, berekend als percentage, wordt gerapporteerd als sediment door extractie.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Een deelmonster zal genomen worden na grondig mengen van het oorspronkelijke monster. Verwarm viskeuze monsters bij 40°C in een ultrasoonbad. Na homogenisatie onmiddellijk een deelmonster nemen voor analyse.

Bij aanwezigheid van hoge waterconcentraties (> 10 vol %) moet een wateropvangkopje onder de koelvinger geplaatst worden. Hierdoor wordt het water als zijn tolueen-azeotroop in het waterkopje opgevangen, waar het water zich weer afscheidt als de onderste laag. De tolueenlaag loopt over in het kroesje. Wanneer het waterkopje vol water komt te staan, moet men het apparaat laten afkoelen en het waterkopje ledigen.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 extractieapparaat bestaande uit:

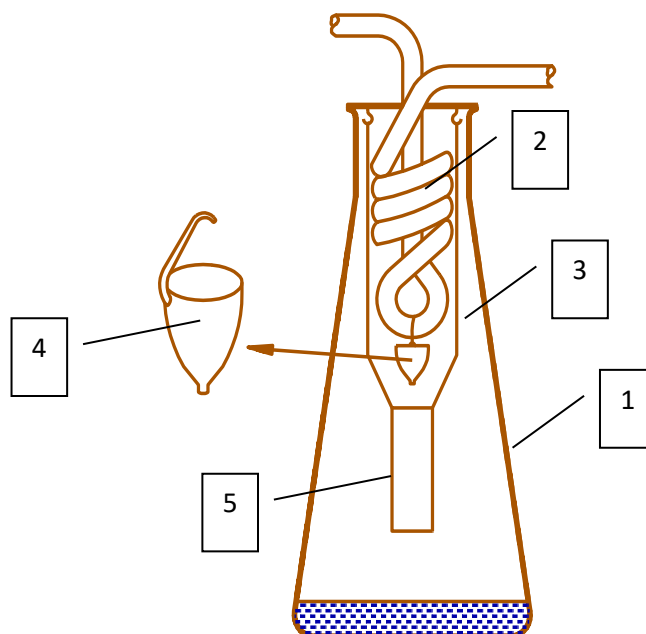
- extractierecipiënt: 1 liter erlenmeyer met brede hals (1)
- condenser: metalen koeling die de erlenmeyer afsluit en tevens de mogelijkheid biedt het waterkopje en het kroesje op te hangen (2)
- kroeshouder uit niet corroderend metaal (3)
- glazen waterkopje (konisch, 20 mm diameter, 25 mm diepte, 3 ml inhoud) (4)
- extractiekroes : refractair poreus kroesje (poriegrootte : P16, diameter 25 mm, hoogte : 70 mm) (5)

4.2 droogstoof op 115°C-120°C

4.3 verwarmplaat

4.4 exsiccator (zonder droogmiddel)

4.5 analytische balans, met een afleesnauwkeurigheid tot op 0,1 mg



Figuur 1 : Extractietoestel voor de bepaling van het sedimentgehalte in olie

5 REAGENTIA

5.1 Zuivere tolueen

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 REINIGING VAN DE EXTRACTIEKROES

6.1.1 REINIGING VAN EEN NIEUWE KROES

Voor de ingebruikname van een nieuwe kroes wordt het (uitwendig) oppervlak ervan glad geschuurd en gedurende minstens 1 uur een extractie met tolueen erin uitgevoerd. De kroes wordt vervolgens gedroogd bij 115 – 120°C gedurende 1 uur, afgekoeld in een exsiccator (zonder droogmiddel) en gewogen (tot op 0,1 mg). Deze reinigingsextractie wordt herhaald totdat het gewicht van de kroes, na 2 opeenvolgende extracties, niet meer dan 0,2 mg verschilt.

6.1.2 REINIGING VAN EEN GEBRUIKTE KROES

Voor routine analyses, kunnen de extractiekroezen hergebruikt worden. Hiertoe wordt de kroes tot gloeien verhit (in elektrische moffeloven bij 750 tot 1000°C) gedurende minimaal 60 minuten om het verbrandbare gedeelte van het aanwezige sediment te verwijderen. Nadien wordt in de kroes een extractie met tolueen uitgevoerd vooraleer met een bepaling te starten. Reinig de kroes na iedere extractie om interferentie van resterend sediment te elimineren bij een volgende bepaling. Voer op regelmatige tijdstippen (bv. om de 10 analyses) een blanco analyse uit van de gereinigde kroes om eventuele onvolkomenheden te achterhalen.

6.2 EXTRACTIE MET TOLUEEN

Ongeveer 10 g olie wordt in de poreuze kroes afgewogen (gewicht aflezen tot op 0,1 mg). Een bodem tolueen (150 tot 200 ml) wordt in het extractierecipiënt gebracht. Het kroesje en het waterkopje worden in het apparaat gehangen en vervolgens wordt de verwarmplaat aangezet. De extractiesnelheid wordt beïnvloed door de viscositeit van het oliemonster en is dus monsterafhankelijk. De extractiesnelheid en bijgevolg de warmteregeling dient zodanig ingesteld te worden dat het vloeistofoppervlak in de extractiekroes niet hoger komt dan 20 mm van de rand. Als leidraad kan gehanteerd worden dat het solvent met een snelheid van 1 druppel per seconde van het kroesje druipt.

Nadat het solvent dat van het kroesje druipt, kleurloos is geworden, wordt nog 30 minuten geëxtraheerd.

Na de extractie wordt de kroes gedroogd bij 115-120°C gedurende 1 uur, afgekoeld in een exsiccator (zonder droogmiddel) en afgewogen (tot op 0,1 mg).

Het bepalen van de noodzakelijke extractietijd kan op 2 wijzen geëvalueerd worden:

- herhaal de extractie waarbij het solvent 1 uur (hoogstens 1u 15 min.) van het kroesje druipt. Weeg opnieuw de extractiekroes na drogen en afkoelen. Herhaal de extractie tot de massa van het kroesje met sediment niet meer dan 0,2 mg afwijkt van de voorgaande weging;
- de sediment bepaling wordt in tweevoud uitgevoerd en de procentuele relatieve standaard deviatie van het duplo analyseren wordt berekend volgens onderstaande formule:

$$RSD(\%) = \frac{\sqrt{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2}}{\bar{x}} \cdot 100$$

De volgende beoordeling van de duplo analyseren kan doorgevoerd worden:

- indien het sedimentgehalte gesitueerd is tussen 0,25 en 1 m/m% en de procentuele relatieve standaard deviatie van de duplo analyseren is:
 - groter dan 15 %: hermeting noodzakelijk
 - kleiner dan 15 %: analyse voldoet
- indien het sedimentgehalte kleiner is dan 0,25 of hoger is dan 1 m/m% en de procentuele relatieve standaard deviatie van de duplo analyseren is
 - groter dan 30 %: hermeting noodzakelijk
 - kleiner dan 30 %: analyse voldoet

Duplo analyseren vormen een uitstekend middel om te controleren of de gehanteerde extractieduur volstaat. Uiteenliggende resultaten kunnen een aanduiding zijn dat de toegepaste extractietijd te kort is en dat de extractietijd moet verlengd worden.

Bij analyse van monsters met een hoog watergehalte (> 10 vol%) moet in het extractietoestel een wateropvangkopje opgehangen worden (zie figuur 1).

7 BEREKENINGEN

Het resultaat wordt uitgedrukt in massa % sediment (tot op 0,01%).

$$\text{sediment gehalte} = \frac{\text{massa sediment}}{\text{massa oliemonster}} \times 100$$

8 FOUTBRONNEN

De meest voorkomende foutenbronnen bij de bepaling van het sedimentgehalte in olie zijn:

- geen representatieve deelbemonstering omwille van slechte homogenisatie van het oorspronkelijke oliemonster;
- foutieve kroezen: porositeit is niet in overeenstemming met de voorschriften;
- vervuilde kroezen: bij hergebruik van de kroezen kunnen restanten van voorgaande analyses de poriën verstopen. Reinig de kroezen zoals voorgeschreven en voer op regelmatige tijdstippen (bv. om de 10 analyses) een blanco meting uit;
- de extractieduur is te kort waardoor het extractierendement van de olie uit het sediment onvoldoende is en het sedimentgehalte wordt overschat;
- hergebruik van tolueen bemoeilijkt het vaststellen van het eindpunt van de extractie en wordt bijgevolg afgeraden.

9 VEILIGHEID

~~Tolueen, $C_6H_5CH_3$~~

~~R: 11-20~~

~~S: 16-29-33~~

~~— licht ontvlambaar~~

~~- schadelijk !~~

10 REFERENTIE

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

Vlampunt

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de methode CMA/2/III/C van juni 2012.

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

De methode zoals beschreven in NBN EN ISO 2719:2016 is van toepassing mits onderstaande aanpassingen:

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

2 REFERENTIE

- NBN EN ISO 2719:2016 Determination of flash point – Pensky-Martens closed cup method (ISO 2719:2016)

Zwavel en halogenen

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/III/C van januari 2006.

Zuurstofverbranding in een gesloten bom kan toegepast worden om oliemonsters te destrueren en zwavel en halogenen in oplossing te brengen. Andere gelijkwaardige destructietechnieken zijn wickbold voor fluor en hoge druk verasser voor chloor en zwavel. De methode met bomverbranding is de referentiemeetmethode voor de bepaling van zwavel en halogenen in oliemonsters.

2 PRINCIPE

Het oliemonster wordt geoxideerd door verbranding in een gesloten systeem onder zuurstofdruk. Tijdens het verbrandingsproces wordt koolstof omgezet naar CO₂, zwavel en halogeen verbindingen worden geabsorbeerd en/of opgelost in de absorptievloeistof.

3 OPMERKINGEN

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

4 ANALYSEPROCEDURE

De monsters worden gedestruëerd en geanalyseerd zoals beschreven in de compendiummethode CMA/2/II/B.2.

5 REFERENTIE

- NBN EN 14582: 2016 Characterization of waste – Halogen and sulfur content – Oxygen combustion in closed systems and determination methods.
- C. Vanhoof, Groep AN, V. Corthouts en K. Tirez, *Bepaling van halogenen en zwavel in vaste stoffen*, VITO rapport 2004/MIM/R/07, januari 2004, https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/rapport_halogenen_2004.pdf
- CMA/2/II/B.2 Bepaling van zwavel en halogenen door zuurstofverbranding in gesloten bom.

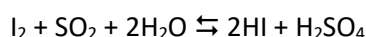
Watergehalte (volgens Karl Fischer)

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

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

2 PRINCIPE

De bepaling van het watergehalte is gebaseerd op de oxidatie van zwaveldioxide door jood in de aanwezigheid van water. Hiertoe wordt een oplossing van I_2 en SO_2 in een niet-waterig, watervrij solvent gebracht namelijk methanol.



De gevormde zuren, H_2SO_4 en HI worden geneutraliseerd met pyridine.

De bepaling van het titratie eindpunt is gebaseerd op de detectie van de overmaat I_2 . Deze ontstaat wanneer geen water meer aanwezig is in de titratiecel.

De overmaat I_2 wordt bivoltametrisch vastgesteld : tussen 2 identische indicator elektroden wordt een constante stroom aangelegd. Het potentiaal verschil tussen beide elektroden wordt gemeten.

Vooraleer het eindpunt van de titratie bereikt is, is er geen vrije I_2 aanwezig in de oplossing en een reductie van I_2 (en dus stroomdoorgang) kan niet optreden.

Bij titratie van het laatste spoor H_2O , zal vrije I_2 aanwezig zijn : het potentiaal verschil daalt zeer sterk en stroomdoorgang is mogelijk. De sterke daling in potentiaal (of de stijging van de stroom) wordt gebruikt als indicatie van het titratie eindpunt.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Vrije alkali, oxyderende en reducerende stoffen, mercaptanen, basische stikstofhoudende stoffen en stoffen reagerend met jodide, storen de titratie.

De reactiesnelheid van de Karl Fischer titratie is sterk pH afhankelijk

- pH < 5 : lage reactiesnelheid
- 5,5 < pH < 8 : constante, hoge reactiesnelheid
- pH > 8,5 : stijgende reactiesnelheid door het optreden van storende, I_2 verbruikende zijreacties.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 titrator
- 4.2 dubbele platina elektrode
- 4.3 constante stroombron
- 4.4 afsluitbaar Karl-Fischer titratievat
- 4.5 injectie spuiten (10 ml)

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 5.1 Titratie-oplossing vers bereid methanol-chloroform mengsel (1:3) ($\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$)
- 5.2 Karl-Fischer titratievloeistof; enkelvoudige gestabiliseerde vloeistof met een titer van 5,0 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$ samengesteld uit :
- methoxy ethanol $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,
 - jood I_2 ,
 - pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
 - zwaveldioxide SO_2 .

6 WERKWIJZE

6.1 VOORAFGAANDE TITRATIE

Mogelijke foutenbronnen worden veroorzaakt door de aanwezigheid van sporen water :

- in de titratie-oplossing zelf
- in de lucht aanwezig boven de titratie-oplossing in het titratievat
- geadheerd aan de wanden van het vat en de elektrode.

Om deze foutenbronnen te vermijden, wordt vóór elke analyse een voorafgaande titratie uitgevoerd.

Hiertoe wordt 50 ml titratie-oplossing in het reactievat gebracht. Na dichtschroeven van het vat, wordt de constante stroombron ingesteld op 0,2 μA .

Het Karl Fischer reagens wordt onder continu roeren druppelsgewijs toegevoegd. Alle sporen water aanwezig in het reactievat worden hierbij weggefiltreerd. Het eindpunt van de titratie wordt weergegeven door een sterke potentiaal daling.

6.2 STANDAARDISATIE

De concentratie van de Karl Fischer reagensoplossing dient dagelijks bepaald te worden.

Om het waterequivalent van de reagensoplossing te bepalen, wordt 20 μl water in het reactievat gebracht.

Deze standaardisatie dient uitgevoerd te worden onder dezelfde omstandigheden, zoals: zelfde titratieoplossing, zelfde volume, zelfde temperatuur en een reagensverbruik vergelijkbaar met dat van de daaropvolgende waterbepalingen. De toegevoegde hoeveelheid water moet het watergehalte in de volgende bepalingen zoveel mogelijk benaderen.

6.3 BEPALING VAN HET WATERGEHALTE IN AFVALOLIE

Het watergehalte in de afvalolie wordt bepaald door meting van het vereiste volume Karl Fischer oplossing bij het bereiken van het titratie-eindpunt.

4 g oliemonster (afwegen !) wordt via een injectiespuit in het reactievat gebracht waarin 50 ml titratieoplossing aanwezig is.

De titratie wordt uitgevoerd op analoge wijze als beschreven in 6.1.

7 BEREKENINGEN

Bepaling van de waterequivalent factor of de titer van de Karl Fischer oplossing .

$$t = \frac{m}{V}$$

met

t = titer van het Karl Fischer reagens, in mg/ml

m = massa van het geaddede water, in mg

V = verbruikt volume Karl Fischer reagens, in ml

Het watergehalte , uitgedrukt in massa %, in de afvalolie wordt berekend volgens:

$$\text{watergehalte} = \frac{V \cdot t \cdot 100}{G}$$

met

V = verbruikt volume Karl Fischer reagens, in ml

t = titer Karl Fischer reagens, in mg/ml

G = massa oliemonster, in mg

8 VEILIGHEID

Pyridine, C₅H₅N

R : 11-20/21/22

S : 26-28

- licht ontvlambaar
- schadelijk

Chloroform, CHCl₃

R : 20

S : 2-24/25

- schadelijk

Methanol, CH₃OH

R : 11-23/25

S : 2-7-16-24

- licht ontvlambaar
- giftig

Methylglycol (2-methoxy-ethanol), CH₃O CH₂CH₂ OH

R : 10-37-20/21/22

S : 24/25

- schadelijk

Jood, I₂

R : 20/21

S : 23-25

- schadelijk

9 REFERENTIE

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

Ontsluitingsmethode voor olie

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/III/F van **november 2018**.

Voor de bepaling van het 'totale' metaalgehalte in olie wordt een ontsluitingsmethode op het te analyseren monster toegepast. Zowel de metalen die organisch als anorganisch gebonden zijn worden hierbij vrijgezet. De aanwezige metalen worden omgezet in de oplosbare metaalzouten zodat ze aansluitend kunnen gemeten worden met inductief gekoppeld plasma atoom emissie spectrometrie (ICP-AES), atomaire absorptie spectrometrie (AAS) of andere meetmethoden.

Zoals beschreven in CMA/2/III/G kan de ontsluitingsmethode volgens IP 592 ook worden toegepast.

2 MONSTERBEHANDELING

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.7. Belangrijk is om onmiddellijk een testportie te nemen na grondige homogenisatie.

3 OPMERKINGEN

- Tijdens de monsterbehandeling en -ontsluiting dienen speciale voorzorgen genomen te worden om mogelijke contaminatie te voorkomen.
- Vermijd contact met rubber, verf en alle metalen materialen.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 analytische balans (0,1 mg nauwkeurig)
- 4.2 pipetten
- 4.3 maatkolven
- 4.4 microgolfoven. De microgolfoven is voorzien van een programmeerbaar vermogen dat kan ingesteld worden binnen ± 10 W van het vereiste vermogen. Typisch kan een vermogen tot 1500 W worden ingesteld. Indien nodig, kalibreer de microgolfoven volgens de instructies van de leverancier.

Opmerking: De microgolfoven is bij voorkeur uitgerust met een temperatuurs- en/of drukcontrole.

Opmerking: De procedure om de relatie te bepalen tussen microgolf vermogen en temperatuur is beschreven in bijlage A.

- 4.5 ontsluitingsrecipiënten voor microgolfoven, deze moeten temperatuur- en drukresistent zijn en geschikt zijn om het monster-zuurmengsel te kunnen bevatten (inert materiaal bv. PTFE)

5 REAGENTIA

De gebruikte reagentia zijn van een hoge zuiverheidsgraad om de blanco bijdrage beperkt te houden.

- 5.1 ultra puur water (elektrische geleidbaarheid kleiner dan $0,1 \text{ mS m}^{-1}$, equivalent met een weerstand groter dan $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$ bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een waterzuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).
- 5.2 salpeterzuur, HNO_3 65%, Suprapur, $d = 1.40$
- 5.3 waterstofperoxide, H_2O_2 30%, Suprapur, $d = 1.11$

6 MICROGOLFOVEN ONTSLUITING

Breng 0,2 tot 0,5 g tot op 0,1 mg nauwkeurig afgewogen gehomogeniseerd oliemonster in het ontsluitingsrecipiënt. De oliemonsters worden steeds in tweevoud ontsloten.

Voeg achtereenvolgens 5 ml salpeterzuur HNO_3 en 2 ml waterstofperoxide H_2O_2 toe aan het monster.

Opmerking: Bij de bepaling van elementen zoals Sn en Sb kan de toevoeging van HCl (bijv. 1%) noodzakelijk zijn om deze elementen volledig in oplossing te brengen.

Sluit de recipiënten af en plaats de recipiënten met hun beschermingsmantels in de carrousel. Vul alle posities van de carrousel. Indien niet alle posities zijn ingenomen door monster, vul de resterende recipiënten met een zelfde hoeveelheid zuurmengsel. Plaats de carrousel in de microgolfoven en voer het ontsluitingsprogramma uit.

Voorgesteld ontsluitingsprogramma:

Tijd	Vermogen	Interne Temperatuur	Externe Temperatuur	Druk
1 min	250 Watt		35°C	
5 min	0 Watt			
1 min	250 Watt		35°C	
5 min	0 Watt			
5 min	250 Watt		35°C	
5 min	400 Watt		35°C	
10 min	0 Watt			
1 min	600 Watt		35°C	
30 min	Ventileren			

Opmerking: Het exacte ontsluitingsprogramma kan variëren afhankelijk van het gebruikte apparaat, maar de condities getoond in bovenstaande tabel zijn geschikt bevonden.

Laat de recipiënten afkoelen om verliezen van mogelijk aanwezige vluchtige elementen zoals Hg of As te vermijden. Open voorzichtig de recipiënten en laat eventuele gassen voorzichtig ontsnappen in een trekkast.

Controleer of het monster na deze eerste ontsluiting voldoende is ontsloten. Indien niet, voeg opnieuw 2 ml H_2O_2 toe en voer bovenstaand ontsluitingsprogramma nogmaals uit. Laat de recipiënten afkoelen. Breng het monster kwantitatief over in een geschikte maatkolf. Spoel de inhoud van de recipiënten na met een weinig ultra puur water en leng aan tot de maatstreep.

7 KWALITEITSCONTROLE

- Bij iedere reeks monsterontsluitingen dient er een procedureblanco en een onafhankelijk controlemonster te worden meegenomen. De procedureblanco bevat enkel de reagentia en doorloopt dezelfde procedure als de monsters.
- Afhankelijk van het type ontsluitingssysteem dient minstens 1x per jaar een vermogen- en/of temperatuurskalibratie te worden uitgevoerd. De controle/kalibratie-eis dient te voldoen aan de specificaties van de fabrikant.

8 REFERENTIE

- IP 592 (2011) Determination of lead, nickel, chromium, copper, zinc, arsenic, cadmium, thallium, antimony, cobalt, manganese and vanadium in burner fuels derived from waste mineral oils — Inductively coupled plasma mass spectrometry method

BIJLAGE A PROCEDURE OM DE RELATIE TUSSEN MICROGOLFOVEN VERMOGEN EN TEMPERATUUR TE BEPALEN BIJ VERMOGEN-GECONTROLEERDE SYSTEMEN MET DRUKMETING

Voor temperatuurs-gecontroleerde systemen is deze kalibratie procedure niet nodig.

Verschillende gesloten microgolfoven systemen zijn eerder vermogens-gecontroleerd dan temperatuurs-gecontroleerd. Deze toestellen hebben de mogelijkheid om de druk op het ontsluitingsrecipiënt te meten. In paragraaf A.1 en A.2 zijn de procedures beschreven om de relatie tussen vermogen en temperatuur te bepalen.

A.1 Vermogenskalibratie

De vermogenskalibratie moet periodiek (minstens 1x per jaar) uitgevoerd worden en dient te voldoen aan de specificaties van de leverancier.

De kalibratie methode die nodig is hangt af van het type elektronisch systeem dat door de producent wordt gebruikt om lage vermogens te genereren. Maar weinig systemen hebben een accurate lineaire relatie tussen percentages uitgaand vermogen en geabsorbeerd vermogen. Indien lineaire circuits werden gebruikt kan de kalibratiecurve worden opgesteld door een twee-punts-kalibratie. Anders is er een meer-punts-kalibratie vereist.

Bij een meer-punts-kalibratie wordt het geabsorbeerde vermogen bepaald aan de hand van een reeks verschillende vermogensinstellingen waarbij er verschillende punten worden genomen in het relevante werkingsgebied. Non-lineariteit komt vaak voor in het hogere gedeelte van de kalibratie.

Om te bepalen of er al dan niet een twee-punts- of een meer-punts-kalibratie gebruikt moet worden wordt volgende methode toegepast.

Meet het vermogen bij 100 % en 50 % zoals hieronder wordt beschreven. Bereken de vermogensinstelling overeenstemmend met het vereiste vermogen uit de kalibratie. Meet het geabsorbeerde vermogen bij die partiële vermogensinstelling. Het geabsorbeerde gemeten vermogen mag maar maximaal 50 W verschillen met het ingestelde vermogen, indien het meer is moet de meer-punts-kalibratie gebruikt worden.

Het geabsorbeerde vermogen wordt als volgt bepaald:

Breng een hoeveelheid water, bijvoorbeeld 1000 g, op kamertemperatuur in een beker die niet significant microgolfstralen absorbeert (polyetheen of polypropreen, géén glas).

Meet de temperatuur tot op $\pm 0,1$ °C.

Plaats de beker in de microgolfoven, op een plaats waar de monsters zich ook bevinden.

Laat de microgolfoven op een bepaald specifiek vermogen werken gedurende een bepaalde periode (bijvoorbeeld 2 min).

Verwijder de beker en roer goed.

Meet de temperatuur tot op $\pm 0,1$ °C.

Bepaal het vermogen P, uitgedrukt in Watt, met volgende vergelijking:

$$P = \frac{\Delta T * m * c_p}{t}$$

Waarbij:

ΔT	het verschil in temperatuur is, uitgedrukt in °C, tussen begin- en eindtemperatuur,
m	de massa water uitgedrukt in g,
c_p	de specifieke warmtecapaciteit bij constante druk voor water [= 4,18 J/(g*°C)],
t	de tijd, uitgedrukt in seconden.

A.2 Temperatuurskalibratie

Meet, bij constante kamertemperatuur T_a , de ontsluitingsdruk p, uitgedrukt in kPa, bij verschillende vermogensinstellingen. Gebruik makend van 25,0 ml $\pm$ 0,1 ml ultra puur water gemengd met dezelfde volumes zoutzuur en salpeterzuur gebruikt bij de ontsluiting.

Gebruik alle posities in de oven en gebruik een identiek monster voor alle posities.

Bereken de ontsluitingstemperatuur T_d , uitgedrukt in °C, overeenkomstig met de druk p, uitgedrukt in kPa, van de verdunde aqua regia met behulp van volgende vergelijking:

$$T_d = 38,9 + 3,00 * (\ln p)^2$$

Bepaal voor elke vermogensinstelling het corresponderende microgolfvermogen met behulp van de vergelijking uit paragraaf A.1.

Zet voor de kalibratie de ontsluitingstemperatuur uit in functie van het microgolfvermogen.

De temperatuurskalibratie moet steeds geherevalueerd worden als er een wijziging gebeurt in het microgolfovensysteem. Dit kan zijn, een ander type ontsluitingsrecipiënt, een andere monster/zuur-verhouding of een ander ontsluitingsvolume.

Het bepalen van de relatie tussen de temperatuur en het vermogen voor de monsterontsluiting wordt steeds als volgt opgebouwd:

- Kies de ontsluitingstemperatuur T_d .
- Bereken het benodigde vermogen voor deze temperatuur aan de hand van de hierboven opgestelde temperatuurskalibratie.
- Bereken de vermogensinstelling aan de hand van de vergelijking uit paragraaf A.1.

Opmerkingen:

De procedure is enkel bruikbaar voor temperaturen lager dan 120 °C, wegens de invloed van de uitzetting van de lucht in het ontsluitingsrecipiënt.

Vermogengecontroleerde microgolfenergie doet de ontsluitingstemperatuur stijgen boven kamertemperatuur. Hierdoor is de temperatuurskalibratie enkel geldig voor de kamertemperatuur tijdens de kalibratie. Indien de kamertemperatuur tijdens de ontsluitingen verschilt, zal de actuele temperatuur $T_{a,monster} - T_{a,cal}$ hoger zijn dan berekend.

Analysemethoden voor opgewerkte afvalolie

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure van november 2020.

De product technische kwaliteitscriteria van opgewerkte afvalolie voor gebruik als brandstof en de bijhorende referentiemethoden zijn beschreven in ISO 8217.

Bijkomend dient opgewerkte afvalolie voor gebruik als brandstof getoetst te worden aan de end-of-waste criteria die de milieuhygiënische parameters omvatten. Deze CMA methode geeft een overzicht van de te analyseren parameters en de bijhorende referentiemethoden voor toetsing van deze end-of-waste criteria.

2 MONSTERCONSERVERING EN -VOORBEHANDELING

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B

De monstervoorbehandelingsprocedure van afgewerkte olie is beschreven in CMA/5/B.7.

3 ANALYSEMETHODEN

In tabel 1 is een overzicht gegeven van de parameters opgenomen in de end-of-waste criteria voor opgewerkte afvalolie en de bijhorende referentiemeetmethoden.

Tabel 1: Overzicht analyseparameters en referentiemeetmethoden

Parameter	End-of-waste criteria	Rapportage-grens (mg/kg)	Analyse-methode	Techniek
Chloride	200 mg/kg	50	CMA/2/III/D	Bomverbranding
Zwavel	1%***	100	CMA/2/III/D	Bomverbranding
Sedimentgehalte	0.1%	0.05%	CMA/2/III/A	Extractiemethode met tolueen
Watergehalte	0.5%	0.25%	CMA/2/III/E	Karl Fisher
As	*	1	CMA/2/III/F	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf
			CMA/2/I/B	Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
Cd	*	1	CMA/2/III/F	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf
			CMA/2/I/B	Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
Cr	*	1	CMA/2/III/F	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf
			CMA/2/I/B	Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
Co	*	1	CMA/2/III/F	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf
			CMA/2/I/B	Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
Cu	*	1	CMA/2/III/F	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf
			CMA/2/I/B	Methoden voor de bepaling van elementen

Parameter	End-of-waste criteria	Rapportagegrens (mg/kg)	Analyse-methode	Techniek
Hg	1 mg/kg	0.5	IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
			CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 594	CV-AAS
Mn	*	1	CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
			CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
Ni	*	1	CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
			CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
Pb	*	1	CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
			CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
Sb	-	1	CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
			CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
Sn	*	1	CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
			CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
Tl	-	1	CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
			CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
V	-	1	CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
			CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
Zn****	15 mg/kg	1	CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
			CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
Ca****	30 mg/kg	10	CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
			CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
P****	15 mg/kg	7.5	CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
			IP 592	HNO ₃ digestie met microgolf + ICP-MS
			CMA/2/III/F CMA/2/I/B	HNO ₃ /H ₂ O ₂ digestie met microgolf Methoden voor de bepaling van elementen
PCB (totaal)	5 mg/kg	**	CMA/3/A	GC-ECD en GC-MS

*Σ (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Pb, Ni, Sn) < 25 mg/kg. Voor de berekening van de som van deze elementen wordt het gehalte per element lager dan de rapportagegrens gelijk gesteld aan 0 (lower bound benadering).

**PCB (totaal) wordt standaard gedefinieerd als 5 maal de som van de 6 congenen (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180). De rapportagegrens van PCB (totaal) bedraagt 0.5 mg/kg. De rapportagegrens van de individuele congenen is indicatief en bedraagt 0.1 mg/kg. Voor de

berekening van het totaal PCB gehalte wordt het gehalte per PCB congeneer lager dan de rapportagegrens gelijk gesteld aan 0 (lower bound benadering).

***of lager indien het S-gehalte in de geldende productnormering lager is dan 1%

**** Wanneer de combinatie Ca en Zn of Ca en P de vermelde maximumgehalten overschrijden, wordt de afvalolie niet als opgewerkt beschouwd.

4 REFERENTIES

- ISO 8217:2012 Petroleum products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels
- IP 592 (2011) Determination of lead, nickel, chromium, copper, zinc, arsenic, cadmium, thallium, antimony, cobalt, manganese and vanadium in burner fuels derived from waste mineral oils — Inductively coupled plasma mass spectrometry method
- IP 594 (2011) Determination of mercury in burner fuels derived from waste mineral oils – Combustion, amalgamation, cold vapour atomic absorption spectrometry method

Vocht/droogrest

1 PRINCIPE

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/1 van oktober 2017.

Deze procedure is van toepassing voor alle matrixtypes (met uitzondering van vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2%).

Opmerking 1: Vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2% mogen behandeld worden als afvalwater en de procedure voor de bepaling van droogrest is beschreven in het Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water WAC/III/A/001. De parameter wordt wel in dezelfde eenheid gerapporteerd als deze voor de vaste en pasteuze monsters, rekening houdend met een dichtheid van 1 kg/liter.

Het monster wordt gedroogd tot constant gewicht in een oven bij 105°C.

2 DEFINITIES

- De droge massa van een monster is de massa (g) van het residu dat na drogen bij 105°C achterblijft.
- Het vochtgehalte wordt gedefinieerd als het massa aandeel van water in het monster. Hiertoe wordt na uitvoering van een droogproces het gewichtsverlies bepaald. Het vochtgehalte wordt procentueel weergegeven.
- De droogrest van een monster is het massa-aandeel van de vaste bestanddelen aanwezig in het monster, dat na uitvoeren van het droogproces achterblijft. De droogrest wordt eveneens procentueel uitgedrukt.

3 MONSTERBEHANDELING

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.1.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 geschikt weegrecipiënt
- 4.2 geventileerde droogstoof bij $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$
- 4.3 desiccator
- 4.4 analytische balans (tot op 1 mg)

5 ANALYSEPROCEDURE

Weeg een representatieve hoeveelheid (bij homogene monsters 5 tot 50 g, bij heterogene monsters een grotere hoeveelheid) vers analysemonster af in een getarreed weegrecipiënt, tot op 1 mg nauwkeurig.

Opmerking: De bepaling kan ook uitgevoerd worden op het monster voorgedroogd bij 70°C (zie CMA/5/B.1).

Plaats dit in een geventileerde droogstoof bij 105°C tot het residue droog lijkt, typisch overnacht. Na afkoelen in de dessicator wordt het weegrecipiënt gewogen. Het droogproces wordt herhaald tot een droogrest wordt bekomen met een massa die niet meer verschilt dan 0.5% van de vorige waarde of 2 mg, indien deze groter is. Indien na een 3^{de} droogproces (telkens gedurende 1 uur) nog steeds geen constant gewicht bekomen is (en na een droogproces van minstens 14 uur), wordt het laatst bekomen gewicht in aanmerking genomen (met vermelding ervan op het analyseverslag).

Opmerking: Indien de monsters overnacht (minstens 14 uur) worden gedroogd op 105°C, mag aangenomen worden dat het drogen volledig is. Voor deze monsters is de controle van het drogen tot constant gewicht niet nodig.

6 BEREKENING

6.1 BEREKENING VOOR VERSE MONSTERS

Het vochtgehalte en/of droogrest, uitgedrukt in %, wordt berekend aan de hand van:

$$W_{dr} = \frac{m_c - m_a}{m_b - m_a} \times 100$$

$$W_w = \frac{m_b - m_c}{m_b - m_a} \times 100 \quad \text{of} \quad W_w = 100 - W_{dr}$$

met

w_w	vochtgehalte van het monster, uitgedrukt als massafractie in %
w_{dr}	droogrest van het monster, uitgedrukt als massafractie in %
m_a	massa van een leeg weegrecipiënt, in g
m_b	massa van een leeg weegrecipiënt met vers monster, in g
m_c	massa van een leeg weegrecipiënt met gedroogd monster, in g

6.2 BEREKENING VOOR VOORGEDROOGDE MONSTERS

Het vochtgehalte bepaald op een voorgedroogd monster (70°C) wordt berekend als:

$$W_w = a + \frac{p(100 - a)}{100}$$

w_w	vochtgehalte van het monster, uitgedrukt als massafractie in %
a	% gewichtsverlies bepaald bij de bereiding van het analysemonster (CMA/5/B.1)
p	% resterend vocht in het analysemonster

7 REFERENTIE

- EN 15934:2012 Sludge, treated biowaste, soil and waste – Calculation of dry matter by determination of dry residue or water content
- EN 13040:2007 Soil improvers and growing media – Sample preparation for chemical and physical tests, determination of dry matter content, moisture content and laboratory compacted bulk density

Organische stof en koolstofgehalte

PARAMETER ORGANISCHE STOF

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/3 van **november 2015**.

Deze procedure is van toepassing voor alle matrixtypes met uitzondering van vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2%.

De beschreven methode is toepasbaar op het gedroogd (bij 105°C) en gehomogeniseerd monster. De analyse omvat een asrestbepaling en geeft een schatting van het gehalte niet vluchtige, anorganische bestanddelen aanwezig in het monster. Het verschil tussen de droog- en asrestbepaling geeft een schatting van het gehalte aan organische bestanddelen. Indien bij uitvoering van de asrestbepaling anorganische stoffen worden opgenomen (bv. CO₂, O₂) of afgestaan (bv. H₂O, CO₂, SO₂), kan als alternatieve methode de TOC methode toegepast worden zoals beschreven in CMA/2/II/A.7. Het resultaat wordt uitgedrukt in % op vers analysemateriaal.

Door het gebruik van een vaste omrekeningsfactor wordt uit het gehalte aan organische stof het koolstofgehalte berekend.

2 PRINCIPE

De as- (of gloei-) rest is het massa-aandeel van vaste bestanddelen die achterblijven na uitvoeren van het verassingsproces op het gedroogd monster.

Het gloeiverlies wordt gedefinieerd als het massa-aandeel van de als gas ontwijkende stoffen bij het verassen van het gedroogd monster.

De asrest of organische stof bepaling wordt uitgevoerd op het gedroogd monster (zie vochtbepaling, CMA/2/IV/1) en wordt procentueel weergegeven.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- Indien het monster een hoog gehalte calciumhydroxide bevat, kan bij het verassen, door CO₂ opname, calciumcarbonaat worden gevormd. Dit geeft aanleiding tot te hoge waarden voor de asrest bepaling.
- Voor monsters met hoog gehalte aan organische materiaal wordt een opwarmingsprogramma voorgeschreven (opwarming naar 250°C – 5°C/min, 60 min bij 250°C, opwarming naar 550°C – 5°C/min, minimal 120 minuten bij 550°C). De opwarmingsprocedure is bedoeld om explosies te vermijden.

4 MONSTERBEHANDELING

- De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.1.
- Om verandering van de droge massa (bv. door opname van water) te vermijden, wordt de organische stof bepaling aansluitend op de droogrest of vochtbepaling uitgevoerd.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 5.1 kroezen; ~~voor de kroezen de eerste maal in gebruik worden genomen, moeten deze bij 550°C worden gegloeid.~~
- 5.2 moffeloven instelbaar op (550 ± 25°C)
- 5.3 desiccator met droogmiddel bv. silicagel
- 5.4 analytische balans (tot op 0,1 mg)

6 ANALYSEPROCEDURE

~~Vóór aanvang van de analyse wordt de kroes gegloeid op 800°C gedurende ca. 30 minuten. Na afkoelen in de oven wordt de kroes in een desiccator geplaatst om verder af te koelen tot kamertemperatuur.~~

Onmiddellijk vóór de ingebruikname wordt de kroes afgewogen. Het gedroogd monster, bekomen na uitvoering van de droogrest bepaling, of een representatief deel ervan, in de kroes brengen en afwegen. Het kroesje met de droge massa wordt in een nog koude moffeloven geplaatst en langzaam tot gloeien verwarmd om verliezen door ontbranden of explosie te vermijden. Aansluitend het monster gedurende minstens 4 uur bij 550°C ± 25°C verassen. De nog warme kroesjes worden in een desiccator geplaatst voor afkoeling tot kamertemperatuur. Na het verwijderen van het monster uit de desiccator dient de weging zo snel mogelijk uitgevoerd te worden. Het verschil tussen de twee wegingen is de organische stof.

7 BEREKENINGEN

Bereken het percentage organische stof in het vers analysemateriaal uit de volgende formule:

$$\text{Organische stof (in \%)} = \frac{m_b - m_c}{m_b - m_a} \times \frac{100 - W_w}{100} \times 100$$

met

- m_a massa van de lege kroes, in g
- m_b massa van de kroes met de droogrest, in g
- m_c massa van de kroes met de gloeirest (na verassen van het gedroogd monster), in g
- w_w vochtgehalte van het monster (zie CMA/2/IV/1), uitgedrukt als massafractie in %

PARAMETER KOOLSTOF

8 BEREKENING VAN HET KOOLSTOFGEHALTE

Het percentage koolstof in het vers materiaal wordt berekend uit de organische stof met volgende formule:

$$\% C = \frac{\% \text{ organische stof}}{1.8}$$

9 REFERENTIE

- NBN EN 15935:2012 Sludge, treated biowaste, soil and waste - Determination of loss on ignition.

Totale stikstof

1 PRINCIPE

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/4 van **november 2017**.

Deze procedure is van toepassing voor alle matrixtypes met uitzondering van vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2%.

Opmerking: Vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2% worden behandeld als afvalwater en met een droge stof gehalte tussen 2 en 3% mogen worden behandeld als afvalwater. **Op vraag van de klant kan een bijkomende analyse worden aangevraagd waarbij monsters met een droge stof gehalte tot maximaal 8%, mogen worden verdund en worden geanalyseerd als afvalwater.** De methoden voor de bepaling van totaal N zijn beschreven in het Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water WAC/III/D. De parameter wordt wel in dezelfde eenheid gerapporteerd als deze voor de vaste en pasteuze monsters, rekening houdend met een dichtheid van 1 kg/liter.

De bepaling van het gehalte aan totale N in materialen die als meststof/bodemverbeterend middel worden aangewend, kan uitgevoerd worden volgens volgende methoden:

- EN 13654-2: 2001 Soil improvers and growing media – Determination of nitrogen – Part 2: Dumas methode
- EN 16168:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Determination of total nitrogen using dry combustion method
- EN 13654-1:2001 Soil improvers and growing media – Determination of nitrogen – Part 1: Modified Kjeldahl method
- Som van Kjeldahl-N, nitraat en nitriet stikstof

De Kjeldahl-N methode is beschreven in:

- EN 16169:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Determination of Kjeldahl nitrogen.
- EN 13342:2000 Characterization of sludges - Determination of Kjeldahl nitrogen (CMA/2/II/A.16)

Het gehalte aan nitraat- en nitriet stikstof wordt bepaald op het waterige extract. Als analysetechniek kunnen volgende methoden worden toegepast:

- nitraat en nitriet met ionenchromatografie beschreven in CMA/2/I/C.3
- spectrofotometrische bepaling van nitraat en nitriet met een doorstroomanalysesysteem beschreven in CMA/2/I/C.6.
- spectrofotometrische bepaling van nitraat en nitriet met een discrete analyser beschreven in CMA/2/I/C.8.

2 MONSTERBEHANDELING

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.1.

3 RAPPORTERING

Het totaal N resultaat voor de vaste, pasteuze en vloeibare monsters wordt uitgedrukt in gewicht% N vers materiaal en in kg/1000 kg vers materiaal. Het resultaat wordt in beide eenheden vermeld op het analyseverslag.

4 REFERENTIES

- EN 13654-2:2001 Soil improvers and growing media – Determination of nitrogen – Part 2: Dumas methode.
- EN 16168:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Determination of total nitrogen using dry combustion method.
- EN 13654-1:2001 Soil improvers and growing media – Determination of nitrogen – Part 1: Modified Kjeldahl method .
- EN 16169:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Determination of Kjeldahl nitrogen.
- EN 13342:2000 Characterization of sludges - Determination of Kjeldahl nitrogen.
- ISO 13878:1998 Soil quality – Determination of total nitrogen content by dry combustion (elemental analysis).

Bereiding van extracten en analyseoplossingen

1 PRINCIPE

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/6 van oktober 2018.

Opmerking: Vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2% worden behandeld als afvalwater. De relevante parameters worden rechtstreeks in de analyseoplossing bepaald (zie CMA/5/B.1).

De bereiding van de extractieoplossing voor de pH bepaling maakt deel uit van de analyseprocedure van pH en staat beschreven in CMA/2/IV/13.

Alle matrixtypes:

Vers analysemonster wordt bij kamertemperatuur geëxtraheerd met water (§5.1). Het waterig extract dient voor de bepaling van elektrische geleidbaarheid (CMA/2/IV/13).

Vaste en pasteuze monsters, inclusief compost:

Vers analysemonster wordt bij kamertemperatuur geëxtraheerd met water (§5.1). Het waterig extract dient voor de bepaling van nitraat (CMA/2/IV/7).

Opmerking: De geleidbaarheid kan eveneens bepaald worden op dit extract.

Vaste en pasteuze monsters, inclusief compost:

Analysemonster, gedroogd met wijnsteenzuur (CMA/5/B.1), wordt bij kamertemperatuur geëxtraheerd met 1M KCl (§5.7). Het KCl extract dient voor de bepaling van ammoniumstikstof (CMA/2/IV/7).

Vloeibare en waterige pasteuze monsters:

Vers analysemonster wordt bij kamertemperatuur geëxtraheerd met water (§5.8). Het waterig extract dient voor de bepaling van nitraat- en ammoniumstikstof (CMA/2/IV/7).

Voor de bepaling van **elementen in vaste, pasteuze en vloeibare monsters** met een droge stof gehalte > 2%, zijn verschillende destructieprocedures opgenomen. Alle destructies worden uitgevoerd op gedroogd en gemalen analysemonster (CMA/5/B.1):

- §5.3: verassing bij 550°C en de as opgelost met verdund salpeterzuur. Deze analyseoplossing dient voor de bepaling van fosfor, kalium, calcium en magnesium.
- ~~§5.5 en §0: destructie onder reflux gedestilleerd met verwarmbare destructieblok~~ met een mengsel van salpeterzuur en waterstofchloride. Deze analyseoplossing dient voor de bepaling van de zware metalen arseen, cadmium, koper, lood, nikkel, zink en chroom en voor de totaalgehalten aan fosfor, kalium, calcium en magnesium.

De analysemethoden voor de bepaling van elementen in de destructieoplossingen zijn beschreven in CMA/2/IV/19; voor de bepaling van Hg wordt verwezen naar CMA/2/IV/20.

2 MONSTERBEHANDELING

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.1.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 erlenmeyers van 500 ml, glas, met brede hals
- 3.2 kroezen, bij voorkeur met platte bodem en typisch 50 tot 70 mm in diameter, geschikt voor een verassing bij 550°C
- 3.3 moffeloven met regelbare temperatuur bij $550 \pm 25^\circ\text{C}$
- 3.4 glazen bekervan 100 ml, hittebestendig
- 3.5 verwarmplaat met regelbare temperatuur bij $90 \pm 10^\circ\text{C}$
- 3.6 erlenmeyers van 100 ml met slijpstuk, pyrex
- 3.7 zuurbestendige destructieblok programmeerbaar tot minimaal 105°C
- 3.8 wegwerpbaar destructiebuizen
- 3.9 asvrije papieren ploofilter
- 3.10 snelle papier ploofilter
- 3.11 schudtoestel
- 3.12 horlogeglas
- 3.13 maatkolf van 100 en 50 ml
- 3.14 ~~refluxkoeler~~
- 3.15 ~~reactiekolf van minimaal 250 ml~~

4 REAGENTIA

- 4.1 geconcentreerd salpeterzuur, 65 % d. 1,40
- 4.2 geconcentreerd waterstofchloride, 37 % d. 1,18
- 4.3 1M KCl
- 4.4 verdund salpeterzuur ong. 7 M; 1 l geconcentreerd salpeterzuur (3.3) mengen met 1 l water en afkoelen.

5 ANALYSEPROCEDURE

Bepaal de volumedichtheid van het analysemonster conform de compendiummethode CMA/2/IV/24.

5.1 BEREIDING VAN HET WATERIG EXTRACT

Weeg een gewichtsequivalent af van 50 ml vers analysemateriaal (V_{monster}) in een erlenmeyer van 500 ml, berekend op basis van de volumedichtheidsbepaling (CMA/2/IV/24). Voeg 250 ml water (V_{ext}) toe en extraheer gedurende 1 uur gebruik makend van een schudtoestel.

Filtreren door een ploofilter. De eerste portie van het filtraat weggooien. Bij een te langzaam verloop van de filtratie kan een alternatieve scheidingsmethode (vacuumfiltratie, centrifugatie, decantatie, ...) gebruikt worden.

Indien meer dan 20 % van het materiaal (gewichtspersent in de droge stof, volgens methode CMA/2/IV/21) groter is dan 20 mm, worden de hoeveelheden met een factor 5 verhoogd en worden aangepaste recipiënten gebruikt.

Het extract kan in een plastic fles in de koelkast bewaard worden. Het is echter wenselijk onverwijld met de bepalingen verder te gaan.

5.2 BEREIDING VAN HET AMMONIUMACETAAT-EXTRACT

Deze procedure vervalt.

5.3 BEREIDING VAN DE ANALYSEOPLOSSING VOOR DE BEPALING VAN FOSFOR, KALIUM, CALCIUM EN MAGNESIUM

Weeg 2 g gedroogd en gemalen analysemateriaal, bereid volgens methode CMA/5/B.1, af tot op 1 mg in een kroes en plaats deze in een moffeloven. Verhoog de temperatuur tot $550 \pm 25^\circ\text{C}$ en houd deze temperatuur aan gedurende minimaal 4 uur. Beperk de hoeveelheid monster tot maximaal 5 mm in de kroes.

Indien de testportie een hoog gehalte aan organisch materiaal bevat, kunnen er verliezen optreden omwille van een te snelle ontbranding of verbranding van het monster. In dit geval wordt het monster traag opgewarmd tot de ontbranding. Een stapsgewijze opwarming kan toegepast worden: plaats de kroes in een koude moffeloven, verwarm traag tot 250°C over een periode van 50 minuten. Daarna wordt de temperatuur traag verhoogd tot 550°C en gedurende minimaal 4 uur bij deze temperatuur gehouden. (Methode analoog BAM/deel 3/04 en BAM/deel 4/04).

Na afkoelen de as met 20 ml verdund salpeterzuur overbrengen in een beker van 100 ml en naspoelen met wat water. Het kroesje naspoelen met 10 ml verdund salpeterzuur en vervolgens met water. Alles overbrengen in de beker van 100 ml. Water toevoegen tot maximaal 50 ml. De beker afdekken met een horlogeglas en gedurende 1 uur digeren op een verwarmplaat bij $90 \pm 10^\circ\text{C}$. Na afkoelen filtreren door een ploofilter in een maatkolf van 100 ml. Horlogeglas en beker spoelen met water. Het residu op de filter meermaals naspoelen met water. Aanlengen tot de maatstreep en schudden. De analyseoplossing dient kleurloos te zijn, zo niet moet gedurende langere tijd verast worden. Een blanco-oplossing bereiden op identieke wijze, doch zonder staal af te wegen.

5.4 BEREIDING VAN DE ANALYSEOPLOSSING VOOR DE BEPALING VAN KWIK

Deze procedure vervalt.

5.5 BEREIDING VAN DE ANALYSEOPLOSSING VOOR DE BEPALING VAN ELEMENTEN (INCL. Hg)

Deze procedure vervalt.

5.6 BEREIDING VAN DE ANALYSEOPLOSSING VOOR DE BEPALING VAN ELEMENTEN (INCL. Hg) MET DESTRUCTIEBLOK

De destructie kan ook uitgevoerd worden in een verwarmbare destructieblok met destructiebuizen voorzien van een compacte condensor.

Opmerking: Als alternatief kan voor de condensor een horlogeglas of een afsluitdop (vastdraaien en ½ slag terug losdraaien) worden gebruikt.

- Weeg ongeveer 1 g gedroogd en gemalen analysemateriaal, bereid volgens methode CMA/5/B.1, tot op 1 mg nauwkeurig in een destructiebuis.
- Voeg stapsgewijs 4 ml geconcentreerd HNO_3 en 12 ml geconcentreerd HCl toe.
- Plaats de condensor op de destructiebuizen.
- Laat de destructiebuizen op kamertemperatuur staan om een trage reactie van het organisch materiaal mogelijk te maken.

- e. Plaats de destructiebuizen in de destructieblok.
- f. Voer het destructieprogramma uit met stapsgewijze opwarming, bv.:
 - opwarmen in 20 minuten naar 45°C, 5 minuten bij 45°C;
 - opwarmen in 10 minuten naar 65°C, 10 minuten bij 65°C;
 - opwarmen naar 105°C, 120 minuten bij 105°C.
- ~~Filtreer het monster na destructie.~~
- g. Aanlengen met ultra puur water tot 50 ml.
- h. Indien de digestie oplossing deeltjes bevat, mag het monster gecentrifugeerd of gefiltreerd worden.

5.7 BEREIDING VAN HET 1M KCL EXTRACT

Weeg 5 g monster (m), gedroogd na toevoeging van wijnsteenzuur (CMA/5/B.1) af in een recipiënt, op 1 mg nauwkeurig. Voeg 50 ml 1M KCl (V_{ext}) toe en extraheer gedurende 30 min. gebruik makend van een schudtoestel. Het extract wordt gecentrifugeerd of gefiltreerd. Spoel de filter voor met monsteroplossing en verwerp het eerste deel van het filtraat. Vang het overige filtraat op in een droog recipiënt.

5.8 BEREIDING VAN WATERIG EXTRACT VAN VLOEIBARE EN WATERIGE PASTEUZE MONSTERS

Weeg een bepaalde hoeveelheid monster (± 5 g) (m), gehomogeniseerd volgens CMA/5/B.1, af tot op 1 mg nauwkeurig. Een representatief deelmonster kan worden genomen aan de hand van een pipet met brede uitstroomopening of met een maatschepje. Dit deelmonster wordt verdund met water in een verhouding van 1/100 (m/v) in een maatkolf. Goed schudden. Het volume van de maatkolf is V_{ext} . De oplossing wordt gecentrifugeerd of gefiltreerd. Spoel de filter voor met monsteroplossing en verwerp het eerste deel van het filtraat. Vang het overige filtraat op in een droog recipiënt.

6 REFERENTIE

- NBN EN 13652:2001 Soil improvers and growing media – Extraction of water soluble nutrients and elements.
- NBN EN 13650:2001 Soil improvers and growing media – Digestion of aqua regia soluble elements.
- NBN EN 16174:2012 Sludge, treated biowaste and soil - Digestion of aqua regia soluble fractions of elements
- NBN EN 15935:2012 Sludge, treated biowaste, soil and waste – Determination of loss of ignition.
- BAM/deel 3/05 Vloeibare dierlijke mest - Ammoniumstikstof
- BAM/deel 4/05 Vaste dierlijke mest – Ammoniumstikstof

Ammonium- en nitraatstikstof

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/7 van oktober 2018.

1 TOEPASSINGSGEBIED

Het gehalte aan ammonium- en nitraatstikstof wordt bepaald in diverse extracten (CMA/2/IV/6) en/of destructieoplossingen (CMA/2/IV/4).

Opmerking: Vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2% worden behandeld als afvalwater. De methoden voor de bepaling van ammonium- N en nitraat-N zijn beschreven in het Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water WAC/III/E en WAC/III/C, respectievelijk.

De volgende analysemethoden kunnen gebruikt worden voor de bepaling van ammonium en nitraat in extracten en destructieoplossingen:

Ammonium	<ul style="list-style-type: none"> • ISO 7150-1:1984 Water quality – Determination of ammonium – Part 1: Manual spectrometric method (CMA/2/I/E.1) • ISO 11732:2005 Water quality – Determination of ammonium nitrogen – Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection (CMA/2/I/E.2) • ISO 5664: 1984 Water quality – Determination of ammonium- Distillation and titration method (CMA/2/I/E.3) • ISO 14911:1998 Water quality – Determination of dissolved Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography – Method for water and waste water (CMA/2/I/E.4) • ISO/DIS 15923-1:2011 Water quality – Determinations of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection – Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfaat (CMA/2/I/C.8)
Nitraat	<ul style="list-style-type: none"> • ISO 10304-1:2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (CMA/2/I/C.3) • ISO 13395:1996 Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analyses (CFA en FIA) and spectrometric detection (CMA/2/I/C.6) • ISO 7890-3: 1988 Water quality – Determination of nitrate – Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid • ISO/DIS 15923-1:2011 Water quality – Determinations of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection – Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfaat (CMA/2/I/C.8)

Opmerking: Het gehalte aan nitraat mag als het gehalte aan totaal geoxideerde stikstof (TON) beschouwd worden.

2 BEREKENINGEN

2.1 NITRAAT IN WATERIG EXTRACT VAN VASTE EN PASTEUZE MONSTERS (INCLUSIEF COMPOST)

Het resultaat wordt uitgedrukt als stikstofconcentratie C_N (mg/l) in vers materiaal met de volgende formule.

$$C_N = \frac{C_i \times V_{ext}}{V_{monster}}$$

met

- C_N concentratie nitraat-N in vers materiaal, uitgedrukt als mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$
- C_i concentratie nitraat-N in het extract **na blanco correctie**, in mg N/l
- $V_{monster}$ volume geëxtraheerd monster, in ml (i.e. 50 ml, zie CMA/2/IV/6 punt 5.1)
- V_{ext} volume extractiemiddel, in ml (i.e. 250 ml, zie CMA/2/IV/6 punt 5.1)

2.2 AMMONIUM-IN 1M KCL EXTRACT VAN VASTE EN PASTEUZE MONSTERS (INCLUSIEF COMPOST)

Het resultaat wordt uitgedrukt als stikstofconcentratie C_N (mg/l) in vers materiaal met de volgende formule.

$$C_N = \frac{C_i \times V_{ext}}{m} \times VD_{VM} \times D$$

met:

- C_N concentratie ammonium-N in vers materiaal, uitgedrukt als mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$
- C_i concentratie ammonium-N in het extract **na blanco correctie**, in mg N/l
- m massa geëxtraheerd monster, in g (i.e. 5 g, zie CMA/2/IV/6 punt 5.7)
- V_{ext} volume extractiemiddel, in ml (i.e. 50 ml, zie CMA/2/IV/6 punt 5.7)
- VD_{VM} volumedichtheid op basis van vers materiaal, in kg/l (CMA/2/IV/24)
- D droogfactor bepaald volgens CMA/5/B.1

2.3 AMMONIUM EN NITRAAT IN WATERIG EXTRACT VAN VLOEIBARE EN WATERIGE PASTEUZE MONSTERS

Het resultaat wordt uitgedrukt als stikstofconcentratie C_N (mg/l) in vers materiaal met de volgende formule.

$$C_N = \frac{C_i \times V_{ext}}{m} \times VD_{VM}$$

met:

- C_N concentratie ammonium-N of nitraat-N in in vers materiaal, uitgedrukt als mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ of mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$
- C_i concentratie ammonium-N of nitraat-N in het extract, in mg N/l
- m massa geëxtraheerd monster, in g (zie CMA/2/IV/6 punt 5.8)
- V_{ext} volume extractiemiddel, in ml (zie CMA/2/IV/6 punt 5.8)
- VD_{VM} gravimetrische volumedichtheid op basis van vers materiaal, in kg/l (CMA/2/IV/24)

3 NITRAATSTIKSTOF/AMMONIUMSTIKSTOF VERHOUDING

De verhouding wordt berekend door het gehalte aan nitraatstikstof te delen door het gehalte aan ammoniumstikstof.

Kiemkrachtige zaden

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/10 van **november 2019**.

Deze procedure is van toepassing voor alle matrixtypes met uitzondering van vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2%.

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.1.

2 VASTE EN PASTEUZE (STEEKVASTE) MONSTERS

500 ml vers analysemateriaal wordt gemengd met 2000 ml turf, vochtig gemaakt en als een laag van 2 tot 3 cm in een platte schaal gebracht. Deze schaal wordt in een ruimte geplaatst waar de relatieve vochtigheid nagenoeg 100% bedraagt, **bij een belichtingssterkte van minstens 2000 Lux gedurende 12 tot 16 uur per dag en bij een temperatuur van 18 - 30°C zonder blootstelling aan direct zonlicht.**

Gedurende 14 dagen wordt de opkomst van eventuele kiemkrachtige zaden gecontroleerd. Als controle wordt steeds turf in deze test meegenomen.

3 PASTEUZE (NIET-STEEKVASTE) EN VLOEIBARE MONSTERS

Ten behoeve van het onderzoek op kiemkrachtige zaden wordt gebruik gemaakt van plastic bakken van ongeveer 20 op 50 cm (liefst voorzien van een passend deksel).

Op de bodem van de bak wordt een papier gespreid om een te snelle afvoer van het water te voorkomen.

Hierboven wordt een laag van ongeveer 5 cm grof zand gespreid.

Op de zandlaag wordt vervolgens 500 ml te onderzoeken vers analysemateriaal aangebracht.

De schaal wordt in een ruimte geplaatst **bij een belichtingssterkte van minstens 2000 Lux gedurende 12 tot 16 uur per dag en bij een temperatuur van 18 - 30°C zonder blootstelling aan direct zonlicht.** Gedurende de proef kan extra bevochtiging nodig zijn.

Gedurende 14 dagen wordt de opkomst van eventuele kiemkrachtige zaden gecontroleerd.

Bij elke monsterreeks wordt een blanco bepaling uitgevoerd waarbij geen monster wordt gespreid op het zand.

4 REFERENTIES

- Praktijkonderzoek naar de landbouwkundige meerwaarde van vergiste mest boven onvergiste mest, M. Melai, T. Verstraten en P. van de Weijer, 's-Hertogenbosch, april 2004 (www.novem.nl).

Gehalte aan steentjes en onzuiverheden

1 PRINCIPE

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/11 van december 2018.

Deze procedure is van toepassing voor alle matrixtypes met uitzondering van vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2%.

Het verse monster wordt luchtdroog gemaakt en manueel gezeefd op een zeef van 5 mm en 2 mm. In de zeefrest van 5 mm worden alle steentjes met een pincet eruit geselecteerd, gereinigd en gewogen. In de resterende zeefrest van 5 mm en deze van 2 mm worden de 3 deelfracties van de onzuiverheden (glas, metaal en kunststof) met een pincet eruit geselecteerd, gereinigd en gewogen. Het gehalte aan steentjes groter dan 5 mm en het gehalte aan onzuiverheden groter dan 2 mm worden gerapporteerd.

Opmerking: Het toepassen van een natte wassing kan bij sommige matrixtypes (oa. donkergekleurde digestaten) resulteren in een betere waarneming van steentjes en verontreinigingen.

2 MONSTERBEHANDELING

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.1.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 droogstoof, geventileerd, met bijpassende ovenschalen, afgesteld op $70 \pm 5^\circ\text{C}$.
- 3.2 op mekaar passende zeven, diameter ongeveer 20 cm, met opstaande rand van ongeveer 5 cm en ronde openingen van respectievelijk 5 mm en 2 mm
- 3.3 pincet

4 ANALYSEPROCEDURE

1000 g vers analysemateriaal tot op 0,1 g afwegen. Dit materiaal wordt overgebracht in een oven-schaal, uitgespreid in een dunne laag, en gedurende 24 uur in de droogstoof geplaatst bij $70 \pm 5^\circ\text{C}$.

Opmerking: Bij toepassing van de natte wassing is droging van het monster geen vereiste.

Het luchtdroog staal op een zeef van 5 mm overbrengen, die bovenop een zeef van 2 mm geplaatst is. Het materiaal met de hand bewerken (dragen van handschoenen aanbevolen) teneinde de aan elkaar klevende deeltjes los te maken. Na het zeven, de fijnste fractie die door de zeef van 2 mm gegaan is, weggooien.

Opmerking: Bij toepassing van de natte wassing wordt de uitgesorteerde zeefrest van 5 mm en 2 mm gedroogd voorafgaand aan de weging.

De zeefrest van 5 mm uitspreiden op een papier. Met een pincet de steentjes groter dan 5 mm uithalen, reinigen van de eraan klevende organische deeltjes, wegen (W_1) en weggooien.

De zeefrest van 2 mm bijvoegen bij de uitgespreide zeefrest van 5 mm. Met een magneet de metalen deeltjes afzonderen uit het uitgespreide materiaal, reinigen, wegen (W_2) en weggooien. Vervolgens met een pincet de resterende onzuiverheden aan glas en kunststof met een pincet uithalen, reinigen van de eraan klevende organische deeltjes, wegen (W_3 en W_4 , respectievelijk) en weggooien. **Andere onzuiverheden worden er uit gehaald en gewogen (W_5).**

Tabel 1 Niet-limitatieve lijst van indeling materialen

Materiaal	Beschrijving	Gewicht
Steen (> 5 mm)	Natuurlijke stenen (Stuk) baksteen Geëxpandeerde kleikorrels	W_1
Metaal (> 2 mm)	Alu folie Koper Paperclips	W_2
Glas (> 2 mm)	Bij twijfel tegen glas tikken	W_3
Kunststof (> 2 mm)	Plastics Touw Piepschuim Bio-afbreekbare plastics	W_4
Overige onzuiverheden (> 2 mm)	(Afval)hout Peuken Schelpen Stuk tetra	W_5
Geen onzuiverheid = niet bodemvreemd	Takjes Plantaardige vezels Pluim Kersenpit	

5 BEREKENING

Het gehalte aan steentjes, groter dan 5 mm, en uitgedrukt in gewichtsprocent op vers gewicht, wordt berekend volgens de formule:

$$\text{Gehalte aan steentjes, groter dan 5 mm (gew\% op vers gewicht)} = \frac{W_1}{1000} \times 100$$

Waarbij:

W_1 : gewicht (g) van de steentjes, groter dan 5 mm

Het gehalte aan onzuiverheden van de diverse fracties, groter dan 2 mm, en uitgedrukt in gewichtsprocent op vers en droog gewicht, wordt berekend volgens de formules:

$$\begin{aligned} \text{Gehalte aan onzuiverheden van fractie (i) groter dan 2 mm (gew\% op vers gewicht)} \\ = \frac{W_i}{1000} \times 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Gehalte aan onzuiverheden van fractie (i) groter dan 2 mm (gew\% op droog gewicht)} \\ = \frac{W_i}{1000 \times (DS/100)} \times 100 \end{aligned}$$

Waarbij:

W_i : gewicht (g) van de onzuiverheden van fractie i
 DS : droge stof in gew%

De te rapporteren fracties zijn:

W_2 : gewicht (g) van de metaaldeeltjes, groter dan 2 mm
 W_3 : gewicht (g) van de glazen deeltjes, groter dan 2 mm
 W_4 : gewicht (g) van de kunststofdeeltjes, groter dan 2 mm
 W_5 : gewicht (g) van de overige onzuiverheden, groter dan 2 mm
 W_{tot} : gewicht (g) van alle onzuiverheden, groter dan 2 mm

6 REFERENTIE

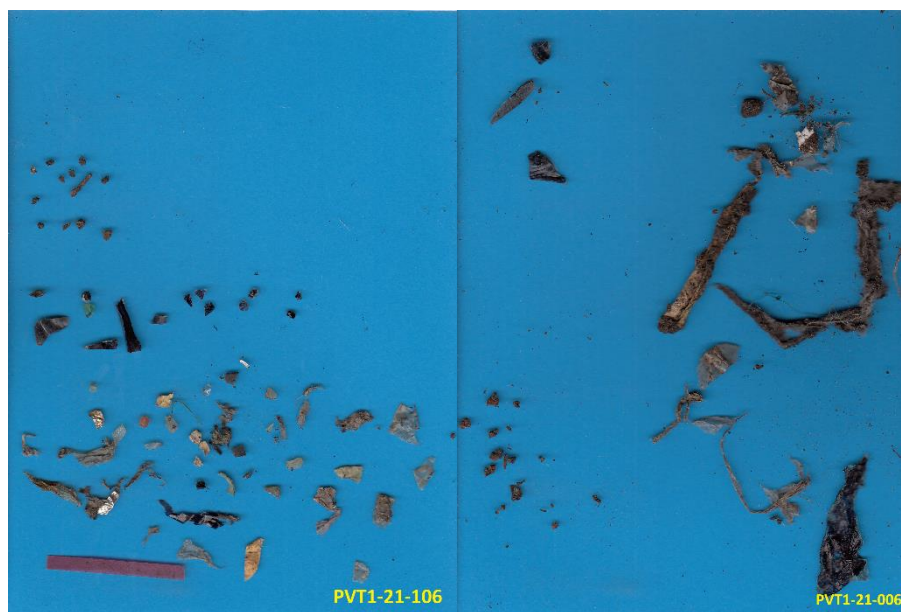
- CEN/TS 16202:2013 Sludge, treated biowaste and soil - Determination of impurities and stones

BIJLAGE A BEELDANALYSE VOOR HET SCHATTEN VAN HET OPPERVLAK VAN ONZUIVERHEDEN > 2 MM

Beeldanalyse is een alternatieve methode waarbij de onzuiverheden zo vlak mogelijk worden uitgespreid op een contrasterend oppervlak zoals een blad helderblauw papier van bekende afmetingen (bijv. 15 x 20 cm).

De verontreinigingen worden op dusdanige wijze geplaatst dat het grootste oppervlakte zichtbaar is, zonder opgevouwen of gekrulde onzuiverheden open te vouwen. Transparante onzuiverheden worden voor het digitaliseren met alcoholstift of na het digitaliseren digitaal ingekleurd zodat deze onderscheiden worden van de achtergrond.

Van de gerangschikte onzuiverheden wordt een afbeelding gemaakt met een digitale camera of flatbed of overhead scanapparaat (> 0,9 MB per afbeelding) waarbij meer dan 75% van het beeldgebied gevuld is met een contrasterend blad met bekende afmetingen. Indien nodig kan een transparante folie of plaat gebruikt worden om de onzuiverheden op hun plaats te houden.



Figuur 1 Voorbeeld van onzuiverheden > 2 mm op contrasterend oppervlak

De foto wordt bewerkt met software voor beeldanalyse. Eerst worden de delen rond het blad met de contrasterende kleur weggewerkt. Uit het resulterende gebied met bekende afmetingen wordt het deel met de contrasterende kleur van de plaat vervolgens geschat als percentage van het totale gebied. Het oppervlak van de onzuiverheid wordt vervolgens berekend als volgt:

$$\text{Onzuiverheden op plaat (\%)} = \frac{PixA - PixC}{PixA} \times 100$$

Waarbij

PixC = pixels of oppervlakte contrastkleur

PixA = pixels of oppervlakte achtergrondpapier met gekende oppervlakte

$$\text{Aantal onzuiverheden (cm}^2\text{)} = \% \text{ onzuiverheden op plaat} \times \text{oppervlakte plaat}$$

Waarbij

Aantal onzuiverheden in cm²

Oppervlakte plaat in cm²

$$\text{Oppervlakte onzuiverheden} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{l}} \right) = \frac{\text{aantal cm}^2 \text{ onzuiverheden}}{\text{gewicht staal}} \times \text{dichtheid} \times 100$$

Waarbij

Oppervlakte onzuiverheden in cm²/l

Gewicht staal in kg vers materiaal

Dichtheid in kg/l

De oppervlakte onzuiverheden wordt gerapporteerd in cm²/l vers materiaal voor de som van de onzuiverheden. De methode kan, indien nodig, uitgevoerd worden ter bepaling van de oppervlakte van de verschillende fracties.

De afbeelding wordt mee gerapporteerd om een beeld te geven van de aanwezige verontreinigingen.

Zuurtegraad en elektrische geleidbaarheid

1 PARAMETER ZUURTEGRAAD

1.1 PRINCIPE

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/13 van november 2017.

Deze procedure is van toepassing voor alle matrixtypes met uitzondering van vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2%.

Opmerking: Vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2% worden behandeld als afvalwater ~~en met een droge stof gehalte tussen 2 en 3% mogen worden behandeld als afvalwater~~. De procedure voor de bepaling van pH is beschreven in het Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water WAC/III/A/005.

Deze methode beschrijft een procedure voor de bepaling van de pH in een 1:5 (volume fractie) suspensie van het monster in H₂O.

1.2 MONSTERBEHANDELING

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.1.

1.3 ANALYSEPROCEDURE

Bepaal de volumedichtheid van het analysemonster conform de compendiummethode CMA/2/IV/24.

Weeg een gewichtsequivalent af van minimum 20 ml vers analysemateriaal in een geschikt recipiënt, berekend op basis van de volumedichtheidsbepaling (CMA/2/IV/24). Voeg ultra puur H₂O toe in een hoeveelheid die 5 keer het volume is van de testportie. Schud de suspensie gedurende 60 min ± 10 min gebruik makend van een schudtoestel. Laat de suspensie stabiliseren gedurende 1 tot 3 uur. Meet de pH in de bovenstaande suspensie.

Opmerking: De extractie voor de bepaling van pH en geleidbaarheid kan gecombineerd worden. Minstens 50 ml monster wordt geëxtraheerd met 250 ml H₂O. Na 60 minuten mechanisch schudden dient een testportie genomen te worden voor de bepaling van de geleidbaarheid na filtratie. De bepaling van pH wordt uitgevoerd in de resterende bovenstaande suspensie.

Voor de kalibratie en de meting van de pH wordt gerefereerd naar CMA/2/I/A.1.

1.4 RAPPORTERING

De resultaten van de pH bepaling worden gerapporteerd met 1 decimaal en vermelding 1:5 volume-extract.

2 PARAMETER ELEKTRISCHE GELEIDBAARHEID ($\mu\text{S}/\text{CM}$)

2.1 PRINCIPE

Deze procedure is van toepassing voor alle matrixtypes met uitzondering van vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2%.

Opmerking: Vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2% worden behandeld als afvalwater ~~en met een droge stof gehalte tussen 2 en 3% mogen worden behandeld als afvalwater~~. De procedure voor de bepaling van de elektrische geleidbaarheid is beschreven in het Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water WAC/III/A/004.

2.2 MONSTERBEHANDELING

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.1.

2.3 ANALYSEPROCEDURE

De elektrische geleidbaarheid wordt gemeten in het extract verkregen zoals beschreven in methode CMA/2/IV/6 (punt 5.1) (extractieverhouding 1:5 V:V) en uitgedrukt in $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Opmerking: De extractie voor de bepaling van pH en geleidbaarheid kan gecombineerd worden. Minstens 50 ml monster wordt geëxtraheerd met 250 ml H_2O . Na 60 minuten mechanisch schudden dient een testportie genomen te worden voor de bepaling van de geleidbaarheid na filtratie. De bepaling van pH wordt uitgevoerd in de resterende bovenstaande suspensie.

Voor de meting van de elektrische geleidbaarheid wordt verwezen naar CMA/2/I/A.2.

2.4 RAPPORTERING

De resultaten van de elektrische geleidbaarheid bij 25°C, uitgedrukt in $\mu\text{S}/\text{cm}$, worden gerapporteerd met de vermelding van deze temperatuur en 1:5 volume-extract.

3 REFERENTIES

- NBN EN 13038:2011 Soil improvers and growing media – Determination of electrical conductivity.
- NBN EN 13037:2011 Soil improvers and growing media – Determination of pH.
- NBN EN 15933:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Determination of pH.

Elementen

1 PRINCIPE

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/19 van oktober 2020.

Deze procedure is van toepassing voor alle matrixtypes.

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.1.

Deze methode beschrijft een procedure voor de bepaling van elementen zoals As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Ni, P, S, Pb, Sb, Se en Zn in materialen die als meststof/bodemverbeterend middel worden aangewend.

Voor de bepaling van elementen in vaste, pasteuze en vloeibare monsters met een droge stof gehalte > 2% worden de monsters ontsloten zoals beschreven in CMA/2/IV/6 punt 5.3 (voor de nutriënten P, Mg, K, Ca) en voor de zware metalen en nutriënten in punt 5.5 en punt 5.6.

Vloeibare monsters met een droge stof gehalte < 2% worden behandeld als een afvalwater. Deze worden ontsloten zoals beschreven in WAC/III/B/001 en WAC/III/B/002.

De analysetechnieken die kunnen gebruikt worden voor de bepaling van de elementen in de destructievloeistof zijn beschreven in CMA/2/I/B.

2 RAPPORTERING

De resultaten voor de vaste, pasteuze en vloeibare monsters met een droge stof gehalte > 2% worden uitgedrukt op element basis in mg/kg ds (bij 105°C) met uitzondering van:

Parameter	Uitgedrukt als	Eenheid
P	P ₂ O ₅	gewichts% vers materiaal en kg/1000 kg vers materiaal
K	K ₂ O	gewichts% vers materiaal
Ca	CaO	gewichts% vers materiaal
Mg	MgO	gewichts% vers materiaal
S	SO ₃	gewichts% vers materiaal

Voor de parameter P wordt het resultaat in beide eenheden vermeld op het analyseverslag.

De resultaten van As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn van de vloeibare monsters met een droge stof gehalte < 2% worden uitgedrukt in mg/l.

Kwik

1 PRINCIPE

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/20 van oktober 2018.

Deze procedure is van toepassing voor alle matrixtypes.

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.1.

Deze methode beschrijft een procedure voor de bepaling van Hg in materialen die als meststof/ bodemverbeterend middel worden aangewend.

Voor de bepaling van Hg in vaste, pasteuze en vloeibare monsters met een droge stof gehalte > 2% worden de monsters ontsloten zoals beschreven in CMA/2/IV/6 punt 5.5 en punt 5.6.

Vloeibare monsters met een droge stof gehalte < 2% worden behandeld als een afvalwater. Deze worden ontsloten zoals beschreven in WAC/III/B. ~~De parameter wordt wel in dezelfde eenheid gerapporteerd als deze voor de vaste en pasteuze monsters, rekening houdend met een dichtheid van 1 kg/liter.~~

De analysetechnieken die kunnen gebruikt worden voor de bepaling van Hg in de destructievloeistof zijn beschreven in CMA/2/I/B en CMA/2/I/B.3.

2 RAPPORTERING

De Hg resultaten voor de vaste, pasteuze en vloeibare monsters met een droge stof gehalte > 2% worden uitgedrukt in mg/kg ds (bij 105°C).

De Hg resultaten van vloeibare monsters met een droge stof gehalte < 2% worden uitgedrukt in mg/l.

Fijnheid

1 PRINCIPE

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/21 van mei 1996.

De procedure is van toepassing voor de matrix compost (groen-, gft- en OBA-compost).

Het gedroogde materiaal wordt manueel afgezeefd met de zeef(zeven) met maaswijdte begrepen tussen 10 en 40 mm. De afgezeefde fracties worden gewogen. De fijnheid door een bepaalde zeef is het gewichtspercentage in de droge stof, van het materiaal dat door die zeef is gepasseerd. De methode is niet toepasselijk voor grof materiaal, dat meer dan 5% groter dan 40 mm bevat.

2 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 2.1 droogstoof, geventileerd, met bijpassende ovenschalen, afgesteld op $70 \pm 5^\circ\text{C}$
- 2.2 zeven, bijvoorbeeld met diameter 20 cm (naar ISO-norm 565), vierkante openingen van 10 tot 40 mm en zeefbodem, passend op het zeeftoestel
- 2.3 electromagnetische trilzeeftoestel met trilamplitude van ongeveer 1 mm
- 2.4 schalen met voldoende capaciteit om zeeffracties tot ongeveer 1 kg te kunnen bevatten.

3 ANALYSEPROCEDURE

Het vers analysemateriaal wordt uitgespreid en grondig gemengd. Ongeveer 2 kg materiaal wordt overgebracht in een overschaal, uitgespreid in een dunne laag, en gedurende 24 uur in de droogstoof geplaatst bij $70 \pm 5^\circ\text{C}$.

Na afkoelen wordt het materiaal met de hand bewerkt (dragen van handschoenen aanbevolen) teneinde aan elkaar klevende deeltjes los te maken. Hierbij mag het basismateriaal uiteraard niet verkleind worden. De benodigde zeef (zeven) op de zeefbodem plaatsen, te beginnen bij de kleinste openingen.

Het analysemateriaal wordt op de bovenste zeef gebracht. Als de capaciteit van de zeven onvoldoende groot is, wordt het materiaal in meerdere achtereenvolgende stappen afgezeefd. Het materiaal wordt machinaal gedurende 15 minuten gezeefd zodat het zich in de verscheidene zeeffracties verdeelt. Het residu dat op elke zeef achterblijft, alsook op de zeefbodem, wordt overgebracht in verschillende getarreerde schalen. Indien het zeven in meerdere stappen is uitgevoerd, worden de zeeffracties telkens toegevoegd aan de inhoud van de overeenstemmende schalen.

Als het volledige materiaal is afgezeefd en de overeenstemmende fracties gecombineerd, wordt de inhoud van elke schaal gewogen tot op 0,01 g nauwkeurig.

4 BEREKENING

De fijnheid door een bepaalde zeef is het gewichtspercentage in de droge stof, van het materiaal dat door die zeef is gepasseerd, en wordt berekend met de volgende formule:

$$\text{Fijnheid door de zeef van } x \text{ mm (in \%)} = \frac{(W_1 + W_2 + \dots + W_{n-1})}{(W_1 + W_2 + \dots + W_{n-1} + \dots + W_z)} \times 100$$

met

x = maaswijdte van de zeef, begrepen tussen 10 en 40 mm;

W_i = gewicht (g) van de fractie van het materiaal dat op de zeef met index i is achtergebleven;

i = index die verwijst naar de positie van de zeef in de zeefstoren, waarbij:

1 overeenstemt met de zeefbodem

2 " " " zeef met de kleinste openingen

n-1 " " " zeef geplaatst onder de zeef van x mm

z " " " zeef met de grootste openingen

Rijpheidsgraad (zelfverhittingstest)

1 PRINCIPE

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/C.22 van december 2013.

Deze procedure is van toepassing voor de matrixtypes compost (groen-, gft en OBA¹-compost).

De bepaling van de rijpheidsgraad van een monster laat toe om uitspraak te doen over de graad van uitgerijptheid van het monster. De test maakt gebruik van een Dewarvat waarin het monster bij een optimaal, gestandaardiseerd vochtgehalte wordt geïncubeerd. Naarmate het monster minder uitgerijpt is (hogere microbiële activiteit en/of meer beschikbare voedingsstoffen) zal de temperatuur in het Dewarvat hoger oplopen. De rijpheid wordt hierbij afgeleid uit de maximale temperatuur die tijdens de incubatie wordt geregistreerd. Belangrijk bij de test is de instelling van het vochtgehalte. Te vochtige of te droge monsters belemmeren de zelfverhitting, wat een overschatting van de uitgerijptheid (te hoge rijpheid) tot gevolg heeft. Een optimaal, aan het waterhoudend vermogen van het compostmonster aangepast vochtgehalte, kan gestandaardiseerd worden ingesteld dm.v. de zgn. knijptest.

2 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 2.1 zeef met een maaswijdte van 10 mm
- 2.2 dewar-vat (volume 1,5 liter, binnendiameter 100 mm)
- 2.3 steekthermometer met een maximum uitlezing of met een continu registratie-apparaat
- 2.4 geventileerde droogstoof, getarreed vochtdoosje, exsiccator voor het bepalen van het vochtgehalte (zie methode CMA/2/IV/1)
- 2.5 weegschaal (afleesbaar op 0,1 g nauwkeurig)
- 2.6 waterverstuiver

3 MONSTERBEHANDELING

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.1.

4 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Het gezeefde monster moet vóór uitvoering van de rijpheidsbepaling op een voor microbiële activiteit optimaal vochtgehalte worden ingesteld.

Dit optimaal vochtgehalte is hoger in geval van monsters met een hoog gehalte aan organische stof dan in geval van monsters met een laag gehalte aan organische stof.

¹ OBA: organisch-biologische afvalstof

5 ANALYSEPROCEDURE

5.1 MONSTERVOORBEREIDING

Het verse monster (minimaal 3 l) dient gezeefd te worden over een zeef met een maaswijdte van 10 mm. De fractie <10 mm wordt gebruikt voor het uitvoeren van de knijptest (zie 5.2) en de rijpheidsbepaling (zie 5.3).

Na het afzeven dient minimaal 1,5 kg of 2 l monster achter te blijven voor het uitvoeren van de rijpheidsbepaling zelf en voor de bepaling van het vochtgehalte na uitvoering van de knijptest.

5.2 INSTELLING VAN HET VOCHTGEHALTE - KNIJPTEST

Het optimale vochtgehalte wordt ingesteld door middel van de zogenaamde knijptest. Hierbij wordt met de hand een deel vers, afgezeefd monster genomen en in de vuist samengedrukt. Indien zichtbaar water vrijkomt tussen de vingers, dan is het monster te nat. Indien bij het terug openen van de vuist het monster uit elkaar valt, dan is het monster evenwel te droog. Een monster bevindt zich derhalve bij het optimale vochtgehalte indien bij het samendrukken een compacte bal wordt gevormd, zonder dat hierbij waterverlies tussen de vingers optreedt. Wordt de bal met een lichte druk aangeraakt, dan valt hij uit elkaar in een beperkt aantal kleinere stukken. Indien hierbij enkel vervorming optreedt, dan is het vochtgehalte echter te hoog. Dit optimaal vochtgehalte wordt weergegeven door de uitdrukking 'zo vochtig als een uitgeduwde spons'. Monsters die te droog zijn dienen homogeen te worden bevochtigd door verneveling van water. Monsters die te nat zijn dienen zorgvuldig te worden gedroogd bij kamertemperatuur of in een droogstoof bij een maximum temperatuur van 35° C.

5.3 RIJPHEIDSBEPALING – ZELFVERHITTINGSTEST

Nadat het optimale vochtgehalte is ingesteld, wordt het Dewarvat tot aan de rand gevuld met het monster. Hiertoe wordt het monster lichtjes aangedrukt door een aantal malen met het Dewarvat lichtjes op de tafel te kloppen en tegelijkertijd een aantal licht schuddende bewegingen te maken. **Vervolgens nog licht met de hand aandrukken.** Nadien wordt de tip van de thermometer (sensor) op ± 3 cm van de bodem (binnenkant) van het dewarvat geplaatst. De Dewarvaten worden open aan de lucht (geen deksel!) bij kamertemperatuur geïncubeerd ($22 \pm 2^\circ\text{C}$). Gedurende de incubatieperiode wordt op regelmatige basis de temperatuur gemeten. Indien geen continue meting en registratie mogelijk is, dan dienen iedere 24 uur minstens 2 metingen met een interval van 8 uur te worden uitgevoerd. De test kan worden stilgelegd nadat het temperatuurmaximum duidelijk overschreden is, doch ten laatste na 10 dagen. Als algemene regel wordt vastgesteld dat de maximumtemperatuur na 2 tot 5 dagen wordt bereikt.

5.4 BEPALING VAN HET VOCHTGEHALTE NA UITVOERING VAN DE KNIJPTEST

Het vochtgehalte van het monster zoals bekomen na uitvoeren van de knijptest dient eveneens bepaald te worden (% vocht).

Voor de beschrijving van de bepaling van het vochtgehalte wordt verwezen naar methode CMA/2/IV/1. T.o.v. de beschreven methode worden echter een paar afwijkingen toegestaan. Vooreerst kan afgezien worden van de voorbehandeling (voordrogen, zeven en vermalen). De vochtbepaling bij $105 \pm 5^\circ\text{C}$ gebeurt derhalve rechtstreeks op het materiaal uit de knijptest. Van dit materiaal wordt evenwel 25 g, i.p.v. 10 g, genomen voor de bepaling van het vochtgehalte. De overige bewerkingen worden uitgevoerd zoals beschreven onder CMA/2/IV/1.

6 BEREKENING EN VERSLAGGEVING

Door middel van onderstaande tabel kan, aan de hand van de maximaal geregistreeerde temperatuur (Tmax), de berekening van de rijpheid gebeuren.

Tabel: Bepaling van de rijpheid in functie van de maximale temperatuur in de zelfverhittingstest (Tmax)

Rijpheid	Tmax (°C)
I	>60
II	50.1 – 60.0
III	40.1 – 50.0
IV	30.1 – 40.0
V	≤ 30

Bij de verslaggeving dienen 3 gegevens meegedeeld te worden: de rijpheid, Tmax (in °C) en het vochtgehalte (% vocht) van het monster na uitvoeren van de knijptest.

7 REFERENTIES

- EN 16087-2:2011 Soil improvers and growing media – Determination of aerobic biological activity – Part 2: Self heating test for compost
- Bestimmung des Rottegrades im Selfsterhitzungsversuch, Methodenbuch zur Analyse von Kompost, Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V., Schönhauser Straße 3, D-50968 Köln, 4. Auflage Juli 1998.

Volumedichtheid

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/24 van november 2013.

Deze procedure is van toepassing op vaste en pasteuze monsters. Bij vloeibare monsters met een droge stof gehalte van $> 2\%$ wordt een gravimetrische dichtheidsbepaling uitgevoerd (250 ml monster afwegen met maatcilinder of maatkolf tot op 0.1 g nauwkeurig).

Bij vloeibare monsters met een droge stof gehalte van $< 2\%$ wordt de volumedichtheid gelijkgesteld aan 1 kg verse stof/l.

Verschillende analyses worden uitgevoerd aan de hand van het volume. Het wordt aanbevolen dat voor dergelijke analyses het te gebruiken volume wordt omgerekend naar een gewichtseenheid vers materiaal. Deze omrekening gebeurt door een gestandaardiseerde bepaling van de volumedichtheid van het monster.

2 MONSTERBEHANDELING

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.1.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 meetcilinder van 1000 ml ± 30 ml met een diameter van 100 mm ± 1 mm en een hoogte van 127 mm ± 1 mm. (Figuur 1)
- 3.2 verwijderbare ring met een hoogte van 50 mm en dezelfde interne diameter als de meetcilinder
- 3.3 plunjer met een diameter van 95 mm ± 1 mm en met een massa van 650 g
- 3.4 trechter (60°) met een bovendiameter van 170 mm en benedendiameter aansluitbaar op de verwijderbare ring
- 3.5 zeef met een diameter van 200 mm en een maaswijdte van 20 mm (5 mm losstaand boven de trechter plaatsen)
- 3.6 analytische balans met een nauwkeurigheid van 1 g
- 3.7 statief voor het bevestigen van de trechter
- 3.8 recht stuk materiaal om af te schrapen

4 MONSTERBEHANDELING

De bepaling van de volumedichtheid wordt verricht op vers gehomogeniseerd materiaal. Minimaal 4 l monster dient gezeefd te worden over een zeef met een maaswijdte van 20 mm. Indien meer dan 10% van materiaal achterblijft op de zeef, dient het monster op de zeef in korte tijd fijngemalen te worden. Dit fijnmalen moet zodanig geschieden dat het analysemateriaal niet noemenswaardig warmer wordt. Na verfijnen wordt het monster nogmaals gezeefd (max 10 volume % mag achterblijven). De achtergebleven fractie op de zeef wordt manueel verfijnd om alles door de zeef te doen.

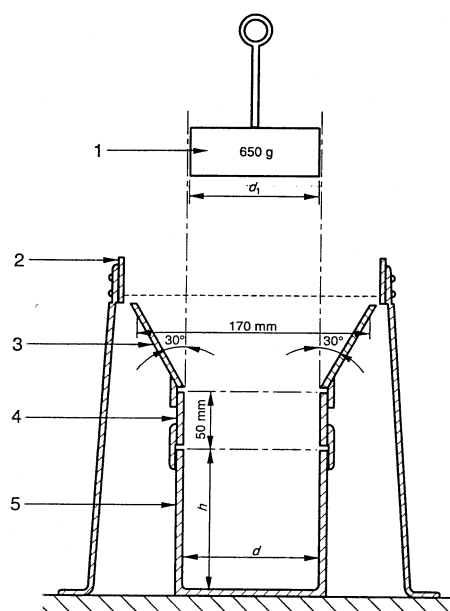
5 ANALYSEPROCEDURE

Weeg de lege meetcilinder tot op 1 g nauwkeurig met een analytische balans. Monteer de volledige opstelling zoals weergegeven op figuur 1. Breng van het 4 l gehomogeniseerd monster een deelmonster over de zeef van 20 mm en vul het apparaat. De achterblijvende fractie op de zeef wordt manueel verkleind tot alles door de zeef gaat.

Op het ogenblik dat het apparaat overvol is, wordt de zeef verwijderd en wordt met een recht stuk materiaal de overmaat aan materiaal verwijderd gelijklopende met de bovenkant van de verwijderbare ring. Vervolgens wordt de plunjer zachtjes geplaatst op het monster gedurende $180 \text{ sec} \pm 10 \text{ sec}$. Verwijder voorzichtig de plunjer en de ring. Het overtollige materiaal wordt met een recht stuk materiaal afgeschraapt gelijklopende met de bovenkant van de meetcilinder. Vermijd verdere indrukking van het monster. Weeg het materiaal en de meetcilinder tot op 1 g nauwkeurig met een analytische balans.

Deze procedure dient 3 maal uitgevoerd te worden.

Opmerking: Bij grof en heterogeen materiaal wordt het gelijkmatig afschrappen bemoeilijkt en kan het gebruik van een scherp voorwerp noodzakelijk zijn.



1. Plunjer
2. Zeef
3. Trechter
4. Verwijderbare ring
5. Meetcilinder

d diameter $100 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$
 h hoogte $127 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$
 d1 diameter $95 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$

6 BEREKENING

Bij iedere aparte bepaling wordt de volumedichtheid berekend volgens onderstaande formule:

$$VD_{VM} = \frac{M_{tot} - M_{cilinder}}{V \times 1000}$$

met	VD_{VM}	volumedichtheid op basis van vers materiaal in kg/l
	M_{tot}	gewicht monster en de meetcilinder in gram
	$M_{cilinder}$	gewicht van een lege cilinder in gram
	V	volume van de meetcilinder in liter

De volumedichtheid van het monster wordt uiteindelijk berekend op basis van het gemiddelde van de 3 individuele bepalingen. Door de onnauwkeurigheid bij de bepaling van het volume volstaat bij de uiteindelijke weergave van de volumedichtheid een nauwkeurigheid tot op 10 g.

7 REFERENTIE

- EN 13040:2007 Soil improvers and growing media - Sample preparation for chemical and physical tests, determination of dry matter content, moisture content and laboratory compacted bulk density

Stabiliteit met gesloten respirometer

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Monsterbehandeling	3
4	Apparatuur en materiaal	3
4.1	<i>Apparatuur</i>	3
4.2	<i>Materiaal</i>	4
5	Reagentia en oplossingen	4
5.1	<i>Reagentia</i>	4
5.2	<i>Oplossingen</i>	4
6	Analyseprocedure	5
6.1	<i>Monstervoorbereiding</i>	5
6.2	<i>Volumebepaling reactor</i>	5
6.3	<i>Analyseprocedure</i>	5
7	Berekeningen	6
7.1	<i>Blanco correctie</i>	6
7.2	<i>Grafische weergave</i>	6
7.3	<i>Berekening zuurstofverbruik</i>	7
7.4	<i>Beoordeling resultaten</i>	8
8	Controle analyses	8
9	Referenties	9

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/25 van **november 2014**.

Deze procedure is van toepassing voor alle matrixtypes met uitzondering van vloeibare monsters met een droge stof gehalte van < 2%.

Deze methode beschrijft een procedure voor de bepaling van de stabiliteit van monsters die als meststof of bodemverbeterend middel worden aangewend, door het zuurstofverbruik onder welbeschreven condities te meten in een gesloten respirometer.

2 PRINCIPE

Bij de gesloten respirometrische test wordt 10 à 20 g monster gemengd met 200 ml gebufferd mineraal medium. Dit mengsel wordt gedurende 5 dagen permanent geschud in een recipiënt dat afgesloten is met een druksensor. Door verbruik van zuurstof en doordat het gevormde CO₂ uit de lucht wordt weggenomen door NaOH-korrels in een bekertje, resulteert de microbiële activiteit in een drukdaling. De hoogte van deze drukdaling staat uiteraard in verhouding tot de hoogte van de microbiële activiteit.

3 MONSTERBEHANDELING

De monsterconservering is beschreven in CMA/1/B en de monstervoorbehandeling in CMA/5/B.1.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 APPARATUUR

- 4.1.1 Geklimatiseerde ruimte met temperatuur van 20°C ± 2°C
- 4.1.2 Schudtoestel (120 tpm)
- 4.1.3 Gesloten respirometer met drukmeetkop, adapter en controller (zie Figuur 1)
- 4.1.4 Glazen fles van 1000 ml waarop adapter en drukmeetkop passen
- 4.1.5 pH meter
- 4.1.6 Analytische balans



Figuur 1: Foto van een gesloten respirometer met drukmeetkop en adapter

4.2 MATERIAAL

- 4.2.1 Maatkolven
- 4.2.2 Pipetten
- 4.2.3 Trechter
- 4.2.4 Zeef met een maaswijdte van 10 mm

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

5.1 REAGENTIA

All gebruikte reagentia hebben een *pro analyse* zuiverheidsgraad.

- 5.1.1 Gedestilleerd of gedemineraliseerd water, vrij van toxische substanties
- 5.1.2 Watervrij kaliumdiwaterstoffosfaat (KH_2PO_4)
- 5.1.3 Watervrij dikaliumdiwaterstoffosfaat (K_2HPO_4)
- 5.1.4 Dinatriumwaterstoffosfaat dihydraat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- 5.1.5 Ammoniumchloride (NH_4Cl)
- 5.1.6 Magnesiumsulfaat heptahydraat ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- 5.1.7 Calciumchloride dihydraat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- 5.1.8 Ijzer(III)chloride hexahydraat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- 5.1.9 Nitrificatie-inhibitor NTH 600 (N-Allylthioureum)
- 5.1.10 Waterstofchloride (HCl), geconcentreerd
- 5.1.11 Zuivere zuurstof (industriële zuurstof met zuiverheid meer dan 99%)
- 5.1.12 Koolstof dioxide absorbens, bij voorkeur natronkalk korrels met indicator

5.2 OPLOSSINGEN

- 5.2.1 Minerale oplossing A: Los 8.5 g KH_2PO_4 , 21.75 g K_2HPO_4 , 33.4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 2.0 g NH_4Cl op in 1 liter gedemineraliseerd water.
- 5.2.2 Minerale oplossing B: Los 22.50 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ op in 1 liter gedemineraliseerd water.
- 5.2.3 Minerale oplossing C: Los 36.40 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ op in 1 liter gedemineraliseerd water.
- 5.2.4 Minerale oplossing D: Los 0.25 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ op in 1 liter gedemineraliseerd water.
- 5.2.5 Mineraal medium: Vul een maatkolf van 1000 ml voor de helft met gedemineraliseerd water. Voeg achtereenvolgens 10 ml van minerale oplossing A toe, en 1 ml van oplossing B,

C en D. De pH, indien nodig, bijstellen met HCl tot $\text{pH } 6.5 \pm 0.2$. Leng aan met gedemineraliseerd water tot de maatstreep.

5.2.6 Verdunde HCl oplossing e.g. 1:10

5.2.7 Allylthioureumoplossing 5 g/l: Los 0.5 g ATU op in 100 ml gedemineraliseerd water.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 MONSTERVEROORBEREIDING

Het monster (minimaal 1 l) dient gezeefd te worden over een zeef met een maaswijdte van 10 mm. De fractie <10 mm wordt gebruikt voor het uitvoeren van de respiratietest.

Opmerking: Vloeibare monsters welke geen deeltjes > 10 mm bevatten, dienen niet gezeefd te worden.

6.2 VOLUMEBEPALING REACTOR

- Bepaal bij ingebruikname van de reactiefles gravimetrisch het werkelijk volume van de reactiefles.
- Vul de fles volledig met water en monteer het sluitstuk alsook de drukmeetkop. Weeg de hoeveelheid water in de reactiefles.
- Het gemiddelde volume van de verschillende flessen (V_{reactor}) wordt gebruikt voor de verdere berekeningen.

6.3 ANALYSEPROCEDURE

- Vul de reactor m.b.v. een trechter met een hoeveelheid gezeefd monster (overeenkomend met een droog equivalent van ongeveer 10 gram) en weeg het exacte gewicht tot op 0.1 g (m_{monster}).

Opmerkingen: Normaliter bedraagt deze hoeveelheid 15 à 20 gram. Bij vermoeden van een onstabiel monster wordt de hoeveelheid verlaagd tot 10 à 15 gram. Bij vloeibare monsters kan een intake tot 40 gram nodig zijn.

- Voeg 200 ml mineraal medium toe ($V_{\text{mineraal medium}}$).
- Voeg 1.25 ml allylthioureumoplossing toe.

Opmerking: Bij opstart van de proef dient de pH bijgesteld te worden tot pH 7 à 7.5 om op het einde van de proef gesitueerd te zijn tussen pH 5.8 en 8.2.

- Vul het sluitstuk met 2.5 g Natronkalk en sluit het af met een zwart rubberen buisje. Draai de drukmeetkop vast op het sluitstuk.

Opmerking: Op het einde van de proef dienen nog voldoende witte (niet verkleurde) Natronkalk korrels aanwezig te zijn.

- Purgeer de headspace van de reactor met zuivere zuurstof. Het dampje wordt hierbij tot net boven het vloeistofoppervlak gebracht (niet in de vloeistof). De headspace moet gedurende ± 15 sec gepurgeerd worden. Na het purgeren onmiddellijk de drukmeetkop met het sluitstuk op de reactiefles monteren en vastdraaien.
- Plaats het geheel op de schudtafel en schud (120 tpm) gedurende ± 15 minuten om de lag fase te verminderen. Stop het toestel en draai de kop van de reactor even open en weer dicht (instellen evenwichtstoestand).

- Start de reactor op met de controller van de respirometer. Voor de juiste werking van de gesloten respirometer wordt verwezen naar de handleiding van de fabrikant. Een tijdsduur van 5 dagen wordt ingesteld. Tijdens deze periode worden 360 metingen geregistreerd gelijk verdeeld over deze 5 dagen.
- Schudden (120 tpm) gedurende 5 dagen.
- De mogelijkheid bestaat om een dagelijkse aflezing van de drukdaling uit te voeren.

Opmerking: Indien de limietwaarde van -500 hPa benaderd wordt voor een reactor, is het noodzakelijk om de drukmeetknop even los te draaien en opnieuw te sluiten. Hierdoor zal de maximaal bereikte onderdruk weggewerkt worden en zal de reactor terug op omgevingsdruk gebracht worden. Het openen van de reactor dient wel in rekening gebracht te worden voor de bepaling van de totale drukvermindering.

Opmerking: Bij een optimaal verloop van de proef dient de pH waarde na 5 dagen gesitueerd te zijn tussen pH 5.8 – 8.2; pH controle is aangewezen.

- Breng op het einde van de proef (na 5 dagen) de gegevens van de (cumulatieve) drukdaling t.o.v. de tijd van de respirometer over naar de computer, volgens de richtlijnen van de fabrikant.
- Voer bij elke reeks een blanco meting uit. De blanco meting doorloopt hetzelfde proces als een monster, met dit verschil dat er geen monster wordt toegevoegd in de reactor.

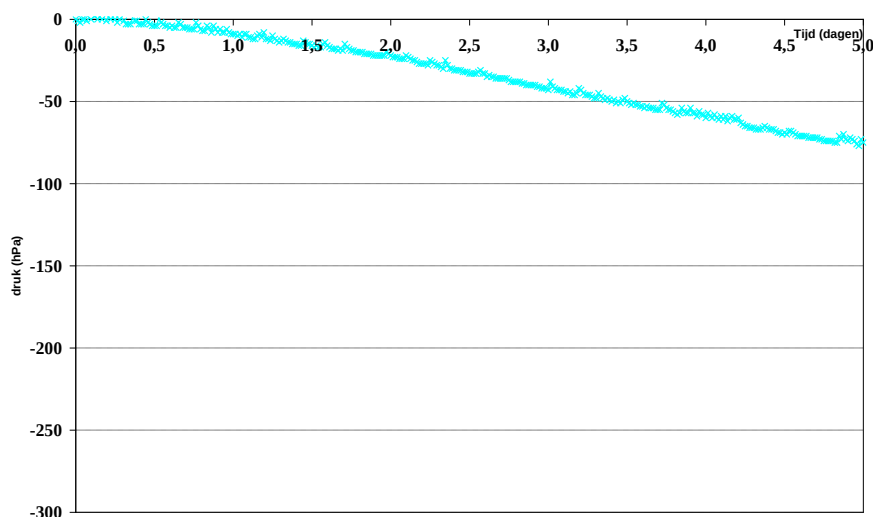
7 BEREKENINGEN

7.1 BLANCO CORRECTIE

- Breng de bekomen meetwaarden in vermindering met de overeenkomstige blanco waarden.

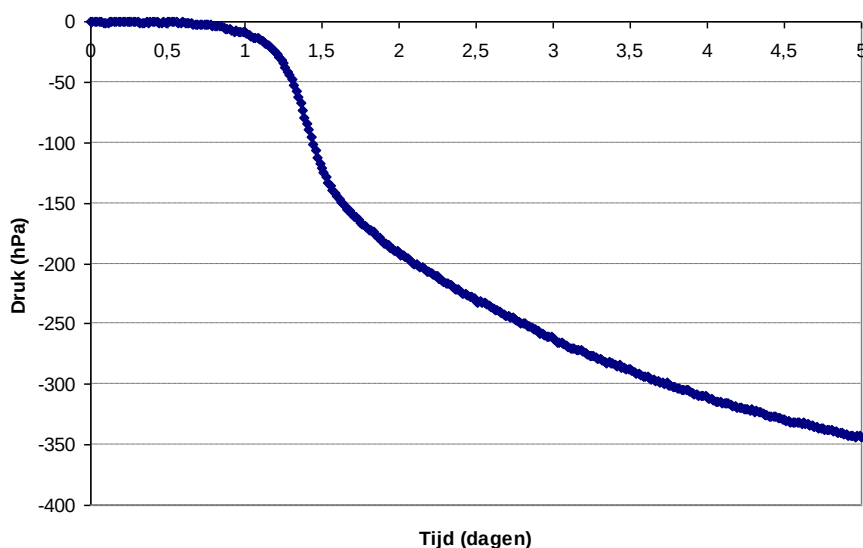
7.2 GRAFISCHE WEERGAVE

- Zet een grafisch verloop uit van de cumulatieve drukdaling i.f.v. tijd waarbij een standaard X-as van 0 tot 5 dagen wordt gebruikt en een standaard Y-as van 0 tot -300 hPa.



Figuur 2: Voorbeeld van de cumulatieve drukdaling i.f.v. de tijd

Opmerking: Bij actieve stalen kan men de Y-as vergroten.



Figuur 3: Voorbeeld van de cumulatieve drukdaling i.f.v. de tijd

7.3 BEREKENING ZUURSTOFVERBRUIK

De hoeveelheid zuurstofverbruik (n_{O_2}) in mmol/kg OS/uur bedraagt

$$n_{O_2} = \frac{\left[\frac{(p_{\text{begin}} - p_{\text{eind}})}{R (273.15 + T)} \times V \right]}{(m_{\text{monster}} \times \% \text{OS}) (N \times 24)} \times 10^4$$

waarbij

p_{begin} Druk na blancocorrectie op het tijdstip t_{begin} i.e. tijdstip in dagen waarbij de reactie start (na lagfase), in hPa

p_{eind} Druk na blancocorrectie op het tijdstip ($t_{\text{begin}} + 3.5$ dagen), in hPa

R 8.31 J/mol K

T Omgevingstemperatuur in °C

V Volume van de headspace in ml
 $= V_{\text{reactor}} - V_{\text{mineraal medium}} - V_{\text{monster}} - V_{\text{natronkalk + inhibitor}}$

V_{reactor} effectieve volume van de reactiefles in ml

$V_{\text{mineraal medium}}$ toegevoegd volume mineraal medium in ml

V_{monster} wordt gelijkgesteld aan het monstergewicht (m_{monster}) in ml

$V_{\text{natronkalk + inhibitor}}$ = 2 ml

m_{monster} Massa vers monster in g

% Vocht Vochtgehalte, bepaald volgens CMA/2/IV/1 in g/100 g vers monster

% OS	Organische stof, bepaald volgens CMA/2/IV/3 in g/ 100 g vers monster
N	Aantal dagen (standaard 3.5 dagen)

Het vochtgehalte en het gehalte aan organische stof wordt bepaald op de fractie < 10 mm.

Het tijdstip t_{begin} is het moment waarbij de reactie (i.e. zuurstofopname) start en waarbij dus een significante drukdaling optreedt (i.e. daling van de curve). Het vastleggen van het tijdstip t_{begin} is grotendeels gebaseerd op 'expert judgement', echter volgende richtlijnen kunnen hiervoor gehanteerd worden:

- Het tijdstip t_{begin} is gelegen tussen 0 en 1.5 dagen.
Opmerking: Indien de reactie na 1.5 dag niet is opgestart, dient een grotere hoeveelheid monster in bewerking genomen te worden of kan er een fout zijn opgetreden in de meetopstelling.
- Uit de grafische weergave kan afgeleid worden op welk tijdstip de reactie ongeveer start.
Bv. In Figuur 2 start de reactie op ± 0.5 dagen, bij Figuur 3 op ± 0.8 dagen.
- Op basis van blanco gecorrigeerde drukwaarden van de lagfase van diverse monsters (Bv. 10) of uit controlekaartgegevens wordt een vaste overschrijdingswaarde vastgelegd. Uit de meetgegevens (blanco gecorrigeerd) van de lagfase wordt van x monsters $3 \times$ standaard deviatie berekend. Deze $3 \times$ stdev waarde wordt weerhouden als het significante drukverschil waarbij wordt aangenomen dat de reactie start. Deze waarde wordt als vaste overschrijdingswaarde gehanteerd voor alle te analyseren monsters.
- De initiële drukwaarde van het te analyseren monster verminderd met $3 \times$ standaard deviatie wordt weerhouden als p_{begin} met bijhorende t_{begin}
Toetsing van de bekomen resultaten met de grafische weergave is aanbevolen.
- Als streefwaarde voor de $3 \times$ standaard deviatie wordt een waarde kleiner dan 10 hPa vooropgesteld.

7.4 BEOORDELING RESULTATEN

Een voorlopig voorstel naar klassenindeling op basis van de Oxitop® resultaten werd door VLACO vzw geformuleerd en is weergegeven in Tabel 1.

Zuurstofverbruik	Typering
< 5 mmol O ₂ /kg OS/u	Heel stabiel, weinig actief
5 – 10 mmol O ₂ /kg OS/u	Stabiel, beperkt actief
10 – 15 mmol O ₂ /kg OS/u	Matig stabiel, actief
15 – 25 mmol O ₂ /kg OS/u	Relatief jong, vrij sterk actief
> 25 mmol O ₂ /kg OS/u	Jong, heel actief, onstabiel

Tabel 1: Voorstel klassenindeling bij Oxitop® resultaten

Als kwaliteitsdoelstelling zou de waarde van 10 mmol O₂/kg OS/u worden vooropgesteld, en 15 mmol O₂/kg OS/u als normwaarde.

8 CONTROLE ANALYSEN

- Controle van de respirometer kan uitgevoerd worden met een pneumatische tester (commercieel beschikbaar).

9 REFERENTIES

- NBN EN ISO 14851:2019 Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium - Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer (ISO 14851:2019)
- Dr. A.H.M. Veeken, V. de Wilde en Dr. H.V.M. Hamelers, *OxiTop® measuring system for standardised determination of the respiration rate and N-mineralisation rate of organic matter in waste material, compost and soil*, Wageningen University & NMI, 2003

Polychloorbifenylen in oliën

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	4
2	Principe	5
3	Monsterbewaring	5
4	Apparatuur en materiaal	5
5	Reagentia en oplossingen	6
6	Analyseprocede	9
6.1	<i>Monstervoorbehandeling</i>	9
6.1.1	monstervoorbereiding voor GC/MS-bepaling	9
6.1.2	monstervoorbereiding voor GC/ECD-bepaling	9
6.2	<i>Zuivering</i>	9
6.2.1	basis opzuivering in geval van MS-detectie	10
6.2.2	basis opzuivering in geval van ECD-detectie	10
6.2.3	alternatieve en aanvullende zuiveringsmethodes	10
6.3	<i>Analysetechniek</i>	11
6.3.1	injectors	11
6.3.2	oven temperatuur programma	12
6.3.3	MS-detector	12
6.3.4	ECD-detector	12
7	Kalibratie	13
7.1	<i>GC/MS-bepaling</i>	13
7.2	<i>GC/ECD-bepaling</i>	14
8	Identificatie	15
8.1	<i>GC/MS-bepaling</i>	15
8.2	<i>GC/ECD-bepaling</i>	15
9	Berekening van het PCB-gehalte	15
9.1	<i>GC/MS-bepaling</i>	15
9.2	<i>GC/ECD-bepaling</i>	15
10	Kwaliteitsparameters	16
10.1	<i>Responslineariteit</i>	16
10.2	<i>Gaschromatografisch scheidingspercentage</i>	16
10.3	<i>Responsfactoren en relatieve responsfactoren</i>	17
10.4	<i>Gevoeligheid van de ECD-detector</i>	17
11	Prestatiekenmerken	17

12	Rapportering	18
13	Referenties	18

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3A van november 2018.

PCB's werden op industriële schaal in de handel gebracht rond 1930. Hun thermische en chemische stabiliteit, alsook hun lage dampspanning en hoge elektrische weerstand, maakte hen uiterst geschikt om te gebruiken als niet ontvlambare oliën in ondermeer elektrische transformatoren en condensatoren. PCB's werden destijds ook aangewend als weekmakers in rubber, inkten en lijmen. Juist door hun alom gebruik vinden deze stoffen gemakkelijk hun weg naar de omgeving en vervolgens naar de voedselketen, waarin zij omwille van hun grote persistentie, vergelijkbaar met organochloorpesticiden, en hun hoge vetoplosbaarheid geaccumuleerd worden.

PCB's zouden een lage acute toxiciteit vertonen. Langdurige blootstelling leidt echter tot leverschade, verstoring van de stofwisseling, het perifere zenuwstelsel en het immunologisch systeem. PCB's zijn vermoedelijk kankerverwekkend en teratogeen (misvorming-verwekkend). Ook worden aan PCB's oestrogene eigenschappen toegewezen, inwerkend op de mannelijke vruchtbaarheid.

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

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

- 2,4,4'-trichloorbifenyyl (PCB 28)
- 2,2',5,5'-tetrachloorbifenyyl (PCB 52)
- 2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyyl (PCB 101)
- 2,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl (PCB 118)
- 2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyyl (PCB 138)
- 2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl (PCB 153)
- 2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl (PCB 180)

Verplichte normmethoden in functie van de matrix en bijhorende definitie.

De bepaling van het PCB-gehalte in isolerende vloeistoffen gebeurt steeds met de normmethode EN-61619. Deze normmethode werd als Belgische norm geregistreerd door het BIN in 1997 en heeft de code NBN EN 61619. Het totaalgehalte wordt aangeduid als de som van alle identificeerbare en kwantificeerbare congenen (maximaal 109).

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

De isolerende vloeistoffen zijn vloeistoffen toegepast in transformatoren, condensatoren en andere apparaten om de warmteoverdracht te beperken.

Aardolieproducten zijn alle producten gewonnen uit petroleum, een vloeibaar mengsel van verschillende vluchtige koolwaterstoffen dat in de aardkorst voorkomt, alsook de voormelde basisproducten met additieven.

Afgewerkte olie zijn alle soorten smeer- of industriële olie, op minerale of synthetische basis, in het bijzonder olie voor verbrandingsmotoren, transmissiesystemen alsmede olie voor machines,

turbines, warmteoverdracht en hydraulische systemen waarvan de houder zich ontdoet, voornemens is zich te ontdoen of zich moet ontdoen.

Richtlijn 96/59/EG van de Raad van 16 september 1996 betreffende de verwijdering van polychloorfifenylen en polychoorterfenylen (PCB's/PCT's) en bijhorend normenkader

Een isolerende vloeistof is PCB-houdend indien het PCB-gehalte bekomen met de normmethode EN61619 hoger is dan de grenswaarde van **0.005 gewichtsprocenten** (50 mg/kg), zoals opgenomen in de Europese Richtlijn 96/59/EG en de daaruit omgezette vigerende Vlaamse wetgeving **ic art. 5.2.8.6 van het VLAREMA**.

Voor de bepaling van het PCB-gehalte in isolerende vloeistoffen in het kader van de **reiniging of de verwijdering** aan het einde van de gebruiksduur, zoals bepaald in art. **5.5.8.5 van Vlarea 5.2.8.5 §2 van het VLAREMA**, wordt getoetst aan de norm van **0.05 en 0.005 gewichtsprocenten pcb's** (respectievelijk 500 en 50 mg/kg).

Het totaal PCB-gehalte in aardolieproducten en afgewerkte olie, uitgezonderd de isolerende vloeistoffen, wordt **volgens de berekeningsmethode EN 12766-2 (berekeningsmethode B)** gedefinieerd als 5 maal de som van de gehalten van PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 en PCB-180 (6 congenen).

Aardolieproducten en afgewerkte olie zijn PCB-houdend indien het voornoemde totaal PCB gehalte hoger is dan de grenswaarde van **0.005 gewichtsprocent** (50 mg/kg), zoals opgenomen in de Europese Richtlijn 96/59/EG en de daaruit omgezette vigerende Vlaamse wetgeving.

2 PRINCIPE

De oliemonsters worden verdund in hexaan.

Een aantal zuiveringsprocedures kan toegepast worden om de invloed van de meeste interferenties op de kwantitatieve bepaling van de PCB congenen te verhinderen.

De detectie gebeurt met een gaschromatograaf, uitgerust met een elektronenvangst detector (ECD) of een massaspectrometrische detector (MS). De identificatie gebeurt aan de hand van retentietijden en, in geval van MS-detectie, op basis van de verhoudingen tussen de intensiteiten van de in de SIM methode (selected ion monitoring) gemeten specifieke ionen.

Voor de kwantificering wordt gebruik gemaakt van de interne standaardmethode. Het gebruik van de MS-detector laat toe ¹³C-gemerkte inwendige standaarden aan te wenden, waardoor gecorrigeerd kan worden voor mogelijke verliezen tijdens de opwerking.

3 MONSTERBEWARING

Voor monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg

4.2 bovenweiger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g

- 4.3** injectiespuiten van 250 µl en 50 µl
- 4.4** eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 4.5** maatcilinder (100 ml)
- 4.6** kolfjes van 5 ml, 10 ml en 50 ml
- 4.7** transferpipetten voor het overbrengen van extracten en het afspoelen van de glaswand gedurende het indampen
- 4.8** in geval van zuivering door kolomchromatografie: gesilaniseerde kwartswol en chromatografische kolom met een diameter van 10 mm en een lengte van 15 tot 50 cm en met gefritteerde basis en teflonkraan. De kolommen zijn voorzien van een slijpstuk bovenaan waarop een broomtrechter geplaatst kan worden
- 4.9** GC bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een split/splitless, een on-column of een PTV-injectiepoort, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadrupool-type (MS) of een elektronenvangstdetector (ECD) en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur.
Indien groot-volume injectie toegepast wordt, moeten de concentraties van alle staal- en standaardoplossingen in verhouding aangepast worden.
- 4.10** capillaire kolom met apolaire fase (5% fenylmethylsilicone of overeenkomstige carboraanpolymer) met een lengte van 25 tot 60 m, een inwendige diameter van 0,22 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0,33 µm.

Opmerkingen in verband met de resolutie van de chromatografische kolom:

De meest geschikte kolommen zijn DB5-ms en HT-5. Bij gebruik van DB5-ms is er coëlutie van PCB 28 en PCB 31. PCB 138 en PCB 163 zijn op beide kolommen niet volledig gescheiden. PCB 101 coëluëert op HT-5 met PCB 56 en PCB 60. Dit maakt de HT-5 kolom minder geschikt voor ECD-gebruikers. In geval van MS-detectie kan door selectie van specifieke ionen voor pentachloorbifenylen PCB 101 onderscheiden worden van PCB 56 en PCB 60 (tetrachloorbifenylen). Bijkomende reden voor het gebruik van HT-5 in geval van MS-detectie is dat de HT-5 kolom gelijkwaardige scheiding van de PCB congenen toelaat bij kortere kolomlengten (25 m i.p.v. 60 m), waardoor kortere analysetijden mogelijk zijn. In elk geval moet de kolom voldoen aan de eisen i.v.m. resolutie gesteld in 10.2.

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Reagentia en materialen voor clean-up:

- 5.1** n-hexaan, n-heptaan, iso-octaan, cyclohexaan of nonaan van hoge zuiverheid, vrij van PCB verontreiniging en van verbindingen die op ECD interfereren
- 5.2** natriumsulfaat (Na_2SO_4): granulaire en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 5.3** zwavelzuur (H_2SO_4): 96% – 98% (m/m)
- 5.4** natriumhydroxide (NaOH): p.a
- 5.5** blanco-olie: niet gebruikte olie, vrij van PCB; geschikt is bvb. Castrol RL 110

Zuiveringsstap voor GC/MS:

- 5.6** silica: een laag van ongeveer 25 mm silica (70-230 mesh) wordt in een schaal verwarmd gedurende minstens 16 u op 130 °C en vervolgens bewaard bij 130 °C in de droogoven; voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen
- 5.7** silica/ H_2SO_4 44%: giet 28 g geactiveerde silica en 22 g geconcentreerd zwavelzuur in een erlenmeyer en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn
- 5.8** silica/ NaOH (1N) 33 %: voeg aan 33,5 g geactiveerde silica 16,5 g 1 N NaOH oplossing toe, sluit de erlenmeyer luchtdicht af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn

Zuiveringsstap voor ECD:

- 5.9** silica/ H_2SO_4 44%: (5.7)

- 5.10** Solid Phase Extraction: adaptor voor het in serie plaatsen van SPE patronen en een afzuigeenheid (optioneel)
- 5.11** silica/benzeensulfonzuur SPE adsorbens: patroon van 3 ml, beladen met 500 mg adsorbens met korrelgrootte 40 mesh
- 5.12** silicagel SPE adsorbens : patroon van 3 ml, beladen met 500 mg adsorbens met korrelgrootte 40 mesh

Alternatieve opzuiveringen:

- 5.13** Florisil : 70 tot 140 mesh, wordt geactiveerd in een droogoven bij 140°C gedurende 16 u.; voor gebruik laat men in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen
- 5.14** koperpoeder
- 5.15** dimethylsulfoxyde (DMSO) : p.a.
- 5.16** acetonitrile: p.a.
- 5.17** aceton: voor residu-analyse
- 5.18** isopropanol p.a.
- 5.19** natriumsulfiet, watervrij.
- 5.20** salpeterzuur p.a.
- 5.21** tetrabutylammoniumwaterstofsulfietreagens (TBA-reagens):
- voeg 5 natriumsulfiet toe aan een 0,1 M oplossing van tetrabutylammoniumwaterstofsulfiet in isopropanol.

Bij het aanmaken van de standaardoplossingen wordt bij voorkeur nonaan gebruikt om verdampingsverliezen te beperken. In plaats van nonaan mag ook ander alkaan gebruikt worden (5.1). Bij voorkeur wordt voor het eindconcentraat en de kalibratiestandaard hetzelfde solvent gebruikt.

Alle oplossingen kunnen zowel volumetrisch als gravimetrisch aangemaakt worden

Natieve PCB congenere

Van de onderstaande PCB-congenere worden, uitgaande van zuivere producten, moederoplossingen van ongeveer 100 µg/ml in nonaan gemaakt:

- 5.22** 2,4,4'-trichloorbifenyyl (PCB 28)
- 5.23** 2,2',5,5'-tetrachloorbifenyyl (PCB 52)
- 5.24** 2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyyl (PCB 101)
- 5.25** 2,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl (PCB 118)
- 5.26** 2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyyl (PCB 138)
- 5.27** 2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl (PCB 153)
- 5.28** 2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl (PCB 180)

Dergelijke moederoplossingen zijn ook in de handel verkrijgbaar

Inwendige standaarden voor MS-detectie

Er wordt gebruik gemaakt van moederoplossingen van de onderstaande C13-gemerkte PCB congenere. Deze oplossingen zijn in de handel verkrijgbaar en bevatten ongeveer 50 µg/ml PCB congener in nonaan.

- 5.29** C13-2,4,4'-trichloorbifenyyl (C13-PCB 28)
- 5.30** C13-2,2',5,5'-tetrachloorbifenyyl (C13-PCB 52)
- 5.31** C13-2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyyl (C13-PCB 101)
- 5.32** C13-2,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl (C13-PCB 118)
- 5.33** C13-2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyyl (C13-PCB 138)
- 5.34** C13-2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl (C13-PCB 153)
- 5.35** C13-2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl (C13-PCB 180)

- 5.36** recuperatiestandaard voor MS-detectie:

- als recuperatiestandaard kan gelijk welke ¹³C-gemerkte PCB congener gebruikt worden zolang deze niet interfereert met één van de bovenstaande ¹³C-gemerkte inwendige standaarden. Oplossingen hiervan zijn in de handel verkrijgbaar in concentraties van ongeveer 50 µg/ml in nonaan. Een voorbeeld is : ¹³C-2,2',3,3',5,5',6-heptachloorbifenyyl (C13-PCB 178)

5.37 inwendige standaarden voor ECD-detectie:

- voor ECD detectie wordt decachlorobifenyyl (PCB-209) gebruikt als interne standaard voor de berekening van het PCB-gehalte. 2,4,6-Trichlorobifenyyl (PCB-30) wordt toegevoegd om de experimentele relatieve retentietijden vast te stellen. PCB-30 wordt eveneens gebruikt als interne standaard bij de lineariteitstesten.
Uitgaande van de zuivere producten of van aangekochte oplossingen worden van PCB-30 en PCB-209 moederoplossingen aangemaakt van ongeveer 100 µg/ml in nonaan.

Standaard-werkoplossingen voor MS-detectie:

5.38 doperingsoplossing interne standaard:

- door menging van de individuele hoofdstandaardoplossingen van de ¹³C-gemerkte PCB's wordt een doperingsoplossing interne standaard aangemaakt in nonaan die elke interne standaard bevat in een concentratie van ongeveer 2 µg/ml.

5.39 kalibratie-oplossing

- voor de bepaling van de experimentele relatieve responsfactoren wordt gebruik gemaakt van een standaard-werkoplossing in n-nonaan die de te analyseren PCB's en de ¹³C-gemerkte PCB's (interne standaarden en recuperatiestandaard) bevat in een concentratie van ongeveer 0.5 µg/ml.

5.40 werkoplossing van de recuperatiestandaard:

- uitgaande van de moederoplossing wordt een verdunning in n-nonaan gemaakt die de recuperatiestandaard bevat in een concentratie van ca 15 µg/ml.

5.41 Arochlor-mengsel:

- Arochlor 1242, Arochlor 1254 en Arochlor 1260 kunnen aangekocht worden als oplossingen in nonaan of een ander alkaan. Maak een Arochlor-mengsel aan met de volgende samenstelling : 1 µg/ml Arochlor 1242 en 5 µg/ml elk van Arochlor 1254 en Arochlor 1260.

5.42 werkoplossingen voor de controle van de lineariteit:

- uitgaande van de moederoplossingen worden door verdunning werkstandaarden in nonaan gemaakt die de natieve congenen bevatten in concentraties variërend van 10 ng/ml tot
- 5 µg/ml. Inwendige standaarden worden hieraan in een constante concentratie van 0.5 µg/ml toegevoegd.

Standaard-werkoplossingen voor ECD-detectie

Doperingsoplossingen interne standaard

5.43 doperingsoplossing PCB-30 : bevat 10 µg/ml in nonaan**5.44** doperingsoplossing PCB-209 : bevat 10 µg/ml in nonaan**5.45** doperingsoplossing interne standaard : bevat 2 µg/ml elk van PCB-30 en PCB209 in nonaan**5.46** kalibratie-doperingsoplossing:

- deze oplossing bevat 10 µg/ml elk van PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153, PCB-180 en PCB-209.

5.47 werkoplossingen voor de controle van de lineariteit:

- uitgaande van de kalibratie-doperingsoplossing worden door verdunning werkstandaarden in nonaan gemaakt die de congenen bevatten in concentraties variërend van 1 ng/ml tot
- 0.5 µg/ml. Voeg PCB-30 toe als inwendige standaard in een constante concentratie van bijvoorbeeld 10 ng/ml.

5.48 Arochlor-mengsel:

- Arochlor 1242, Arochlor 1254 en Arochlor 1260 kunnen aangekocht worden als oplossingen in nonaan of een ander alkaan. Maak een Arochlor-mengsel aan met de volgende samenstelling : 0.5 µg/ml Arochlor 1242, 0.25 µg/ml elk van Arochlor 1254 en Arochlor 1260, en 0.02 µg/ml elk van PCB-30 en PCB-209.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 MONSTERVOORBEHANDELING

Indien het oliemengsel een waterlaag bevat dan worden waterlaag en olielaag vooraf gescheiden door centrifugatie of met behulp van een scheitrichter. Vermeld in het analyseverslag de aanwezigheid van een waterlaag. De analyse wordt uitgevoerd op de olielaag. Druk het eindresultaat uit in mg/kg olielaag.

Geemulsifieerd water kan geadsorbeerd worden door schudden met Na₂SO₄.

Zichtbare vaste deeltjes worden verwijderd, bijvoorbeeld door centrifugatie.

Homogeniseer het staal door te schudden of te soniceren; indien nodig wordt het staal opgewarmd.

6.1.1 MONSTERVOORBEREIDING VOOR GC/MS-BEPALING

Weeg 0,1 g oliestaal af, voeg 1 ml hexaan toe en homogeniseer.

voeg m.b.v. een injectiespuit 250 µl van de doperingsoplossing interne standaard (5.2.2) toe aan de monsteroplossing. De concentratie van elke gemerkte PCB in het eindextract bedraagt dan ongeveer 0,5 µg/ml.

6.1.2 MONSTERVOORBEREIDING VOOR GC/ECD-BEPALING

Weeg 1 g oliestaal af in een kolfje van 10 ml, voeg enkele ml hexaan toe en homogeniseer

voeg 1 ml toe van de doperingsoplossing interne standaard (2 µg/ml PCB-30 en PCB-209)

leng aan tot de maatstreep met hexaan; de concentratie van de interne standaarden in het eindextract na opzuivering bedraagt dan 10 ng/ml elk.

6.2 ZUIVERING

Afgewerkte olie bestaat uit een complex mengsel van alifatische en aromatische koolwaterstoffen en geoxideerde vormen hiervan, uit zwavelverbindingen (van nature aanwezig in aardolie of als additieven toegevoegd), organische solventen en anorganische verbindingen. In geval van ECD detectie zullen vooral de polaire verbindingen een storende invloed hebben. Deze worden verwijderd door behandeling met zuur of adsorbens. In geval van MS-detectie kan een bijkomende extractiestap voor de verwijdering van de overmaat aan alifatische koolwaterstoffen noodzakelijk zijn.

Verschillende zuiveringsprocedures kunnen worden toegepast. Voor het merendeel van de stalen kan steeds gebruik gemaakt worden van dezelfde zuiveringsmethode. In sommige gevallen echter zal het nodig zijn af te wijken van de gebruikelijke procedure. Experimenteel zal vastgesteld moeten worden of een andere procedure niet met meer slaagkansen kan toegepast worden.

De meest aangewezen zuiveringsprocedure in geval van MS-detectie is deze op een gecombineerde silica/H₂SO₄-silica/NaOH kolom. Het bekomen extract wordt nadien eventueel ontdaan van de overmaat alifatische koolwaterstoffen door extractie van de PCB's met DMSO.

Voor ECD-bepaling wordt bij voorkeur een opzuivering over gecombineerde SPE-patronen toegepast, conform NBN-EN-12766-1. Alternatief wordt een behandeling met zwavelzuur beschreven, en voor siliconenolie een kolomzuivering over Florisil.

6.2.1 BASIS OPZUIVERING IN GEVAL VAN MS-DETECTIE

Silica/H₂SO₄ - silica/NaOH:

Vul een kolom van 50 cm lengte en met een diameter van 1 cm achtereenvolgens met 1 g silica/NaOH 33 %, 5 g silica/H₂SO₄ 44 % en 2 cm Na₂SO₄. Spoel de kolom met 20 ml hexaan. Breng vervolgens de monsteroplossing (6.1.1) boven op de kolom en elueer tot de meniscus het NaSO₄-oppervlak raakt. Spoel na met 2 keer 1 ml hexaan en elueer met 60 ml hexaan. Vang het volledige eluaat op en damp in onder stikstofstroom tot 1 ml. Voeg 50 µl van de werkoplossing recuperatiestandaard toe.

6.2.2 BASIS OPZUIVERING IN GEVAL VAN ECD-DETECTIE

Silica/zwavelzuur-silica/benzeensulfonzuur-silica:

Breng 0,5 g silicagel/H₂SO₄ (5.1) boven op het silicagel/benzeensulfonzuur adsorbens van een SPE patroon. Het geheel wordt met behulp van een adaptor bovenaan een silicagel SPE patroon geplaatst. De eerste kolom dient voor de verwijdering van polyaromaten, hetero-verbindingen en basen. De tweede kolom voor de verwijdering van polaire verbindingen en aromatische koolwaterstoffen. Spoel de gecombineerde kolom met driemaal 2 ml hexaan en droog door vacuümanzuiging. Breng 250 µl monsteroplossing (6.1.2) bovenaan de kolom en spoel na met 0,5 ml hexaan. Laat de oplossing in de kolom zakken door toepassing van een lichte onderdruk. Laat gedurende 30 sec. inwerken en elueer daarna met tweemaal 1 ml solvent toe, met een tussentijd van ongeveer 30 sec. Verwijder het bovenste patroon en elueer de onderste silicakolom met twee keer 0,5 ml hexaan. Vang het eluaat op in een kolfje van 5 ml en leng aan tot de maatstreep met hexaan.

6.2.3 ALTERNATIEVE EN AANVULLENDE ZUIVERINGSMETHODES

Zuivering door schudden met zwavelzuur (GC/ECD):

De monsteroplossing (6.1.2) wordt 20 keer verdund in hexaan. Aan 10 ml van deze oplossing wordt 5 ml geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd en het geheel wordt gedurende 1 minuut krachtig geschud. De bovenstaande fase wordt afgescheiden en gewassen met 5 ml water. De hexaanfase wordt gedroogd met Na₂SO₄.

Zuivering door adsorptie met Florisil (voor siliconenolie):

0,5 g geactiveerde florisil wordt in een met glaswol afgesloten pasteurpipet gebracht. Bovenaan het florisil kolommetje wordt 5 mm watervrij Na₂SO₄ gebracht en het geheel wordt afgesloten met een weinig glaswol. Het kolommetje wordt gedroogd bij 130°C en voor gebruik afgekoeld in een exsiccator.

Het florisil kolommetje wordt eerst gespoeld met 2 ml hexaan, waarna de GC/MS-monsteroplossing (6.1.1) of 0,5 ml van de GC/ECD-monsteroplossing (6.1.2) bovenaan het kolommetje gebracht wordt. Men laat de olie penetreren en elueert nadien met 8 ml hexaan, waarbij het volledige eluaat opgevangen wordt. Voor MS-bepaling wordt het eluaat ingedampt tot 1 ml, voor ECD-bepaling wordt aangelengd tot 10 ml.

De ervaring leert dat het adsorptievermogen van florisil verschilt van lot tot lot. Het is dan ook aan te bevelen het PCB recuperatierendement te controleren voor elk nieuw lot.

Zuivering over alumina/KOH gevolgd door fractionering (GC/ECD):

Met deze methode worden over het algemeen zuiverder extracten bekomen dan met de basis clean-up (6.2.2), maar ze is tijdrovend. Er worden twee kolomzuiveringen na elkaar toegepast: basisch aluminiumoxide gevolgd door fractionering op silica. Voor een gedetailleerde beschrijving van de methode wordt verwezen naar NBN-EN-12766-1(Annex B).

Verwijdering van storende minerale olie (GC/MS):

- verwijdering door extractie met DMSO:
Leng het ingedampte extract van de kolomzuivering (6.2.1) aan tot 10 ml met hexaan en breng over in een scheitrechter van 100 ml. Extraheer de PCB's met drie keer 25 ml DMSO. Verzamel de DMSO extracten in een scheitrechter van 500 ml en voeg vervolgens 100 ml blanco water toe. Extraheer de PCB's terug met twee keer 50 ml hexaan en damp de verzamelde hexaanextracten in tot 1 ml onder een stikstofstroom.
- verwijdering door extractie met acetonitrile :
Voeg aan het ingedampte eluaat van de kolomzuivering (6.2.1) ongeveer 1 ml hexaan-verzadigde acetonitrile toe. Laat 5 minuten krachtig schudden. De hexaanlaag wordt van de acetonitrilelaag gescheiden en met een nieuwe hoeveelheid acetonitrile geextraheerd. De extractie gebeurt driemaal, waarna de verzamelde acetonitrile-extracten ingedampt worden tot 1 ml.

De zuivering met DMSO geeft hogere rendementen dan deze met acetonitrile (80-100% vergeleken met 30-60%). De procedure is echter omslachtiger.

Verwijdering van storend zwavel:

In sommige gevallen kan het noodzakelijk zijn om het in de olie aanwezige zwavel te verwijderen. Zwavel verstoort door de vorming van een brede piek het PCB-chromatogram.

- verwijdering van zwavel met koper:
Koperpoeder wordt voor gebruik geactiveerd door een behandeling met verdund salpeterzuur, gevolgd door overvloedig wassen met water en nadien aceton. De aceton wordt verwijderd door droogblazen met stikstof. Geactiveerd koperpoeder kan 2 maanden bewaard worden onder een aploair solvent. 2 g koperpoeder wordt toegevoegd aan 1 ml eindextract (ontdaan van eventuele kristallijne zwavel door filtratie) en het geheel wordt gedurende 1 minuut geschud. Onmiddellijk hierna wordt met behulp van een wegwerppipet het extract van het koperpoeder gescheiden. Koper kan immers bij langdurig contact de degradatie van PCBs en aanverwante verbindingen bevorderen.
- verwijderen van zwavel met TBA-reagens:
Voeg aan 1 ml extract achtereenvolgens 1 ml isopropanol, 1 ml TBA reagens en een spatelpunt natriumsulfiet toe. Sluit af en schud gedurende 1 minuut. Voeg 5 ml water toe en schud gedurende 2 minuten. Scheid de hexaanfase af en was de waterfase tweemaal na met 1 ml hexaan. Voeg de hexaanfasen samen , droog met Na₂SO₄ en damp in door droogblazen met stikstof tot een eindvolume van 1 ml.

6.3 ANALYSETECHNIEK

6.3.1 INJECTORS

split/splitless:

injectievolume : 0,5 µl tot 2 µl

injectortemperatuur : 250 °C tot 280 °C

splitless time : tussen 0,5 en 1,5 min.

on-column en PTV:

injectievolume : 10 µl tot 100 µl

temperatuursprogramma : afhankelijk van merk en type

6.3.2 OVEN TEMPERATUUR PROGRAMMA

Voorbeeld van een typisch programma voor de bepaling van PCB :

begintemperatuur : 50 °C tot 150 °C

gradient 1 : 10 °C/min. tot 50 °C/min.

eindtemperatuur 1 : 130 °C tot 250 °C

gradient 2 : 2.5 °C/min. tot 5 °C/min.

eindtemperatuur 2 : 290 °C tot 325 °C

eindtijd isotherm : 5 min. tot 15 min.

De chromatografische scheiding van de PCB componenten wordt uitgevoerd op een capillaire kolom met apolaire fase (hoofdstuk 4). Als draaggas wordt helium of waterstof gebruikt.

6.3.3 MS-DETECTOR

In geval van MS-detectie wordt de massaspectrometer ingesteld naar maximale respons voor de ionen 218, 264, 414 en 502 (met als referentiegas heptacosyl (PFTBA)). **Alternatief wordt een automatische tuning uitgevoerd (afhankelijk van de gebruikte software).** Het kwantificeren van de componenten wordt uitgevoerd in SIM(SIR)-modus, gebruik makend van de inwendige standaardmethode. In tabel 1 zijn de specifieke massa's van de moleculaire ionen in functie van de substitutiegraad weergegeven. Deze ionen (minimum **2** 3 per congeneer) worden in SIM-groepen ondergebracht, naargelang de retentietijdsgebieden van de verschillende PCB-groepen. De PCB congenen worden elk gekwantificeerd t.o.v. hun overeenkomstige 13C-verbinding.

De interface temperatuur bedraagt typisch 275 °C, en de brontemperatuur 250 °C.

In figuur 1 is een GC-MS ionenchromatogram weergegeven voor de hexachloorbifeny-congeneren in een Arochlormengsel. In figuur 2 zijn de overeenkomstige inwendige standaarden weergegeven.

6.3.4 ECD-DETECTOR

- ECD-temperatuur : tussen 300 °C en 350 °C
- make-up gas : stikstof of argon/methaan (95/5) met een debiet van 20 ml/min. tot 40 ml/min.

In figuur 3 is een typisch GC/ECD-chromatogram weergegeven dat bekomen wordt voor het Arochlormengsel (5.2.3) na injectie op een 5%fenyl-methylsilicone kolom..

PCB-congeneer	m/e natieve	m/e ¹³ C-gemerkte	relatieve intensiteit
trichloro PCB 28, 31	256	268	100
	258	270	98
	260	272	32
tetrachloro PCB 52	290	302	77
	292	304	100
	294	306	49
pentachloro PCB 101, 118	324	336	62
	326	338	100
	328	340	65
hexachloro PCB 138, 153, 163	358	370	51
	360	372	100
	362	374	81
heptachloro PCB 178, 180	394	406	100
	396	408	98
	398	410	53

Tabel 1 : m/e-waarden en relatieve intensiteiten voor de verschillende PCB-congeneren

7 KALIBRATIE

7.1 GC/MS-BEPALING

Analyseer de kalibratie-oplossing (5.2.2) en bereken de experimentele relatieve respons-factoren als volgt:

$$ERRF_i = \frac{A_i \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C_i}$$

met

$ERRF_i$ = experimentele relatieve responsfactor van congeneer i.

A_i = piekoppervlak van de PCB-congeneer in de kalibratiestandaard

C_i = concentratie van de PCB-congeneer in de kalibratiestandaard (µg/ml)

C_{IS} = concentratie van de overeenkomstige C13-inwendige standaard in de kalibratiestandaard (µg/ml)

A_{IS} = piekoppervlak van de overeenkomstige C13-inwendige standaard in de kalibratiestandaard

7.2 GC/ECD-BEPALING

Om te corrigeren voor eventuele invloed van olie in het monsterextract op het ECD-sigitaal, moet de kalibratiestandaard aangemaakt worden in olie en onderworpen worden aan de zuiveringsprocedure die voor de monsters is gebruikt.

De kalibratiestandaard wordt aangemaakt als volgt : weeg in een kolfje van 50 ml, 5 g blanco olie af. Voeg 1.0 ml van de kalibratie-doperingsoplossing (5.2.3) toe en 1.0 ml van de doperingsoplossing PCB-30 (5.2.3). Onderwerp 250 µl van deze oplossing aan de basis zuiveringsprocedure (6.2) en/of aan eventueel bij de monsters toegepaste aanvullende of alternatieve zuiveringsprocedures. Analyseer het eindextract en identificeer de pieken met de gegevens uit tabel 2. Bereken de experimentele relatieve retentietijd (ERRT) voor elke piek als volgt:

$$ERRT_i = \frac{t_i - t_{30}}{t_{209} - t_{30}}$$

met

i = de beschouwde piek

t = de retentietijd

30 = PCB-30

209 = PCB-209

Bereken de experimentele relatieve responsfactoren van de PCB-congeneren als volgt:

$$ERRF_i = \frac{A_i \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C_i}$$

met

ERRF_i = experimentele relatieve responsfactor van congeneer i.

A_i = piekoppervlak van het PCB-congeneer in de kalibratiestandaard

C_i = concentratie van het PCB-congeneer in de 50 ml kalibratiestandaard (µg/l)

C_{IS} = concentratie van de interne standaard (PCB-209) in de 50 ml kalibratiestandaard (µg/l)

A_{IS} = piekoppervlak van de interne standaard (PCB-209) in de kalibratiestandaard

Stel een tabel op met de ERRTs en de ERRFs van elk congeneer zoals tabel 2.

PCB-congeneer	ERRT (voorbeeld)	ERRF (voorbeeld)
30	0.0000	0.72
28	0.1165	0.74
52	0.1850	0.41
101	0.3557	0.58
118	0.4769	0.76
153	0.5210	0.68
138	0.5744	0.72
180	0.7034	1.13
209	1.0000	1.00

Tabel 2 : ERRTs en ERRFs van de congenen gebruikt voor calibratie

8 IDENTIFICATIE

8.1 GC/MS-BEPALING

In geval van GC/MS-meting is de identificatie van de congenen gebaseerd op de retentietijden en de ionenratio's (relatieve intensiteiten). Deze moeten voldoen aan de criteria vermeld in CMA/6/D.

8.2 GC/ECD-BEPALING

In geval van GC/ECD-meting is de identificatie van de congenen gebaseerd op de retentietijden. Deze moeten voldoen aan de criteria vermeld in CMA/6/D.

Naast de retentietijd is, zeker in geval van ECD-detectie, de patroonherkenning een belangrijke parameter die tot identificatie van de aanwezige PCB's kan bijdragen. Wordt geen duidelijk PCB-patroon herkend, dan kan geen uitsluitel gegeven worden over de afwezigheid van interferenties en dient de GC-analyse herhaald te worden met een kolom van een andere polariteit of dient overgegaan te worden op MS-detectie.

9 BEREKENING VAN HET PCB-GEHALTE

9.1 GC/MS-BEPALING

Het gehalte van de congenen wordt gegeven door de onderstaande formule:

$$C_i = \frac{A_i \cdot g_{IS}}{A_{IS} \cdot ERRF_i \cdot G}$$

met

C_i = concentratie van het PCB-congeneer in mg/kg olie

A_i = de piekoppervlakte van PCB-congeneer i in het monster

A_{IS} = de piekoppervlakte van de overeenkomstige C13-inwendige standaard in het monster

$ERRF_i$ = experimentele relatieve responsfactor van PCB-congeneer i.

g_{IS} = de hoeveelheid inwendige standaard toegevoegd aan de monsteroplossing (6.1.1) in μg

G = de hoeveelheid oliemonster in de monsteroplossing (6.1.1) in gram

9.2 GC/ECD-BEPALING

Het gehalte van de congenen wordt gegeven door de onderstaande formule:

$$C_i = \frac{A_i \cdot C_{IS} \cdot 10}{A_{IS} \cdot ERRF_i \cdot G}$$

met

C_i = de congeneerconcentratie in mg/kg olie

C_{IS} = de concentratie van de interne standaard (PCB-209) in de 10 ml monsteroplossing (6.1.2) ($\mu\text{g/l}$)

A_i = de piekoppervlakte voor congeneer i in het monster

A_{IS} = de piekoppervlakte van de inwendige standaard in het monster

$ERRF_i$ = de experimentele relatieve responsfactor voor het PCB congeneer

G = hoeveelheid oliemonster in de monsteroplossing (6.1.2) (milligram)

10 KWALITEITSPARAMETERS

Voor de kwaliteitseisen ivm procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

10.1 RESPONSLINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6. Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreeerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de interne standaard nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

10.2 GASCHROMATOGRAFISCH SCHEIDINGSPERCENTAGE

Injecteer op regelmatige basis het Arochlormengsel (5.2.2 voor MS en 5.2.3 voor ECD). Identificeer de onderstaande kritische paren aan de hand van het voorbeeld in figuur 3.

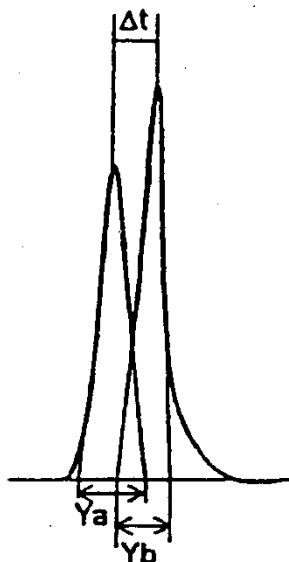
In geval van meting met GC-ECD dient voldaan te zijn aan volgende eisen:

- PCB-84 en PCB-101 moeten volledig gescheiden zijn
- de resolutie van het congenerenpaar 28/31 is minstens 0,5 (50%)
- de resolutie van het congenerenpaar 141/179 is minstens 0,8 (80%)
- de resolutie van het congenerenpaar 118/149 is minstens 0,5 (50 %)

De resolutie wordt gedefinieerd als de verhouding van de afstand tussen de maxima van twee pieken enerzijds en hun gemiddelde piekbreedte aan de basis anderzijds. De resolutie wordt berekend met de volgende formule:

$$\text{Resolutie} = \frac{2 \Delta t}{Y_A + Y_B}$$

met Δt , Y_A en Y_B als weergegeven in onderstaande figuur:



In geval van meting met GC-MS dient voldaan te worden aan minstens één van de volgende eisen:

- de resolutie van het congenerenpaar 28/31 bedraagt minstens 0.5 (50%)
- de resolutie van het congenerenpaar 138/163 bedraagt minstens 0.5 (50%)

Opmerking:

In geval van MS meting kan de scheiding van de kritische paren ook gecontroleerd worden aan de hand van de piekhoogte en de valleihogte: de verhouding tussen de valleihogte enerzijds en de hoogte van de piek met de laagste respons anderzijds dient kleiner te zijn dan 0,9. Alternatief kan gebruik gemaakt worden van de verhouding tussen enerzijds (piekhoogte laagste piek – valleihogte) en anderzijds de piekhoogte van de laagste piek, deze verhouding dient groter te zijn dan 0,5.

10.3 RESPONSFACTOREN EN RELATIEVE RESPONSFACTOREN

Aan de hand van een kalibratiestandaardoplossing worden de responsfactoren of de relatieve responsfactoren bepaald die nadien zullen gebruikt worden voor de berekeningen van de concentraties. Binnen éénzelfde analysereeks mogen de responsfactoren en relatieve responsfactoren niet meer dan 10 % van het reeksgemiddelde afwijken. In geval van ECD-detectie mogen zij niet meer dan 20 % afwijken van de waarde bekomen in de laatste lineariteitscontrole.

10.4 GEVOELIGHEID VAN DE ECD-DETECTOR

De gevoeligheid van de ECD-detector wordt gemeten met een standaard van hexachloorbenzeen in nonaan. De concentratie van de oplossing wordt zodanig gekozen dat bij een injectie van het standaard injectievolume 1 pg hexachloorbenzeen op de kolom gebracht wordt. De signaal/ruis-verhouding van de gemeten piek moet minstens gelijk zijn aan 20.

11 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

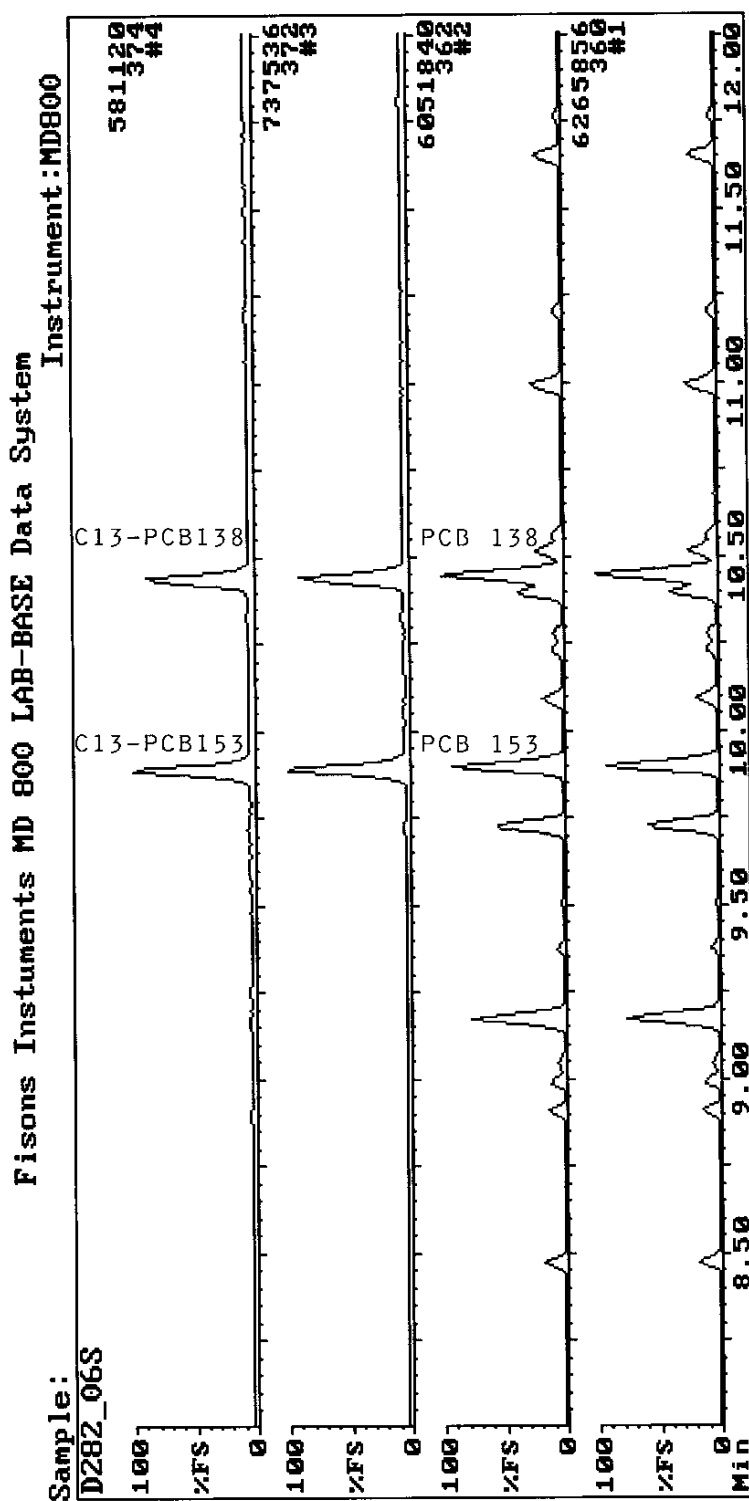
12 RAPPORTERING

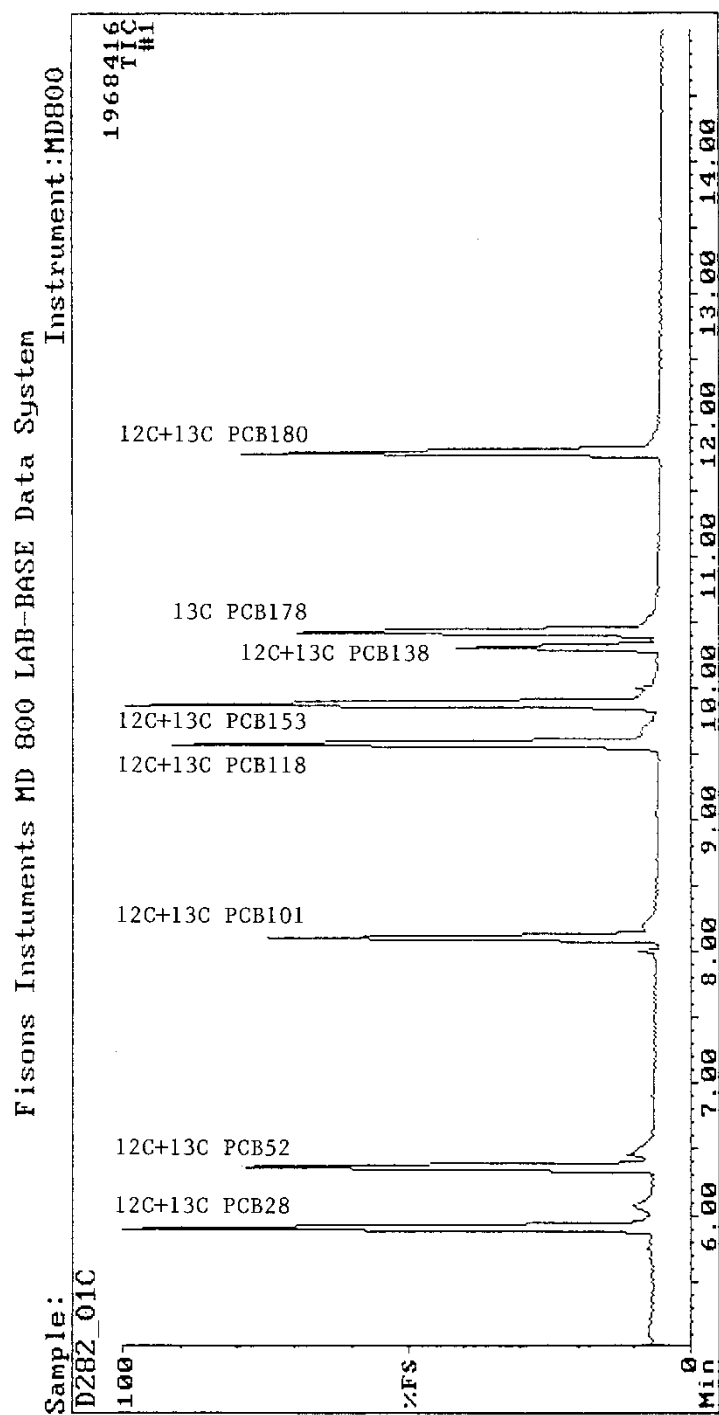
Voor stalen geanalyseerd onder erkenning wordt voor de rapportering (eenheden en maximale rapportagegrenzen) verwezen naar CMA/6/A.

13 REFERENTIES

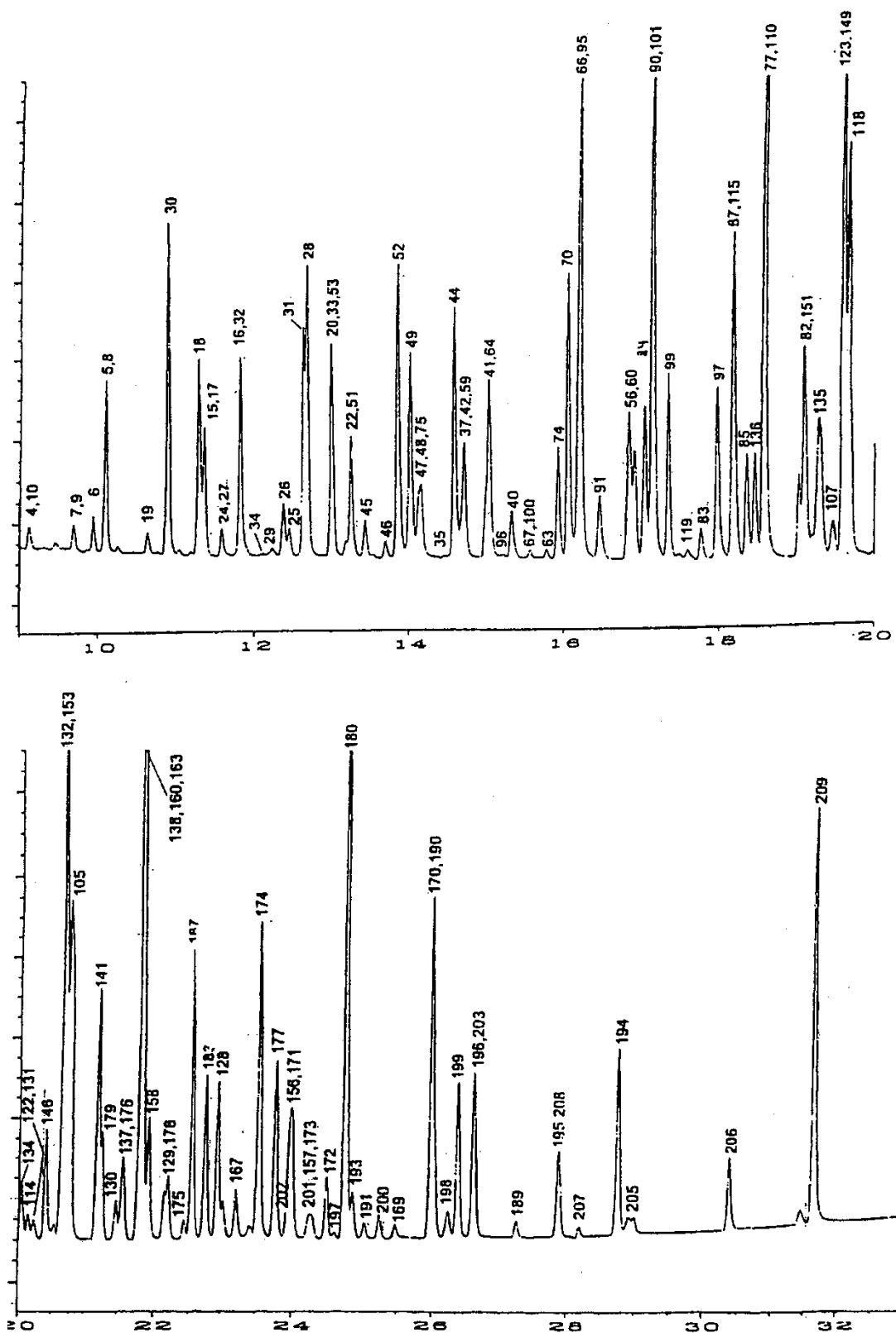
- NBN EN 12766-1 :2000 Aardolieproducten en gebruikte oliën - Bepaling van PCBs en verwante producten - Deel 1 : Scheiding en bepaling van geselecteerde PCB-congeneren met gaschromatografie (GC) met gebruik van een elektronen-invangdetector (ECD)
- **NBN EN 12766-2 : Aardolieproducten en gebruikte oliën - Bepaling van PCBs en verwante producten - Deel 2 : Berekening van het gehalte aan polychloorbifenylen (PCB's)**
- Gaschromatographische Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (DIN 38407-3, 2000)

Figuur 1 : GC/MS-ionenchromatogram van de hexachlorobifenylen.

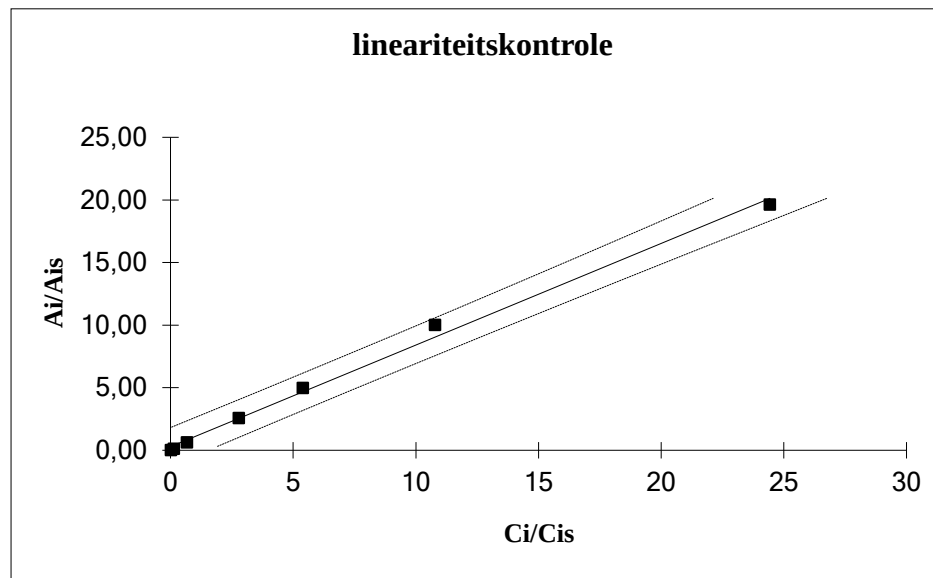


Figuur 2 : GC-MS total ion chromatogram voor een PCB-congenerenstandaard.

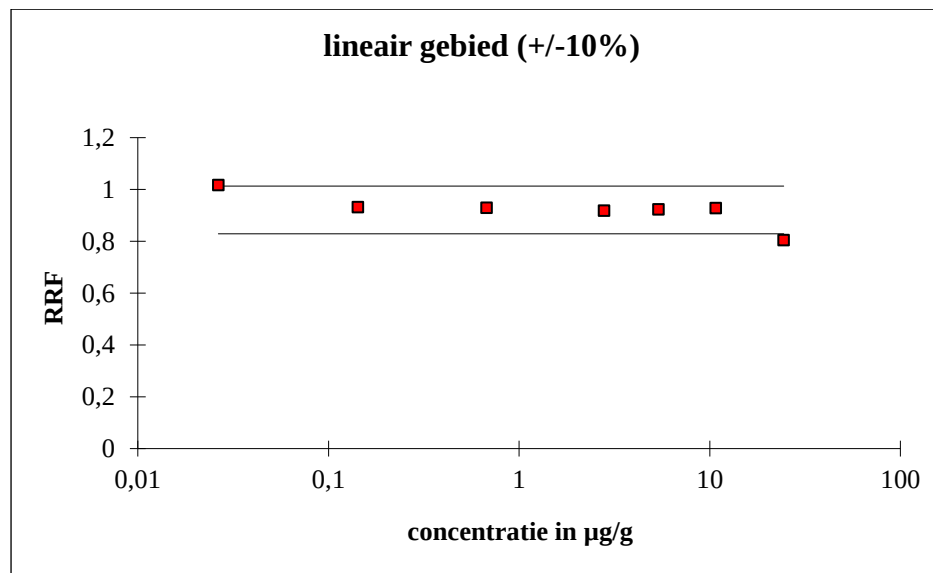
Figuur 3 : GC-ECD chromatogram voor het Arochlormengsel (5%fenyl-methylsilicone fase)



Figuur 4



Figuur 5



Polycyclische aromatische koolwaterstoffen

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	4
2	Principe	5
2.1	<i>Extractie</i>	5
2.2	<i>Zuivering</i>	5
2.3	<i>Identificatie en kwantificering van de PAK's</i>	5
2.3.1	GC-MS	5
2.3.2	HPLC	6
3	Apparatuur en materiaal	6
4	Reagentia en oplossingen	7
5	Monsterbewaring en -voorbehandeling	9
6	Analyseprocedure	10
6.1	<i>Extractie</i>	10
6.1.1	Bodem, slib en vast afval	10
6.1.2	Waterstalen	12
6.1.3	Oliestalen	15
6.2	<i>Zuivering</i>	15
6.3	<i>GC-MS analyse</i>	17
6.3.1	Werkwijze voor finale concentrering en toevoeging van de 'recovery'-standaard	17
6.3.2	Meting	17
6.3.3	Kalibratie	17
6.3.4	Identificatie	19
6.3.5	Kwantificering	19
6.4	<i>HPLC-analyse</i>	19
6.4.1	Werkwijze voor finale concentrering (niet van toepassing in geval van on-line SPE):	19
6.4.2	Meting	19
6.4.3	Kalibratie	20
6.4.4	Identificatie	21
6.4.5	Kwantificering	21
7	Kwaliteitscontrole	21
7.1	<i>Responslineariteit</i>	21
7.2	<i>Chromatografische scheiding</i>	22
7.3	<i>Recuperatierendement van de interne standaarden</i>	22
8	Prestatiekenmerken	22
9	Rapportering	22
10	Referenties	23

BIJLAGE A	24
BIJLAGE B	25
BIJLAGE C	26

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/B van november 2018.

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's), ook wel polyaromatische koolwaterstoffen of polyaromaten genoemd, ontstaan ondermeer bij het gebruik van synthetische en fossiele brandstof en bij de verbranding van organisch materiaal bij hoge temperatuur. Polyaromatische koolwaterstoffen vormen een wereldverspreid probleem zowel in de derde wereldlanden als in de geïndustrialiseerde gebieden.

De hieronder beschreven analysemethode wordt gebruikt voor het bepalen van PAK's met gaschromatografie (GC) of met vloeistofchromatografie :

- in bodem, met inbegrip van onderwaterbodem of sediment;
- in slib, voor zover ontwaterd tot een droge stof gehalte van min. 5 %;
- in vaste afvalstoffen;
- in grondwater, eluaten en waterig afval;
- in olie en organische solventen.

Deze methode geldt niet voor de bepaling van PAK's in afvalstoffen die in of als meststof of bodemverbeterend middel worden gebruikt zoals compost, digestaten, aanverwante input- en outputstromen van de verwerking van biologisch afval, zuiveringsslib. Hiervoor geldt de methode CMA/3/W.

Deze procedure is gericht op de kwantificering van volgende componenten:

- naftaleen
- acenaftyleen
- acenafteen
- fluoreen
- fenantreen
- anthraceen
- fluorantheen
- pyreen
- benz(a)anthraceen
- chryseen
- benzo(b)fluorantheen
- benzo(k)fluorantheen
- benzo(a)pyreen
- indeno(1,2,3,c,d)pyreen
- dibenzo(a,h)anthraceen
- benzo(g,h,i)peryleen

De bovenstaande lijst omvat de zogenaamde "16 van EPA".

2 PRINCIPE

2.1 EXTRACTIE

Vaste monsters en slibmonsters met voldoende hoge droge stof gehalte worden eerst vermengd met diatomeeënaarde of Na_2SO_4 als droogmiddel en nadien aan een PLE-extractie ('pressurized liquid extraction') of soxhletextractie met een n-hexaan/aceton mengsel onderworpen. Oliemonsters worden verdund met n-hexaan.

Waterstalen worden vloeistof/vloeistof geëxtraheerd met dichloormethaan of hexaan. Voor grondwaterstalen kan ook vaste fase extractie (SPE) toegepast worden.

De controle van de extractierendementen wordt uitgevoerd door voorafgaandelijke additie van deuterium gemerkte PAK's in geval van GC-MS detectie of van een surrogaatverbinding in geval van HPLC detectie.

2.2 ZUIVERING

Indien nodig wordt een zuiveringsprocedure toegepast om interferenties te elimineren. Deze bestaat uit adsorptiechromatografie over silica en/of alumina.

Extracten van waterstalen worden in de regel niet gezuiverd.

Verduunningen van oliestalen worden gezuiverd door fractionatie over silica.

2.3 IDENTIFICATIE EN KWANTIFICERING VAN DE PAK'S

PAK's kunnen zowel gaschromatografisch als vloeistofchromatografisch bepaald worden. In geval van gaschromatografische analyse (GC) gebeurt de detectie met een massaspectrometer (MS), in geval van vloeistofchromatografie (HPLC) met een combinatie van een fluorescentie- en UV- of DAD-detector. Ook LC/MS en GC-MS/MS kunnen toegepast worden. In geval van afvalstoffenanalyse wordt het gebruik van GC-MS of GC-MS/MS aanbevolen.

2.3.1 GC-MS

De eigenlijke meting vindt plaats m.b.v. een gaschromatograaf (GC), uitgerust met een massaspectrometrische detector (MS), volgens de 'selected ion monitoring' (SIM) methode. Alternatief kan, mits voldoende detecteerbaarheid en mits aanpassing van de hieronder gegeven concentraties van kalibratie- en doeringsstandaarden, in "full scan" modus gewerkt worden uitgaande van geëxtraheerde ionchromatogrammen. De meting mag ook met GC-MS/MS uitgevoerd worden (SRM).

De identificatie van een te bepalen polyaromaat steunt op de vergelijking van de retentietijd in het specifieke ionchromatogram van staal en kalibratie-oplossing. De kwantificering verloopt volgens de interne standaard-methode, waarbij gekende hoeveelheden van deuterium-gemerkte componenten als interne standaarden vóór de extractie aan het staal worden toegevoegd. Minstens 5 deuterium-gemerkte polyaromaten worden als interne standaarden gebruikt. Voorbeelden zijn : D8-naftaleen, D10-anthraceen, D10-fluorantheen, D10-pyreen, D12-benzo(b)fluorantheen, D12-benzo(k)fluorantheen, D12-benzo(a)pyreen, D12-indeno(1,2,3,c,d)-pyreen en D12-benzo(g,h,i)peryleen. D8-naftaleen is in de gekozen reeks inwendige standaarden steeds aanwezig.

Gehalten worden berekend gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakken van de meest karakteristieke ionen voor de PAK's en de interne standaarden.

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 één of meerdere zgn. 'recovery'-standaarden juist voor de instrumentele meting kan men de terugvindingsrendementen van de afzonderlijke interne standaarden bepalen. Voorbeelden van geschikte recoverystandaarden zijn D10-1-methylnaftaleen, D12-triphenylene, D12-peryleen of een andere niet-coëluerende verbinding.

2.3.2 HPLC

De vloeistofchromatograaf (HPLC) is ofwel uitgerust met een MS detector, ofwel met een combinatie van fluorescentie detector (FD) en een UV of een diode array detector (DAD).

De identificatie van een te bepalen polyaromaat steunt op de vergelijking van zijn retentietijd in het staal en in de kalibratieoplossing.

In geval van gecombineerde fluorescentie/UV-detectie kan de kwantificering zowel volgens de interne of de externe standaard methode gebeuren.

- Interne standaard : aan het staal wordt vóór de extractie minstens één geschikte interne standaard toegevoegd, bv. 6-methylchryseen. De correctie voor terugvinding gebeurt aan de hand van deze interne standaard. Aan alle stalen wordt ook minstens één surrogaatverbinding toegevoegd;
- Externe standaard : in dit geval wordt gecorrigeerd voor terugvinding aan de hand van factoren die bepaald werden bij de validatie. Aan de stalen wordt minstens één surrogaatverbinding toegevoegd. Alternatief kan gebruik gemaakt worden van kalibratiestandaarden die aangemaakt worden in water en die de volledige analyseprocedure doorlopen; op die manier wordt automatisch gecorrigeerd voor verliezen bij de extractie-, zuivering-, en injectiestap. Controle van het goede verloop van de analyse gebeurt aan de hand van de terugvinding van een surrogaatverbinding.
- In geval van online-SPE kan i.p.v. de additie van een surrogaatverbinding gekozen worden om in elke meetreeks aan minstens 1 staal een matrixadditie van de 16 PAK uit te voeren.

In geval van MS-detectie verloopt de kwantificering volgens de interne standaard methode (zie 2.3.1).

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 mortier en stamper (porselein)
- 3.4 in geval van PLE extractie: PLE-apparaat, bv. Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor met extractiecellen van 11 tot 33 ml en opvangvials van 40 tot 60 ml
- 3.5 in geval van soxhlet extractie: soxhletapparaat van 100-250 ml, extractiehulzen, elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling
- 3.6 in geval van vloeistof-vloeistofextractie: scheitrechter (500-1000 ml)
- 3.7 injectiespuiten van 50-250 µl voor het doperen met resp. interne standaard, 'recovery' standaard en surrogaat.
- 3.8 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet

- 3.9 glazen chromatografische kolommen, i.d. 10-15 mm, met gefritteerde basis en teflonkraan; de kolommen zijn voorzien van een slijpstuk bovenaan waarop een broomtrechter geplaatst kan worden
- 3.10 erlenmeyers (100 en 250 ml)
- 3.11 maatcilinder (100 ml)
- 3.12 GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadrupool-type en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur. De GC is eventueel uitgerust met een PTV of on-column groot-volume injector
- 3.13 Fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase (5%fenylmethylpolysiloxaan, DB5-MS of gelijkwaardig), bv. 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m
Opmerking:
op een apolaire kolomfase kunnen benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen en benzo(j)fluorantheen niet van elkaar gescheiden worden. Indien deze componenten op de gebruikte kolom niet gescheiden kunnen worden, moeten ze berekend worden als een vast percentage van hun som (resp. 50%, 25%, 25%).
- 3.14 HPLC uitgerust met gradiënt pomp, ontgassingseenheid, kolomthermostatisatie, fluorescentiedetector, variabele UV-detector of diode array detector, autosampler en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur. Alternatief kan een MS-detector gebruikt worden.
- 3.15 een HPLC-kolom geschikt voor PAK-analyse, bv. een reversed phase C18 kolom, van 100 tot 250 mm lengte, met een diameter van 2 tot 4,6 mm en een deeltjesgrootte van 3 tot 10 μ m
- 3.16 injectiespuit van 10 μ l
- 3.17 glazen amberkleurige monsterflesjes (penicillineflesjes) van 5 ml
- 3.18 in geval van off-line vaste fase extractie (SPE): afzuigeenheid voor de simultane extractie van waterstalen
- 3.19 in geval van on-line vaste fase extractie: automaat en sturingseenheid voor de automatische percolatie van meerdere waterstalen doorheen adsorbentia, de desorptie van de adsorbentia met mobiele fase en de injectie in de meetapparatuur

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 n-hexaan, petroleumether (40-60°C), isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan: residu-analyse (of gelijkwaardig)
- 4.2 aceton, dichloormethaan, nonaan, toluen: residu-analyse (of gelijkwaardig)
- 4.3 methanol, isopropanol, ethylacetaat : residu-analyse (of gelijkwaardig)
- 4.4 acetonitril: minstens 'gradiënt' kwaliteit
- 4.5 natriumsulfaat (Na_2SO_4): granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.6 diatomeeënaarde (celite, kieselguhr, ..): korrelgrootte 0.02-0.1 mm
- 4.7 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid
- 4.8 silica, geactiveerd: een laag van ongeveer 25 mm silica (70-230 mesh) wordt in een schaal verwarmd gedurende minstens 16 u op 130°C en vervolgens bewaard bij 130°C in de droogoven; voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen
- 4.9 silicagel 3 % H_2O : voeg aan de geactiveerde silica (4.8) in een erlenmeyer gravimetrisch 3 % H_2O toe, sluit de erlenmeyer af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; de aldus bereide silica kan een week bewaard worden
- 4.10 alumina, geactiveerd, basisch of neutraal, 70-230 mesh: aluminiumoxide wordt geactiveerd door verhitten gedurende minstens 15 u bij 450°C en wordt nadien bewaard bij 130°C in een droogoven; de bewaartermijn is op max. 1 maand gesteld; voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen

- 4.11 koperpoeder (grof)
- 4.12 tetrabutylammoniumwaterstofsulfietreagens (TBA-reagens): voeg 5 g natriumsulfiet toe aan een 0,1 M oplossing van tetrabutylammoniumwaterstofsulfiet in isopropanol
- 4.13 HPLC-water : ultrapuur
- 4.14 Brij 35 (Polyoxyethylene(23)lauryl ether), bv. 30% oplossing
- 4.15 SPE-kolommetjes of patronen geschikt voor PAK-extractie (bv. C18)

Standaardoplossingen

Opmerkingen:

- de hieronder beschreven werkwijze vertrekt van vaste producten waarbij de hoofdstandaarden zelf aangemaakt worden. In de handel zijn echter reeds bereide en gecertificeerde PAK mengsels verkrijgbaar.
- met betrekking tot de houdbaarheid van de standaarden is nonaan als solvent de beste keuze, maar ook toluen of een ander niet-vluchtig alkaan mag gebruikt worden. In geval van groot-volume injectie kan het gebruik van meer vluchtige alkanen aangewezen zijn.
- wanneer de oplosbaarheid te laag is wordt een minimale hoeveelheid aceton toegevoegd.

Standaardoplossingen voor GC-MS bepaling

Hoofdstandaardoplossingen:

- 4.16 natieve PAK's:
van elk van de te analyseren PAK's wordt, uitgaande van zuiver (min. 98%) vast product een stockoplossing van bv. 100 µg/g in n-nonaan bereid
- 4.17 interne standaarden:
van minstens 5 isotoopgemerkte PAK's, gekozen over het volledige retentietijdsgebied, wordt uitgaande van zuiver (min.98%) vast product een stockoplossing van bv. 100 µg/g in n-nonaan bereid. Voorbeelden zijn:
 - D8-naftaleen
 - D10-anthraceen
 - D10-fluorantheen
 - D10-pyreen
 - D12-benzo(b)fluorantheen
 - D12-benzo(k)fluorantheen
 - D12-benzo(a)pyreen
 - D12-indeno(1,2,3,c,d)pyreen
 - D12-benzo(g,h,i)peryleen.
- 4.18 recoverystandaard:
van elke recoverystandaard wordt rechtstreeks, uitgaande van zuiver (min.98%) vast product een werkoplossing van bv. 100 µg/g in n-nonaan bereid

Werkoplossingen:

- 4.19 interne standaard-werkoplossing (IS doperingsstandaard):
door menging van de individuele hoofdstandaardoplossingen van de deuterium-gemerkte PAK's wordt een interne standaard-werkoplossing bereid met een concentratie van bv. 10 µg/g van elk van de interne standaarden in n-nonaan
- 4.20 standaard-werkoplossingen:
uitgaande van de hoofdstandaardoplossingen van de natieve en deuterium gemerkte PAK's worden standaard-werkoplossingen in n-nonaan bereid die de te analyseren PAK's bevatten

in oplopende concentraties van bv. 0.02 tot 5 µg/g en de interne standaarden in een constante concentratie van bv. 1 µg/g

Standaardoplossingen voor HPLC bepaling

Opmerking:

hieronder wordt een typische werkwijze beschreven. Aanpassingen in functie van het meetbereik zijn mogelijk waarbij het aantal standaard-werkoplossingen kan variëren.

Hoofdstandaardoplossingen:

4.21 natieve PAK's

van elk van de te analyseren PAK's wordt, uitgaande van zuiver (min. 98%) vast product een stockoplossing van bv. 100 µg/ml in acetonitrile of een ander geschikt oplosmiddel bereid.

4.22 surrogaatoplossing:

van een niet-coëluerende en niet in de te analyseren monsters voorkomende PAK wordt, uitgaande van zuiver (min. 98%) vast product, een stockoplossing van bv. 100 µg/ml in acetonitrile of een ander geschikt oplosmiddel bereid.

Werkoplossingen:

4.23 standaard-werkoplossingen:

uitgaande van de hoofdstandaardoplossingen van de PAK's worden standaard-werkoplossingen in acetonitrile bereid die de te analyseren PAK's bevatten in concentraties van bv. 2 tot 1000 ng/ml, waarbij de laagste concentraties bedoeld zijn voor het opstellen van de fluorescentie-kalibratierechte en de hoogste voor het opstellen van de UV-kalibratierechte (inzonderheid deze van acenaftyleen)

Opmerking:

in geval van SPE kan gebruik gemaakt worden van standaarden in water die de ganse analyseprocedure doorlopen. Uitgaande van de hoofdstandaardoplossingen van de PAK's worden 1 of meerdere standaard-werkoplossingen in acetonitrile bereid die aan 5 blancowaterstalen worden toegevoegd zodanig dat 0.05 tot 25 ng van elke PAK op de analytische kolom gebracht wordt. Typisch wordt aan 1 l water waarvan 100 ml aan de SPE extractie zal onderworpen worden 1 ml van een 50 ng/ml acetonitrile oplossing toegevoegd om 5 ng op de analytische kolom te brengen.

5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor monsterconservering en -bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

Grondwaterstalen (gewoonlijk bemonsterd in het kader van bodemonderzoek) worden bij aankomst in het labo opgeschud en men laat de stalen gedurende minstens 4 uur rusten zodat de deeltjes kunnen uitzakken. Aansluitend worden de stalen voorzichtig gedecanteerd. Niet meer dan de helft van de bovenstaande waterlaag wordt gedecanteerd om zo weinig mogelijk deeltjes in bewerking te nemen. Alle andere types waterstalen worden in de regel niet vooraf gedecanteerd!

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

6.1.1 BODEM, SLIB EN VAST AFVAL

De monsterontsluiting gebeurt standaard met warme ontsluitingstechnieken. Voor stalen met gering watergehalte zoals bodemstalen wordt standaard een PLE-extractie met hexaan/acetone toegepast. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone soxhletextractie met hexaan/acetone.

Voor stalen met een watergehalte van meer dan 30% (bv. waterbodem na decantatie, zuiveringsslib enz.) is enkelvoudige PLE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de PLE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag. In dat geval wordt de extractie met soxhlet uitgevoerd. In geval van baggerspecie en waterbodem kan het monster ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C alvorens de PLE-extractie uit te voeren. Voor bodemstalen met een watergehalte van minder dan 40% kan ook een dubbele PLE-extractie uitgevoerd worden. Ook bij onvoldoende aantoonbaarheid omwille van een te laag droge stof gehalte (bv. slibstalen met minder dan 5% droge stof), kan het monster ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C. Alternatief wordt een meervoudige soxhletextractie uitgevoerd.

Voor waterbodem, en bagger- en ruimingsspecie is het eveneens toegestaan om de stalen in te dikken of te drogen door middel van vriesdrogen. Worden stalen ingedikt dan dient dit vermeld te worden op het analyseverslag. Shreddermaterialen die plastic componenten bevatten kunnen problemen geven bij warme extractie met acetone/hexaan; shreddermaterialen met plastic worden daarom steeds geëxtraheerd met hexaan alleen.

Werkwijze voor PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig;
- weeg een hoeveelheid diatomeeënaarde af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- breng in de extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vul de extractiecel verder op met zeezand;
- voeg in geval van GC-MS analyse m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte PAK in het eindextract bv. 1 µg/g zal bedragen (opm.: in geval van groot-volume injectie wordt een i.f.v. het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; typisch wordt 1 ng van elke PAK geïnjecteerd);
- voeg in geval van HPLC analyse m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de surrogaat werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van de surrogaat in het eindextract ca. 25 ng/ml zal bedragen;
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap';
- voer de extractie uit met onderstaande typische PLE instellingen (ipv hexaan mag ook petroleumether, isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden)

HEAT	5 min	PRESSURE	70 - 100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Acetone/Hexaan 50/50
PURGE	150 sec	SOL # 2	- %

CYCLES	1	SOL # 3	- %
--------	---	---------	-----

- damp het extract (ca. 20-40 ml) in tot 2 à 3 ml; in geval van LV-GC wordt het extract niet ingedampt en wordt de aceton uit het extract gewegwassen met water.

Werkwijze voor dubbele PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig;
- weeg een hoeveelheid droogmiddel (diatomeeënaarde of natriumsulfaat) af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- breng in de extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig (indien nodig wordt het monster verdeeld over 2 cellen); vul de extractiecel verder op met zeezand;
- voeg in geval van GC-MS analyse m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte PAK in het eindextract bv. 1 µg/g zal bedragen (opm.: in geval van groot-volume injectie wordt een i.f.v. het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; typisch wordt 1 ng van elke PAK geïnjecteerd);
- voeg in geval van HPLC analyse m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de surrogaat werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van de surrogaat in het eindextract ca. 25 ng/ml zal bedragen;
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap';
- voer een eerste extractie uit met aceton, met onderstaande typische PLE instellingen (ipv hexaan mag ook petroleumether, isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden)

HEAT	5 min	PRESSURE	70 - 100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Aceton 100 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	- %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- voer een tweede extractie uit met aceton/hexaan, met onderstaande typische PLE instellingen;

HEAT	5 min	PRESSURE	70 - 100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Aceton/Hexaan 50/50
PURGE	150 sec	SOL # 2	- %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- Voeg beide extracten samen en homogeniseer
- Was de aceton uit het extract weg met water
- Droog het extract met natriumsulfaat en damp in tot 2-3ml (niet in geval van LV-GC)

Werkwijze voor soxhletextractie:

- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen met aceton/hexaan (50/50) gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof;

- voer, in geval van een slibmonster of soortgelijk vrij nat monster, eerst een chemische droging van het monster met natriumsulfaat uit door afwegen in een mortier van een hoeveelheid (ca. 10 g) van het homogene monster tot op 0.01 g nauwkeurig, afwegen van minstens een equivalente hoeveelheid natriumsulfaat tot op 0.01 g nauwkeurig, en vermengen met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- weeg, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, 1 - 30 g van het (desgevallend vooraf met natriumsulfaat vermengde) monster af tot op 0.01 g nauwkeurig, breng in de extractiehuls van de vooraf gereinigde soxhlet-opstelling, en dicht af met een voorgereinigde glaswolprop;
- voeg in geval van GC-MS analyse m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte PAK in het eindextract bv. 1 µg/g zal bedragen (opm.: in geval van groot-volume injectie wordt een i.f.v. het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; typisch wordt 1 ng van elke standaard geïnjecteerd); voeg in geval van HPLC analyse m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de surrogaat werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van de surrogaat in het eindextract bv. 25 ng/ml zal bedragen;
- extraheer met een gekende hoeveelheid aceton gedurende ca. 3 uur;
- voeg n-hexaan toe aan de rondbodemkolf (evenveel als er aceton toegevoegd werd)
- extraheer met het n-hexaan/aceton mengsel gedurende ca. 16 uur;
- vervang de koeler van de soxhletopstelling door een destillatie-opstelling en damp het extract in tot ca. 20 ml; damp het extract daarna verder in onder stikstofstroom tot ca. 2-3 ml; in geval van LV-GC wordt het extract niet ingedampt en wordt de aceton uit het extract gewegwassen met water.

Werkwijze voor PAK in shreddermaterialen (soxhletextractie met n-hexaan):

- droog het shreddermateriaal in een oven bij 40°C
- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen met hexaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof
- weeg ongeveer 10g van het gedroogd monster af in de soxhlethuls
- extraheer met n-hexaan gedurende 16 uur
- neem van het soxhletextract een deel af overeenkomend met ongeveer 1 g staal (of minder, afhankelijk van het verwachte PAK-gehalte) en voeg hieraan een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte PAK in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen. In geval van groot-volume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; doorgaans wordt 1 ng van elke standaard geïnjecteerd)
- damp het extract in tot 1 ml (niet in geval van LV-GC)
- indien nodig zuiver het extract op (zie 6.2).

Opmerkingen

- indien op het niet ingedampte extract andere bepalingen dienen uitgevoerd te worden (minerale olie, EOX, ...) dan wordt eerst hiervan een hoeveelheid afgenomen;
- indien het extract aan een kolomzuivering onderworpen wordt dan dient vooraf een solventwissel naar hexaan uitgevoerd te worden (bv. door indampen of door wegwassen van de aceton).

6.1.2 WATERSTALEN

Hieronder zijn de volgende extractiemethoden beschreven:

- vloeistof-vloeistof (met hexaan of een ander alkaan of dichloormethaan)
- off-line vaste fase extractie met C18

- on-line vaste fase extractie met C18

Voor de bovenstaande extractiemethoden werden kwantitatieve en herhaalbare terugvindingen aangetoond.

Opmerking:

Deelmonstername (waarbij slechts een deel van de flesinhoud gebruikt wordt) is toegestaan, zowel bij vloeistof/vloeistof-extractie als bij vaste-fase extractie, op voorwaarde dat aan het waterstaal een niet-schuimend detergent (bv. 0.05% Brij35) of een watermengbaar solvent (methanol >5% of isopropanol >15%) als additief toegevoegd wordt om de componenten van de glaswand en van de eventueel aanwezige gesuspendeerde deeltjes te verwijderen. Indien Brij35 gebruikt wordt, wordt aanbevolen om een 'backflush' injectie toe te passen bij de GC-meting, om vervuiling van de chromatografische kolom te voorkomen. Belangrijk bij deelstaalname is dat de toegepaste werkwijze vooraf gevalideerd wordt; de terugvinding van de componenten kan immers beïnvloed worden door o.a. de contacttijd tussen staal en additief, het volume ingenomen staal, het aantal extracties, etc. Bij de SPE-extractie dient in het bijzonder het doorbraakvolume gecontroleerd te worden, aangezien dit varieert in functie van het gekozen additief en het type, merk en hoeveelheid adsorbens.

Werkwijze voor vloeistof/vloeistof extractie:

- weeg de monsterfles tot op 0.1 g nauwkeurig;
- breng de volledige inhoud van de monsterfles over in een geschikte scheitrechter; in geval van decantatie (cfr supra) wordt maximum de helft van de bovenstaande fase overgebracht in de scheitrechter.
- in geval van analyse met interne standaard : breng ca 1 ml aceton in een penicillineflesje; voeg m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard-werkoplossing toe aan de aceton, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte PAK in het eindextract bv. 1 µg/g zal bedragen; breng m.b.v. een pasteurpipet de bovenstaande acetonoplossing met interne standaarden over naar de scheitrechter; spoel het penicillineflesje enkele malen na met DCM of hexaan (of een ander alkaan) en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter;
- in geval van HPLC analyse: voeg m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de surrogaat werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van de surrogaat in het eindextract ca. 25 ng/ml zal bedragen;
- spoel de monsterfles na met extractiemiddel (dichloormethaan, petroleumether, hexaan, iso-hexaan, cyclohexaan of een ander alkaan) en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter; de hoeveelheid extractiesolvent dient minstens 1/20 van de staalhoeveelheid te bedragen

Opmerking:

dient op het waterstaal ook een minerale olie bepaling te gebeuren dan wordt als extractievloeistof hexaan (of een ander alkaan) gebruikt; ook wordt het waterstaal in dat geval aangezuurd tot pH 2 en wordt aan het waterstaal de nodige hoeveelheid zout toegevoegd conform de procedure voor minerale olie.

- schud het geheel krachtig gedurende ca 3 min;
- laat de organische fase af over een filter gevuld met Na₂SO₄;
- herneem de spoel- en extractiestap minstens nog 1 keer;
- damp de verzamelde extracten in onder een stikstofstroom tot een eindvolume van ca 2-3 ml (niet in geval van LV-GC);
- Indien geen opzuivering toegepast wordt dan wordt het extract verder behandeld volgens 6.3 (voor GC/MS) of 6.4 (voor HPLC);
- voor sterk verontreinigde extracten kan een zuivering over silica, alumina of een combinatie van silica en alumina uitgevoerd worden. Het extract wordt dan verder behandeld volgens 6.2. Extracten die specifiek met zwavel verontreinigd zijn kunnen zonodig verder gezuiverd worden door behandeling met koper of tetrabutylammoniumwaterstofsulfiet (TBA reagens). Indien het extract aan een kolomzuivering onderworpen wordt dan dient vooraf een solventwissel naar hexaan uitgevoerd te worden (bv. door indampen of door wegwassen van de aceton);

- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud.

Werkwijze voor off-line vaste fase extractie met C-18 (voor grondwaterstalen):

- in geval van analyse met interne standaard : breng ongeveer 1 ml aceton in een penicillineflesje; voeg m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard-werkoplossing toe aan de aceton; breng m.b.v. een pasteurpipet de bovenstaande acetoplossing met interne standaarden over naar de scheitrechter; spoel het penicillineflesje enkele malen na met aceton en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter;
- in geval van HPLC analyse: voeg m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de surrogaat werkoplossing toe aan het staal;
- schud het geheel krachtig gedurende 60 min;
- breng de monsterflessen of deelmonsters hiervan in het daarvoor voorziene compartiment van het extractie-apparaat;
- indien nodig wordt het monster gefiltreerd over een 0,45 µm filter nadat isopropanol (of een ander "oplossend" additief) in de monsternamefles toegevoegd is.
- *wassen en conditioneren van de SPE-kolommetjes*: het kolommetje achtereenvolgens spoelen met 2 kolomvolumes dichloormethaan, 1 kolomvolume methanol en 1 kolomvolume ultrapuur water zonder vacuüm (niet laten droog komen);
- *extractie*: de geconditioneerde kolommetjes op de vacuümkamer plaatsen en vullen met ultrapuur water; de stalen eventueel overbrengen in een maatcilinder; het uiteinde van de teflonleiding rechtstreeks in de stalen of in de maatcilinders plaatsen en verbinden met de SPE-kolommetjes via een adapter; de vacuümpomp opzetten en de stalen opzuigen; nadat de stalen zijn opgezogen, maatcilinder naspoelen met ultrapuur water en het vacuüm nog gedurende 5 minuten aanhouden; droog de SPE-kolommetjes via vacuüm, doorblazen met N₂ of vacuümcentrifuge;
- *desorptie*: elueer de PAKs van de kolom met 2 kolomvolumes dichloormethaan; blaas de SPE-kolommetjes uit met N₂; damp het extract in onder een stikstroom tot een eindvolume van ca 1 ml; weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud;

Opmerking:

De off-line SPE kan eventueel geautomatiseerd uitgevoerd worden.

Werkwijze voor on-line vaste fase extractie met C-18 (voor grondwaterstalen; enkel HPLC):

- voeg m.b.v. een injectiespuit een hoeveelheid van de surrogaat werkoplossing toe aan de waterstalen, zodanig dat ongeveer 0,5 ng van de surrogaat op de analytische kolom zal gebracht worden. In geval van de interne standaard methode wordt een hoeveelheid van de interne standaardoplossing toegevoegd;
- schud het geheel krachtig gedurende 60 min;
- breng de monsterflessen of deelmonsters hiervan in het daarvoor voorziene compartiment van het extractie-apparaat;
- indien nodig wordt het monster gefiltreerd over een 0,45 µm filter nadat isopropanol (of een ander "oplossend" additief) in de monsternamefles toegevoegd is.
- voer de automatische SPE-extractie uit; onderstaand is een typisch voorbeeld gegeven van een SPE-programma met C18 adsorbens:
 - conditioneer de SPE patroon met acetonitrile of methanol (elutie gedurende 2 min met zuiver solvent aan een debiet van 3 ml/min);
 - was de SPE patroon met HPLC-water (elutie gedurende 2 min met aan een debiet van 3 ml/min);
 - pomp max. 200 ml waterstaal (de hoeveelheid is afhankelijk van de verwachte verontreiniging) doorheen de SPE patroon aan een debiet van 3 ml/min;

- was de SPE patroon met HPLC-water (elutie gedurende 1 min aan een debiet van 3 ml/min)
- desorbeer de SPE patroon met mobiele fase (50/50 acetonitrile/water) in backflush, start de analyse en herneem de stappen van conditionering en extractie voor een volgend monster.

Opmerking:

verschillende toestellen voor de on-line vaste fase extractie zijn beschikbaar; voor de koppeling met de meetapparatuur en de bediening wordt verwezen naar de instructies van de fabrikant.

6.1.3 OLIESTALEN

- weeg ca 0,1 g oliestaal af en los op in 1 ml hexaan;
- voeg m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard-werkoplossing toe aan het monster, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte PAK in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen.

6.2 ZUIVERING

Indien nodig (bij onzuivere chromatogrammen) worden de bekomen extracten aan de volgende zuiveringsprocedures onderworpen:

- bodem, sediment en vaste afvalstoffen:
een eerste zuivering gebeurt door elutie van het extract doorheen een kolom gevuld met silica. In weinige gevallen is nadien nog een bijkomende zuivering nodig over alumina. Alternatief kan een gecombineerde silica/alumina zuivering toegepast worden.
- waterstalen:
in de regel wordt geen zuivering toegepast tenzij het zwaar belaste afvalwaters betreft. In het laatste geval worden bovenstaande zuiveringsprocedures toegepast.
- oliestalen:
verduningen van oliestalen en ook extracten van milieumonsters met een belangrijk oliegehalte worden aan een fractionatie over silicagel onderworpen, waarbij door een geschikte keuze van elutiesolventen de alifatische minerale oliecomponenten van de aromatische kunnen gescheiden worden. De fractie die de PAK's bevat wordt indien nodig verder gezuiverd over alumina.

Extracten die specifiek met zwavel verontreinigd zijn kunnen zonodig verder gezuiverd worden door behandeling met koper of tetrabutylammoniumwaterstofsulfiet (TBA reagens).

Bij het einde van de zuiveringsprocedure dient het extract tenslotte klaargemaakt te worden voor de GC of HPLC meting.

Opmerking:

In geval van deelmonsternamen kunnen de hieronder beschreven zuiveringen uitgevoerd worden met kleinere hoeveelheden reagentia.

Werkwijze voor zuivering over silica:

- vul een chromatografische kolom met 5 g silicagel/3% H_2O en daarboven 2 cm Na_2SO_4 ;
- breng het ingedampt monsterextract (in hexaan) boven op de kolom en elueer met 60 ml n-hexaan/dichloormethaan (80/20 v/v), waarmee tegelijkertijd het oorspronkelijk recipiënt wordt nagespoeld;
- damp het eluaat onder stikstofstroom in tot 2 à 3 ml.

Werkwijze voor zuivering over alumina (bij onvoldoende zuivering over silica):

- vul een chromatografische kolom met 5 g geactiveerde alumina en daarboven 2 cm Na_2SO_4 ;
- breng het ingedampt monsterextract (in hexaan) boven op de kolom en elueer met 50 ml n-hexaan/dichloormethaan (50/50 v/v), waarmee tegelijkertijd het oorspronkelijk recipiënt wordt nagespoeld;
- damp het eluaat onder stikstofstroom in tot een volume van 2-3 ml.

Werkwijze voor de gecombineerde silica/alumina zuivering:

- vul een chromatografische kolom (i.d. 10 mm) met achtereenvolgens 1 g alumina, 3 g silica en ca. 1 cm Na_2SO_4 ;
- spoel de kolom met 12 ml n-hexaan;
- breng het ingedampt monsterextract (in hexaan) boven op de kolom, spoel het oorspronkelijk recipiënt na met 2 ml hexaan en elueer met 10 ml n-hexaan; deze prefractie mag verwijderd worden, ze bevat eventueel aanwezige alkanen;
- elueer daarna met 20 ml n-hexaan/dichloormethaan (50/50 v/v);
- damp het eluaat onder stikstofstroom in tot een volume van 2-3 ml.

Werkwijze voor de fractionatie van olieverdunningen over silica ¹:

- vul een chromatografische kolom (i.d. 10 mm) met 3 g geactiveerde silica en daarboven 0,5 cm Na_2SO_4 ;
- breng 10 ml DCM op de kolom en laat doorlopen tot het solventniveau zich 1 mm boven de Na_2SO_4 laag bevindt;
- breng 10-20 ml hexaan op de kolom en laat doorlopen tot het solventniveau zich 1 mm boven de Na_2SO_4 laag bevindt;
- breng 1 ml olieverdunning (of extract) op de kolom en laat doorlopen tot het solventniveau zich 1 mm boven de Na_2SO_4 laag bevindt;
- voeg druppelsgewijs hexaan toe en laat langzaam doorlopen met een debiet gelijk aan de toevoegsnelheid (het solventniveau bevindt zich steeds 1 mm boven de Na_2SO_4 laag) tot 10 ml solvent opgevangen worden; deze fractie bevat de alifatische koolwaterstoffen;
- voeg druppelsgewijs een 1/1 mengsel DCM/aceton toe en laat langzaam doorlopen met een debiet gelijk aan de toevoegsnelheid (het solventniveau bevindt zich steeds 1 mm boven de Na_2SO_4 laag) tot minstens 10 ml solvent opgevangen worden; deze fractie bevat de aromatische koolwaterstoffen;
- damp het eluaat van de aromatische koolwaterstoffen onder stikstofstroom in tot een volume van 2-3 ml;
- voer desnoods een bijkomende zuivering uit over alumina.

Opmerking:

de kolom is mits tussentijds reinigen met DCM en hexaan herbruikbaar voor een volgend staal
de activiteit van silica is afhankelijk van het lot, de luchtvochtigheid en de activeringstemperatuur; aanpassing van de elutievolumes kan nodig zijn; er wordt best vooraf uitgetest in welke mate de alifatische koolwaterstoffen nog voorkomen in de aromatische fractie en omgekeerd en of de aromatische koolwaterstoffen kwantitatief teruggevonden worden.

Werkwijze voor zuivering met koper (enkel indien resterende zwavelinterferentie):

- activeer het koperpoeder: breng een hoeveelheid koperpoeder in een glazen recipiënt, voeg 1N HNO_3 toe tot het poeder onder staat en laat enkele minuten inwerken. Spoel het poeder overvloedig met water en vervolgens met aceton, laat drogen aan de lucht. Geactiveerd koperpoeder kan 2 maanden bewaard worden onder een apolair solvent.
- voeg aan het tot 5-10 ml ingedampt extract geleidelijk koperpoeder toe tot geen onmiddellijke zwartverkleuring door reactie met het aanwezige zwavel meer optreedt;
- breng aansluitend het extract over naar een amberkleurig monsterflesje voor verdere behandeling (langdurig contact met koper dient vermeden te worden).

Werkwijze voor zuivering met TBA-reagens (enkel indien resterende zwavelinterferentie):

- voeg aan het ingedampte extract achtereenvolgens 1 ml isopropanol, 1 ml TBA reagens en een spatelpunt natriumsulfiet toe;
- sluit af en schud gedurende 1 min;
- voeg 5 ml water toe en schud gedurende 2 min;
- scheid de organische fase af en was de waterfase tweemaal na met 1 ml hexaan;
- voeg de hexaanfasen samen en droog met Na_2SO_4 .

6.3 GC-MS ANALYSE

6.3.1 WERKWIJZE VOOR FINALE CONCENTRERING EN TOEVOEGING VAN DE 'RECOVERY'-STANDAARD

- breng het ingedampt monsterextract over in een amberkleurig monsterflesje, waarin ev. vooraf 1 ml n-nonaan als 'keeper' is gebracht;
- spoel de wanden van de erlenmeyer tenminste driemaal na met enkele ml dichloormethaan, en breng deze eveneens over;
- damp het extract in naar een eindvolume van ongeveer 1 ml;
- voeg m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de 'recovery' standaard-werkoplossing toe aan het eindextract, zodanig dat de concentratie bv. 1 $\mu\text{g/g}$ bedraagt.

In geval van groot-volume injectie zijn de 3 eerste stappen niet van toepassing en wordt een i.f.v. het injectievolume aangepaste hoeveelheid recovery standaard toegevoegd (typisch wordt 1 ng recovery standaard geïnjecteerd).

6.3.2 METING

Van de preparaten en van de standaard-werkoplossing voor GC-MS kalibratie wordt standaard 1 μl splitless of on-column in de gaschromatograaf geïnjecteerd. Alternatief kan groot-volume injectie met een PTV injector of een on-column injector met solvent vapour exit toegepast worden. De chromatografische scheiding van de componenten wordt normaal uitgevoerd op een apolaire capillaire kolom met chemisch gebonden fase. De detectie van de componenten gebeurt met een lage resolutie massaspectrometer in de SIM-mode, met selectie en registratie van het molecuulair ion van de te analyseren PAK's, de deuterium-gemerkte interne standaarden en de 'recovery'-standaard. Alternatief kan gebruik gemaakt worden van de full scan modus, met extractie van de voor de PAK's specifieke ionchromatogrammen. Gezien de verminderde detecteerbaarheid in full scan modus dienen de concentraties van de kalibratiestandaard en de doperingshoeveelheden van inwendige standaarden en recoverystandaard verhoogd te worden.

De massaspectrometer wordt ingesteld naar maximale respons voor de ionen 131, 219, 264 en 414 m.b.v. het referentiegas PFTBA. **Alternatief wordt een automatische tuning uitgevoerd (afhankelijk van de gebruikte software).**

De typische GC-MS werkvoorwaarden voor PAK-analyse zijn weergegeven in tabel I in bijlage. Een typisch totaal ionchromatogram van de kalibratie-oplossing is weergegeven in figuur I in bijlage.

6.3.3 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende PAK's gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij wordt elke component gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde deuterium-gemerkte PAK die bij het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

- aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met minstens één kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten minstens één kalibratie-oplossing geïnjecteerd. De RRFen voor elke te bepalen component worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

$$RRF_i = \frac{A_i C_{IS}}{A_{IS} C_i}$$

met

RRF_i = relatieve responsfactor van PAK-component i

A_i = piekoppervlakte van PAK-component i bij injectie van de kalibratie-oplossing

C_i = concentratie (in ng/ μ l) van PAK-component i in de kalibratie-oplossing

C_{IS} = concentratie (in ng/ μ l) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratie-oplossing

A_{IS} = piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van de kalibratie-oplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratie-oplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd.

- aan de hand van 'bracketing'. De kalibratiereeks wordt geïnjecteerd minstens bij het begin en bij het einde van de meetreeks. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.
- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.
- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie-oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PAK en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.

Opmerking:

Voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard bepaald wordt t.o.v. de overeenkomstige 'recovery'-standaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \cdot C_{RS}}{A_{RS} \cdot C_{is}}$$

met

RRF_{is}	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
A_{is}	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratie-oplossing
C_{is}	=	concentratie (in ng/ μ l) van de interne standaard in de kalibratie-oplossing
C_{RS}	=	concentratie (in ng/ μ l) van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratie-oplossing
A_{RS}	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige recoverystandaard bij injectie van de kalibratie-oplossing

6.3.4 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van natieve PAK's in de monsters wordt bevestigd op basis van de criteria voor retentietijd zoals vermeld in CMA/6/D. Aangezien er voor de PAK slechts 1 ion gemeten kan worden, is er geen criterium voor de ionenratio's.

De identificatie van interne standaarden is eveneens gebaseerd op de karakteristieke m/z en op de elutievolgorde zoals experimenteel vastgelegd (zie figuur I in bijlage).

In tabel I van de bijlage zijn de karakteristieke m/z van de natieve en gemerkte PAK's weergegeven, en staat voor elke natieve PAK een typische overeenkomstige interne standaard vermeld.

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

6.3.5 KWANTIFICERING

Voor de monsterextracten worden de ionenchromatogrammen geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Van de geïdentificeerde PAK worden de piekoppervlakten behorende bij het meest intense ion berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

De terugvindingen van de inwendige standaarden worden berekend aan de hand van hun relatieve responsfactor.

6.4 HPLC-ANALYSE

6.4.1 WERKWIJZE VOOR FINALE CONCENTRERING (NIET VAN TOEPASSING IN GEVAL VAN ON-LINE SPE):

- breng het ingedampde extract over naar een puntbuis;
- voeg aan het ingedampde extract 1 ml acetonitrile toe;
- damp in tot ca 0.8 ml;
- leng aan met acetonitrile tot een welbepaald volume, bv. 1 ml

6.4.2 METING

Van de preparaten en van de standaard-werkoplossingen voor HPLC kalibratie wordt een welbepaalde hoeveelheid, bv. 20 μ l, in de vloeistofchromatograaf geïnjecteerd. De chromatografische scheiding van de componenten wordt uitgevoerd op een C18 kolom. De detectie van de componenten gebeurt met een fluorescentiedetector gecombineerd met een DAD of UV detector. De typische HPLC werkvoorwaarden voor PAK-analyse zijn weergegeven in tabel II in bijlage. Een

typisch fluorescentiechromatogram van de kalibratie-oplossing is weergegeven in figuur II in bijlage.

Opmerking : HPLC kan ook gecombineerd worden met MS-detectie. De kwantificering gebeurt dan aan de hand van interne standaarden. Voor de kalibratie wordt verwezen naar 6.3.3; voor de berekening wordt verwezen naar 7.2.

Voor acenaftyleen wordt geen fluorescentiesignaal waargenomen, zodat de bepaling van deze verbinding aan de hand van het UV absorptie chromatogram dient te gebeuren.

De fluorescentiedetector is, mits juiste programmering, aanzienlijk gevoeliger dan de UV of DAD detector; voor zeer lage concentraties kan het fluorescentiechromatogram niet bevestigd worden door een analoog UV chromatogram; onduidelijke fluorescentiechromatogrammen dienen dan ook bevestigd te worden met GC-MS.

De optimale instelling van de fluorescentiedetector is sterk afhankelijk van het type toestel. De in bijlage weergegeven programmering is dan ook bij wijze van voorbeeld opgenomen.

6.4.3 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende PAK's kan zowel met interne als met externe standaard gebeuren. Voor interne standaard wordt verwezen naar 6.3.3. Voor externe standaard kan de kalibratie op verschillende manieren gebeuren :

- aan de hand van de responsfactor (RF), bepaald met één kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten een kalibratie-oplossing geïnjecteerd. De concentraties van de PAK in deze kalibratie-oplossing liggen ongeveer in het midden van het lineair gebied of zijn representatief voor de verwachte monsterconcentraties. De RFen voor elke te bepalen component worden vervolgens bepaald uit de oppervlakte en de concentratie van de component :

$$RF_i = \frac{A_i}{C_i}$$

met

RF_i = gevoeligheids- of responsfactor, in ml/μg

A_i = piekoppervlak van de PAK-verbinding in de kalibratiestandaard

C_i = concentratie van de PAK-verbinding in de kalibratiestandaard, in μg/ml

De berekening van de staalconcentraties van een meetreeks gebeurt aan de hand van de gemiddelde RFen van de kalibratie-oplossingen aan het begin en op het einde van de meetreeks;

- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden minstens 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan nul en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. Daarbij mag maximum 1 punt verwijderd worden en er dienen minstens 4 punten (verschillend van de oorsprong) behouden te worden. Indien het laagste punt weggelaten wordt dient de rapportagegrens aangepast te worden. Indien het hoogste punt weggelaten wordt, wordt het meetbereik bovenaan ingeperkt. De correlatiecoëfficiënt dient groter te zijn dan 0.995 en de afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 10% bedragen. Als de kalibratiestandaarden de staalopwerking doorlopen mogen de punten 15% afwijken. De

kalibratierechten dienen niet bij elke analysereeks geconstrueerd te worden; in dat geval wordt aan de hand van 2 kalibratie-oplossingen (uit het hoog en laag concentratiegebied) om een welbepaald aantal stalen (max. 10), nagegaan of het bekomen signaal niet te sterk afwijkt van de te bekomen waarde. Een maximale afwijking van 10% t.o.v. de kalibratierechte is toegelaten (15% indien de kalibratiestandaarden de volledige staalopwerking doorlopen). Is de afwijking groter dan dient de kalibratierechte opnieuw bepaald te worden.

6.4.4 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van PAK's in de monsters wordt bevestigd op basis van de onderstaande gegevens:

- de retentietijd dient te voldoen aan de criteria in CMA/6/D;
- de simultane aanwezigheid van pieken in zowel het fluorescentiechromatogram als het UV chromatogram op de juiste retentietijden, voor zover het aanwezige concentratieniveau dit toelaat;
- in geval van onzuivere chromatogrammen dient de aanwezigheid van PAK's bevestigd te worden door een GC-MS analyse.

Gezien de hogere specificiteit van de fluorescentiedetector gebeurt, met uitzondering van acenaftyleen, de kwantificatie op basis van de piekoppervlakten of –hoogten bekomen in het fluorescentiechromatogram.

6.4.5 KWANTIFICERING

Voor de monsterextracten worden de chromatogrammen geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Van de geïdentificeerde PAK worden de piekoppervlakten berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de responsfactoren of kalibratierechte bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

7 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie (GC), procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

7.1 RESPONSILINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6. Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de interne standaard nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

7.2 CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

In geval van GC-MS analyse wordt de kolomkwaliteit geverifieerd aan de hand van de scheiding van een kritische paar, bv. benzo(b)fluorantheen en benzo(k)fluorantheen in het chromatogram van de kalibratie-oplossing.

In geval van HPLC-analyse kan de kolomkwaliteit geverifieerd worden aan de hand van de scheiding van bv. het kritische paar acenafteen en fluoreen in het fluorescentiechromatogram van de kalibratie-oplossing.

Alternatief kan de kolomkwaliteit geverifieerd worden aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard. Het aantal platen N_{th} wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left(\frac{t_{R_i}}{w_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is t_{R_i} de waargenomen retentietijd voor de verbinding i en $w_{1/2}$ de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

7.3 RECUPERATIERENDEMENT VAN DE INTERNE STANDAARDEN

Voor de eisen aan de terugvindingen van de interne standaarden wordt verwezen naar CMA/6/D.

Opmerkingen :

- hogere terugvindingen kunnen te wijten zijn aan interferenties op het specifiek ion van de interne standaard; in dat geval wordt een andere interne standaard gebruikt voor de kwantificering (bij voorkeur een interne standaard die qua retentietijd dichtst bij de betreffende PAK ligt). De hoge terugvinding kan echter ook te wijten zijn aan onderdrukking van de overeenkomstige recoverystandaard; in dat geval wordt de terugvinding van de interne standaard berekend t.o.v. een andere recoverystandaard.
- Een te lage terugvinding van de interne standaarden kan wijzen op de aanwezigheid van een adsorbens, bv. actieve kool of vliegias. Dit dient vermeld te worden op het analyseverslag; op verzoek van de klant kan de extractie hernomen worden met tolueen als extractiemiddel.

8 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

9 RAPPORTERING

Voor stalen geanalyseerd onder erkenning wordt voor de rapportering (eenheden en maximale rapportagegrenzen) verwezen naar CMA/6/A.

10 REFERENTIES

- Procedure conform Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group, USA en TNRCC method 1006, Texas.

BIJLAGE A

Tabel I: Typische GC-MS werkvoorwaarden voor de bepaling van PAK's

Kolomspecificaties : DB-5MS of equivalent, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm

GC-instellingen

Draaggas en druk : Helium, 75 kPa

Injectiemodus : Splitless (purge on na 1 min)

Split vent : 30 ml / min

Septum purge : 1 ml / min

Injectievolume : 1 µl

Injectietemperatuur : 300°C

Interfacetemperatuur : 275°C

MS-instellingen

Brontemperatuur : 250°C

Electronenenergie : 70 eV

SIM-ionen : zie tabel 1

Temperatuursprogrammatie GC-oven

125°C : isotherm gedurende 1 min

125°C → 205°C: 20°C / min

205°C → 305°C: 10°C / min

305°C : isotherm gedurende 15 min

totale duur : 30 min

PAK-component	m/z	Kwantificering t.o.v.
Naftaleen	128	D8-naftaleen
Acenaftyleen	152	"
Acenaftteen	153	"
Fluoreen	166	D10-anthraceen
Fenantreen	178	"
Anthraceen	178	"
Fluorantheen	202	D10-fluorantheen
Pyreen	202	D10-pyreen
Benz(a)anthraceen	228	"
Chryseen	228	"
Benzo(b)fluorantheen	252	D12-benzo(b)fluorantheen
Benzo(k)fluorantheen	252	D12-benzo(k)fluorantheen
Benzo(a)pyreen	252	D12-benzo(a)pyreen
Indeno(1,2,3,c,d)pyreen	276	D12-indeno(1,2,3,c,d)pyreen
Dibenzo(a,h)anthraceen	278	D12-benzo(g,h,i)peryleen
Benzo(g,h,i)peryleen	276	"
D8-naftaleen	136	
D10-anthraceen	188	
D10-fluorantheen	212	
D10-pyreen	212	
D12-benzo(b)fluorantheen	264	
D12-benzo(k)fluorantheen	264	
D12-benzo(a)pyreen	264	
D12-indeno(1,2,3,c,d)pyreen	288	
D12-benzo(g,h,i)peryleen	288	
D12-chryseen	240	

BIJLAGE B**Tabel II: Typische HPLC werkvoorwaarden voor de bepaling van PAK's**

Kolomspecificaties : VYDAC C18 201TP54 250x4mm

HPLC-instellingen

Injectievolume : 20 µl

Kolomtemperatuur : 35°C

Gradiënt :

Tijd (min)	Acetonitrile %	Water %
0	50	50
10	50	50
50	100	0
60	50	50
70	50	50

Fluorescentiedetector en DAD programmatie :

	DAD	Fluorescentie (zie NEN 5771)	
PAK	λ_{max} voor UV	Aanbevolen $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$	Geoptimaliseerde $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$
Naftaleen	220	280/340	280/334
Acenaftyleen	227	280/340	292/324
Acenafteen	229		
Fluoreen	261	280/340	268/308
Fenantreen	251	280/340	292/366
Anthraceen	252	305/430	253/402
Fluorantheen	236	305/430	360/460
Pyreen	240	305/430	336/376
Benz(a)anthraceen	287	305/430	288/390
Chryseen	267	305/430	268/383
Benzo(b)fluorantheen	256	305/430	300/436
Benzo(k)fluorantheen	307	305/430	308/414
Benzo(a)pyreen	296	305/430	296/408
Benzo(g,h,i)peryleen	299	305/430	300/410
Dibenzo(a,h)anthraceen	297	305/430	297/398
Indeno(1,2,3,c,d)pyreen	250	305/500	302/506

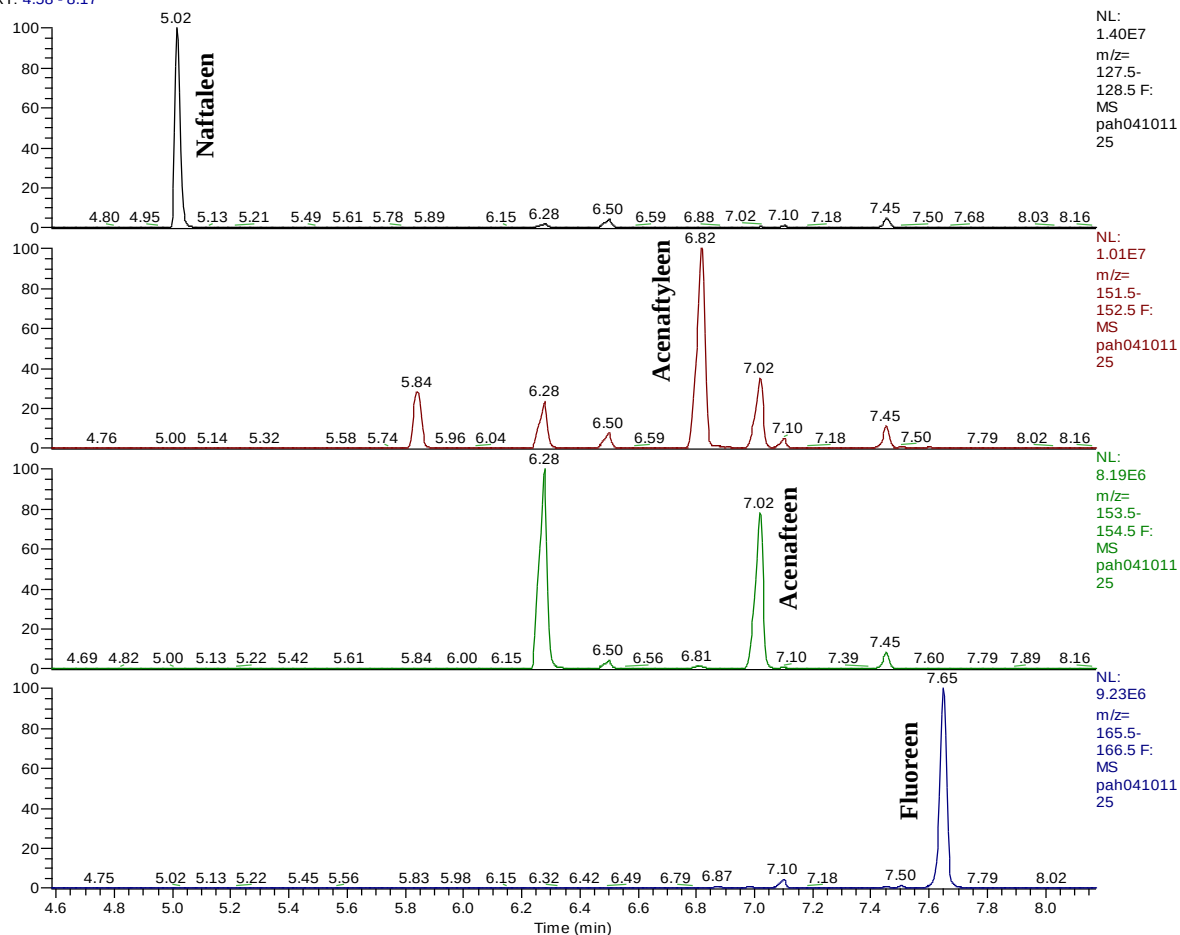
BIJLAGE C

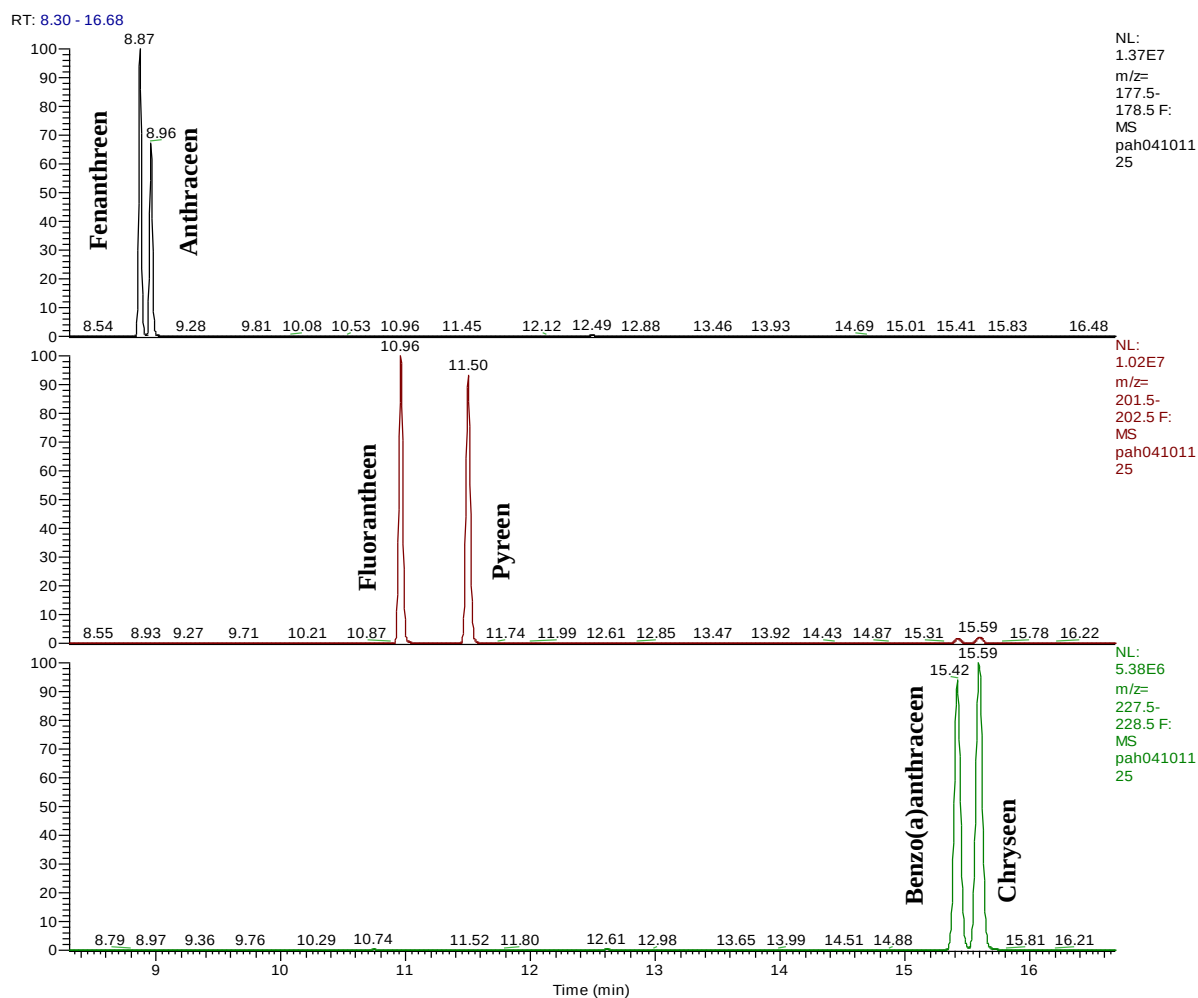
D:\NOR120-2004\...PAH041011\pah04101125

12/10/2004 08:07:04

Std 5 F

RT: 4.58 - 8.17

**Figuur I : Totaal ionen chromatogram voor een PAK kalibratie-oplossing – deel 1**

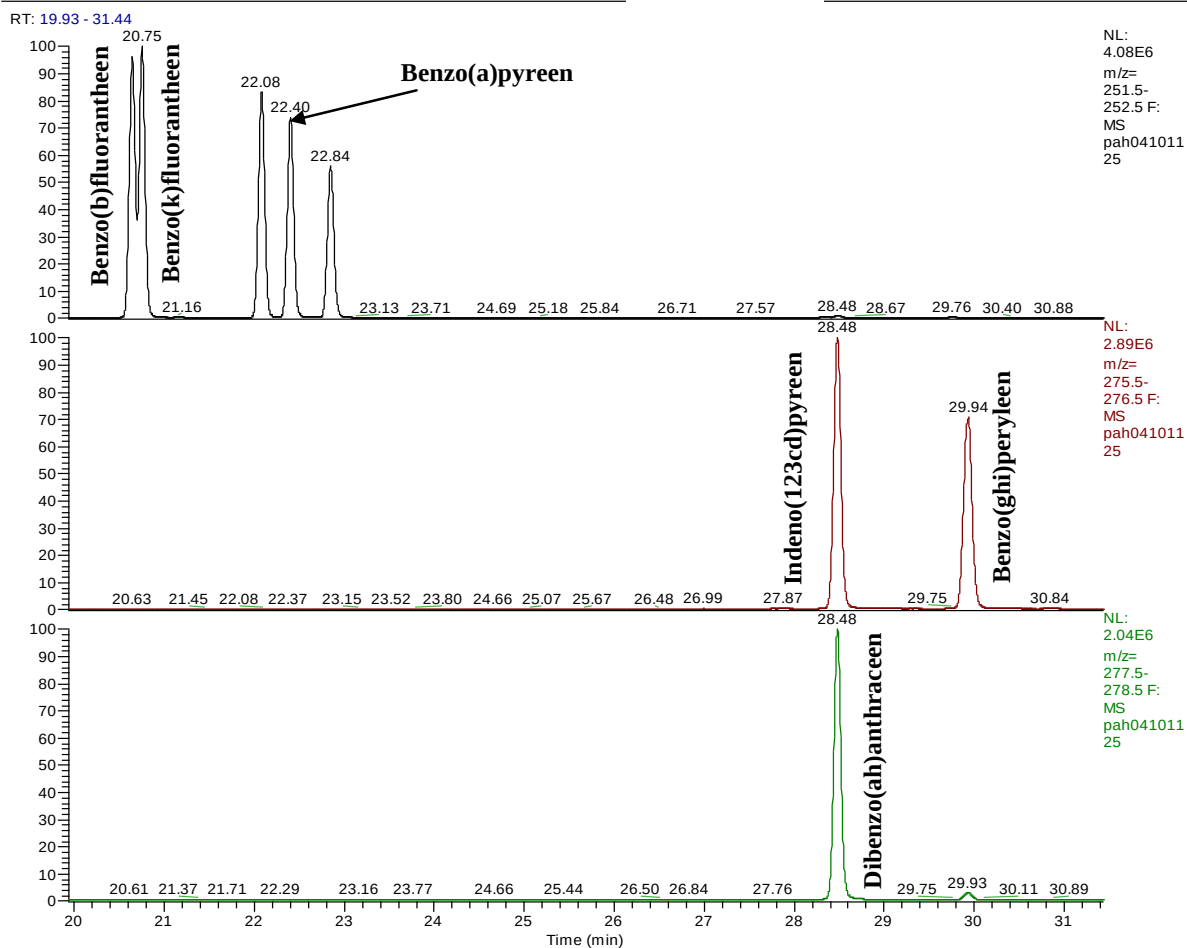


Figuur I : Totaal ionen chromatogram voor een PAK kalibratie-oplossing – deel 2

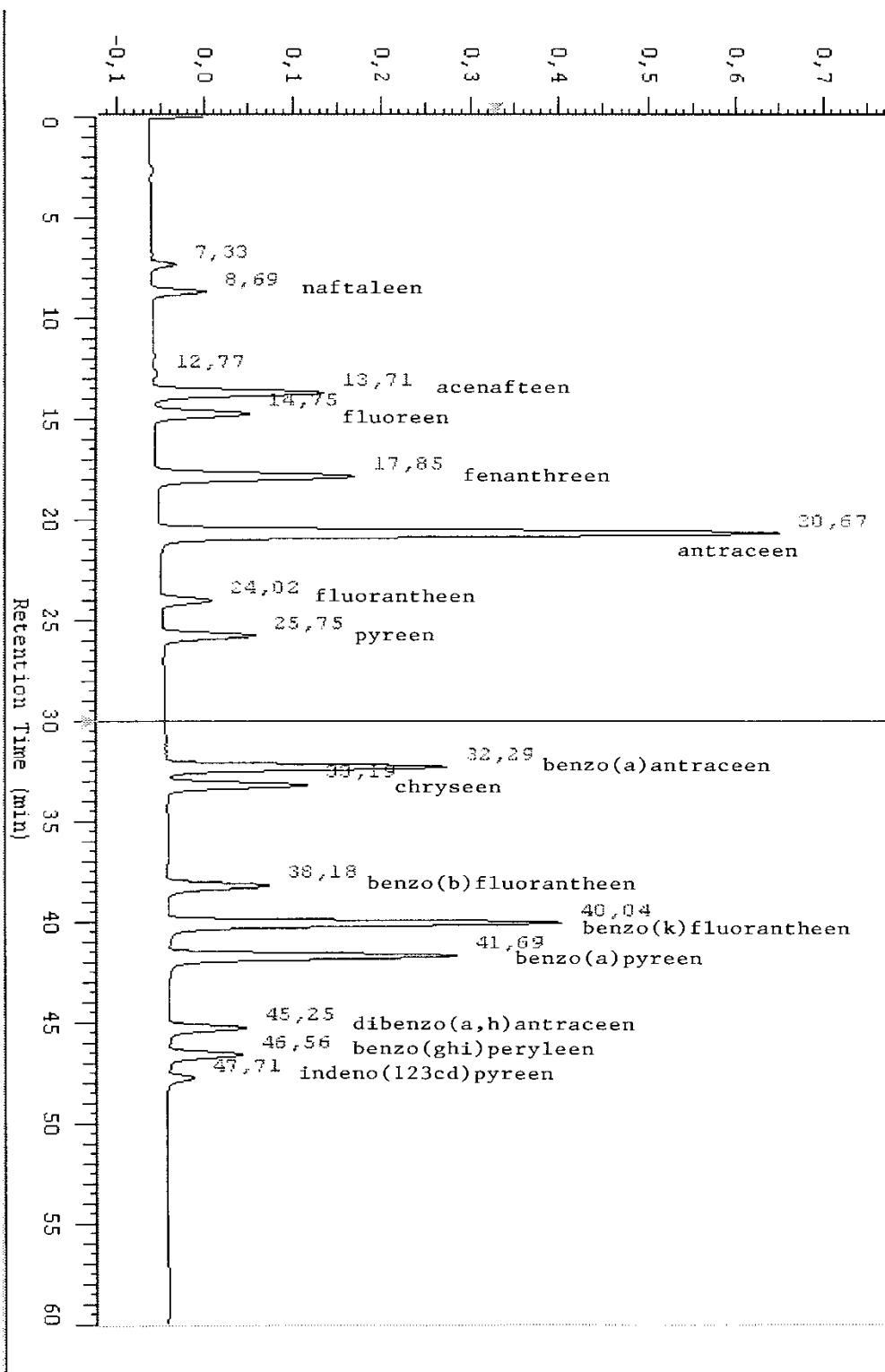
D:\OR120-2004\...PAH041011\pah04101125

12/10/2004 08:07:34

c4.f



Figuur I : Totaal ionen chromatogram voor een PAK kalibratie-oplossing – deel 3



Figuur II : HPLC fluorescentiechromatogram voor een PAK kalibratie-oplossing

TCE extraheerbare (apolaire) stoffen met IR

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Belangrijke opmerkingen	4
4	Apparatuur en materiaal	4
5	Reagentia en oplossingen	4
6	Monsterbewaring en -voorbehandeling	6
6.1	<i>Watermatrices</i>	6
6.2	<i>Vaste matrices</i>	6
7	Extractie	6
7.1	<i>Extractie van watermatrices</i>	6
7.2	<i>Extractie van vaste matrices</i>	7
8	Analyseprocedure en berekeningen	7
8.1	<i>Bepaling van het gehalte aan extraheerbare stoffen</i>	7
8.1.1	bepaling van de instrumentblanco	7
8.1.2	meting van stalen	7
8.1.3	berekening van het gehalte in watermatrices	8
8.1.4	berekening van het gehalte in vaste matrices	9
8.2	<i>Bepaling van het gehalte aan extraheerbare apolaire stoffen</i>	9
8.2.1	zuivering van het monsterextract	9
8.2.2	Meting van de stalen	10
8.2.3	controle van de goede werking van de infraroodspectrofotometer	10
8.2.4	meting van stalen	10
9	Kwaliteitscontrole	10
9.1	Controle van de solventkwaliteit	10
9.2	<i>Controle van de florilactiviteit</i>	11
9.3	Controle van de instrumentblanco en de extinctiecoëfficiënten voor de hexadecaanoplossing	11
9.4	<i>Controle van de procedureblanco</i>	11
9.5	<i>Controlemonster</i>	11
9.6	<i>Controlestandaard</i>	12
10	Veiligheid	12
11	Referenties	12

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/C van november 2013. De procedure beschrijft de kwantitatieve bepaling van met tetrachlooretheen (TCE) extraheerbare organische verbindingen in water en vaste stoffen met behulp van infrarood(IR)spectrofotometrie. Deze procedure is van toepassing voor de bepaling van de koolwaterstoffenverontreiniging (meer bepaald olie van dierlijke, plantaardige en minerale oorsprong, zepen en detergents, vetzuren, ...) in afvalwater, grondwater en oppervlaktewater evenals in alle soorten bodem (met inbegrip van onderwaterbodem of sediment), vaste afvalstoffen en slibmonsters (voor zover ontwaterd tot een droge stofgehalte van min. 20%).

Onder met tetrachlooretheen extraheerbare stoffen wordt verstaan het geheel van verbindingen die met tetrachlooretheen extraheerbaar zijn en die straling met een golfgetal van 2925 cm^{-1} en/of 2958 cm^{-1} en/of 3030 cm^{-1} absorberen. De term met tetrachlooretheen extraheerbare stoffen dekt de in de milieuwetgeving voorkomende termen oliën en vetten, extraheerbare lipofiele stoffen, chloroform extraheerbare stoffen, opgeloste koolwaterstoffen, geëmulgeerde koolwaterstoffen en extraheerbare koolwaterstoffen. Onder met tetrachlooretheen extraheerbare apolaire stoffen wordt verstaan het geheel van verbindingen die met tetrachlooretheen extraheerbaar zijn, die niet adsorberen aan florasil en die straling met een golfgetal van 2925 cm^{-1} en/of 2958 cm^{-1} en/of 3030 cm^{-1} absorberen. De term met tetrachlooretheen extraheerbare apolaire stoffen dekt ook de in de milieuwetgeving voorkomende termen minerale olie, met CCl_4 extraheerbare stoffen, alifatische en naftische koolwaterstoffen.

Vanuit milieu-oogpunt is de bepaling van het gehalte aan extraheerbare apolaire stoffen veel belangrijker. Minerale oliën zijn veel moeilijker biodegradeerbaar dan oliën en vetten van plantaardige of dierlijke oorsprong en dus langer als verontreiniging aanwezig.

Als onderste rapporteergrens wordt normaal 0.2 mg/l gehanteerd voor watermatrices en 50 mg/kg d.s. voor vaste matrices; zonder specifieke aanpassingen is het met deze procedure bijgevolg niet mogelijk de drinkwaternorm ($10\text{ }\mu\text{g/l}$) te controleren of achtergrondwaarden in niet-verontreinigd grond- en oppervlaktewater te bepalen.

2 PRINCIPE

Vaste matrices worden na homogenisatie en chemische droging onderworpen aan een sonicatie-extractie met tetrachlooretheen. Waterige stalen worden onderworpen aan een vloeistof/vloeistof-extractie met tetrachlooretheen. Na de voorbereidingsfase en de extractie is de analyseprocedure gelijk voor alle matrices. Het gehalte aan extraheerbare stoffen wordt bepaald door opname van een infraroodspectrum van 3200 cm^{-1} tot 2700 cm^{-1} , waarbij de gemeten extincties van de CH_2 -absorptieband bij 2925 cm^{-1} , de CH_3 -absorptieband bij 2958 cm^{-1} en de aromatische CH -absorptieband bij 3030 cm^{-1} een maat zijn voor de aanwezige hoeveelheid extraheerbare verbindingen. Voor de bepaling van het gehalte aan extraheerbare apolaire verbindingen wordt aan het extract eerst florasil toegevoegd om de polaire stoffen te verwijderen, waarna op analoge wijze als hierboven beschreven een infraroodspectrum opgenomen wordt.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

De infraroodmethode laat in geen geval toe de herkomst van de verontreiniging te achterhalen. Het bekomen infraroodspectrum is te weinig specifiek om onderscheid te kunnen maken tussen verschillende olietypes. De herkomstbepaling van een olieverontreiniging dient gaschromatografisch te gebeuren.

De gemeten gehalten voor deze “somparameters” zijn afhankelijk van de toegepaste definitie en methode. Kwantitatieve analyses met de gravimetrische, de gaschromatografische en de infraroodmethode kunnen sterk uiteenlopende resultaten opleveren.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0.1 mg (bijv. Mettler AE 163)
- 4.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g (bijv. Mettler PB 3002)
- 4.3 bruine glazen flessen van 0.5 l of 1 l voor bewaring van voorbehandelde TCE
- 4.4 rollenbank
- 4.5 zwartband papierfilters (Sleicher & Schuell 589/1 of gelijkwaardig) **of glasvezelfilters (voor gebruik gedurende 3 u gegloeid bij 500°C)**
- 4.6 gebruikelijk laboratoriumglaswerk (erlenmeyers, bekers, maatcilinders, ...)
- 4.7 ~~glazen chromatografische kolommen (i.d. 10-15 mm) met gefritteerde basis~~
- 4.8 fourier transform infraroodspectrofotometer
- 4.9 afsluitbare kwartscuvetten, geschikt voor infraroodmetingen, met optische lengte 1 **cm** en **4 of 5 cm**.
- 4.10 scheitrechters van 1 l
- 4.11 schudmachine
- 4.12 afsluitbare glazen of teflon centrifugebuizen van 100 ml
- 4.13 centrifuge (min. 2000 toeren/min)
- 4.14 pH-indicatorpapier
- 4.15 mortier en stamper (porcelein)
- 4.16 bruine glazen flessen van 0.5 l en 1 l voor bewaring van met Na₂SO₄ gemengde deelstalen
- 4.17 ultrasoonbad

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 5.1 tetrachlooretheen (**bv.** Merck Uvasol voor spectroscopie)

Opmerking:

Tetrachlooretheen bevat een stabilisator (gewoonlijk N-methylmorpholine) die IR-licht absorbeert en die voor gebruik uit het oplosmiddel moet verwijderd worden. Breng hiervoor in de fles ~~15 g~~ **10 g** geactiveerde florisil (zie hieronder) per liter TCE en schud gedurende ca. 30 min op de rollenbank. De bruikbaarheid van de voorbehandelde tetrachlooretheen wordt, na bezinken, gecontroleerd door het infraroodspectrum op te nemen van 3200 tot 2700 cm⁻¹ in een cuvet met een weglengte van 1 cm, met het spectrum van de lege cuvet als referentie. Tetrachlooretheen is bruikbaar indien de transmissie in het gebied van 3030 tot 2925 cm⁻¹ groter is dan 74 %.

- De gebruiksklare TCE wordt over een papierfilter ~~of glasvezelfilter~~ gefiltreerd ~~en~~ bewaard in een bruine glazen fles ~~en tenminste wekelijks opnieuw gecontroleerd.~~
- 5.2 natriumsulfaat (Na_2SO_4), granulair en watervrij (Merck p.a. of gelijkwaardig)
Een geopende verpakking wordt bewaard in een droogoven bij 130°C .
- 5.3 florisil, 0.15-0.25 mm (60-100 Mesh) (bv. Merck voor kolomchromatografie of gelijkwaardig)
Deze wordt geactiveerd door verhitten gedurende min. 16 uur bij 140°C , waarbij de laagdikte niet groter mag zijn dan 1 cm.

Opmerking:

De kwaliteit van de geactiveerde florisil wordt gecontroleerd met een testoplossing van ~~2 g/l dodecaanzuur in voorbehandelde tetrachlooretheen~~ 50 $\mu\text{g/ml}$ tetraline, 50 $\mu\text{g/ml}$ decaan en 200 $\mu\text{g/ml}$ 4-cholesten-3-one in hexaan. Voeg aan ~~40 ml~~ 5 ml van deze oplossing 1.5 g florisil toe en schud het geheel gedurende 30 minuten. Analyseer de oplossing met GC/FID en bepaal de terugvinding; volg daarbij de werkwijze beschreven in CMA/3/R.1 onder "testen van florisilkwaliteit." De terugvinding van de verbindingen moet aan de volgende criteria voldoen:

- tetraline > 50%
- 4-cholesten-3-on < 3%
- decaan > 90%

Indien nodig kan de terugvinding van tetraline verhoogd worden door toevoeging van water aan de florisil (bv. 3 - 10%)

~~De oplossing moet, na bezinken, bij meting met een cuvet van 1 cm in het gebied van 3030 cm^{-1} tot 2925 cm^{-1} minimaal 90 % 95% transmissie vertonen. Indien de transmissie kleiner is dan dient de florisil opnieuw geactiveerd te worden door gedurende min. 16 uur te verhitten bij 140°C .~~

- 5.4 Gebruiksklare florisil wordt bewaard in een exsiccator en tenminste ~~tweewekelijks~~ maandelijks opnieuw gecontroleerd.
- 5.5 ~~hexadecaanoplossing voor controle van de extinctiecoëfficiënten~~
~~Los exact 180 mg n-hexadecaan op in 1000 ml voorbehandelde tetrachlooretheen; de oplossing wordt in het donker in een bruine glazen fles bewaard.~~
- 5.6 ~~motorolie (Castrol Castrolube 30 of gelijkwaardig) voor aanmaak van controlestalen~~
~~NMI-kalibratiemengsel van minerale oliën, bestaande uit een dieselolie en een motorolie, zoals verkrijgbaar in de handel (NMI VSL-01).~~
~~Een watercontrolestaal wordt gravimetrisch m.b.v. de analytische balans bereid door brengen van een druppel (ca. 0.01 g) olie, m.b.v. de daarvoor voorziene injectiespuit, in ca. 250 g blanco water en toevoegen van blanco water tot een gewenste concentratie (bv. 20 mg/l) wordt bereikt.~~
~~Een bodemcontrolestaal wordt gravimetrisch m.b.v. de analytische balans bereid door brengen van enkele druppels (ca. 0.05 g) olie, m.b.v. een glazen wegwerppipet, in ca. 10 g blanco zand en toevoegen van blanco zand tot een gewenste concentratie (bv. 2000 mg/kg) wordt bereikt. Dit gedopeerde zandstaal wordt gemengd met ca. 15 g Na_2SO_4 en verder behandeld als een gewoon gemengd staal.~~
- 5.7 natriumchloride (Merck extra zuiver of gelijkwaardig)
- 5.8 zoutzuur, geconcentreerd (Merck p.a. of gelijkwaardig)
- 5.9 blanco water (Milli-Q $_{185}$ plus of gelijkwaardig)
- 5.10 blanco zand voor aanmaak van controlestalen

6 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

6.1 WATERMATRICES

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA1/B.

~~Van waterstalen die gesuspenderde deeltjes bevatten worden de deeltjes niet voorafgaandelijk door filtratie verwijderd.~~ Grondwaterstalen (gewoonlijk bemonsterd in het kader van bodemonderzoek) worden bij aankomst in het labo opgeschud en men laat de stalen gedurende minstens 4 uur rusten zodat de deeltjes kunnen uitzakken. Aansluitend worden de stalen voorzichtig gedecanteerd. Niet meer dan de helft van de bovenstaande waterlaag wordt gedecanteerd om zo weinig mogelijk deeltjes in bewerking te nemen.

Van slibstalen met bovenstaande waterfase worden de vaste en de waterfase gescheiden en afzonderlijk geanalyseerd en gerapporteerd, tenzij anders afgesproken met de klant.

Van waterstalen die een zichtbare oliedrijflaag bevatten groter dan 2 mm wordt de drijflaag afgescheiden en volumetrisch of gravimetrisch gemeten (zie bijv. DIN 38409-H19 (1986)). De aanwezigheid van de drijflaag, de hoeveelheid en de bepalingmethode worden in het verslag opgenomen.

6.2 VASTE MATRICES

Van de monsters wordt het droge stof gehalte bepaald.

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

7 EXTRACTIE

7.1 EXTRACTIE VAN WATERMATRICES

Bepaal de massa (m_1) van de gevulde monsterfles tot op 1 g nauwkeurig. Breng de inhoud over naar een scheitrechter, voeg per ~~900 ml~~ 500 ml monster ca. 15 g natriumchloride toe en breng voor zover dit nog niet gebeurd is de pH met zoutzuur op 2. Spoel de monsterfles na met ongeveer 20 ml voorbehandelde tetrachlooretheen en breng deze ook in de scheitrechter. Schud de scheitrechter gedurende 30 min op een schudtoestel. Alternatief kan men de extractie uitvoeren in de monsterfles, voor zover de nodige bijkomende vloeistof nog kan toegevoegd worden, en de inhoud nadien overbrengen naar een scheitrechter.

Laat de vloeistoffen ontmengen en scheid de tetrachlooretheen af. Treedt emulsievorming op dan wordt de tetrachlooretheen samen met de emulsie opgevangen in een centrifugeerbuis en wordt het geheel gedurende enkele minuten gecentrifugeerd bij min. 2000 toeren per minuut.

De bovenstaande waterfase wordt daarna zo goed mogelijk met behulp van een pipet verwijderd en opnieuw aan het watermonster in de scheitrechter toegevoegd. ~~Eventueel kunnen voor het breken van een emulsie alternatieve methoden toegepast worden (soniceren, ...).~~ Indien de afgescheiden TCE laag nog een hoeveelheid water bevat dan kan dit verwijderd worden door toevoegen van een geschikte hoeveelheid Na_2SO_4 .

Breng opnieuw ongeveer 20 ml voorbehandelde tetrachlooretheen in de monsterfles, spoel hiermee de binnenwand, breng over naar de scheitrechter en extraheer hiermee het waterstaal een tweede keer. Laat vervolgens de monsterfles gedurende 5 min uitlekken en bepaal het gewicht van de lege fles (m_2).

De extracten worden gefiltreerd over een papierfilter of glasvezelfilter die ongeveer 3 g Na_2SO_4 bevat en opgevangen in een maatkolf van 50 ml. De filter wordt nagespoeld met enkel ml voorbehandelde TCE en men lengt aan tot de maatstreep of men bepaalt het gewicht van het extract en berekent hieruit het volume TCE (densiteit = 1.623 g/ml). ~~in een erlenmeyer van 50 ml. Men bepaalt door weging het gewicht en hieruit het volume van het verkregen extract ($d = 1.623$ g/ml).~~

7.2 EXTRACTIE VAN VASTE MATRICES

Weeg, tot op 0.01 g nauwkeurig, ongeveer 30 g van het met Na_2SO_4 vermengd staal (m_3') af in een vooraf gewogen erlenmeyer van 250 ml, die voorzien kan worden van glazen stop en sluitklem. Voeg hieraan ongeveer 100 ml voorbehandelde tetrachlooretheen toe, sluit de erlenmeyer af en soniceer het geheel gedurende 1 uur. Weeg de erlenmeyer met staal en tetrachlooretheen; bepaal het gewicht en hieruit het volume aan toegevoegde tetrachlooretheen ($d = 1.623$ g/ml). Laat de vaste fase bezinken.

8 ANALYSEPROCEDURE EN BEREKENINGEN

8.1 BEPALING VAN HET GEHALTE AAN EXTRAHEERBARE STOFFEN

~~8.1.1 BEPALING VAN DE GOEDE WERKING VAN DE INFRAROODSPECTROFOTOMETER~~

8.1.1 BEPALING VAN DE INSTRUMENTBLANCO

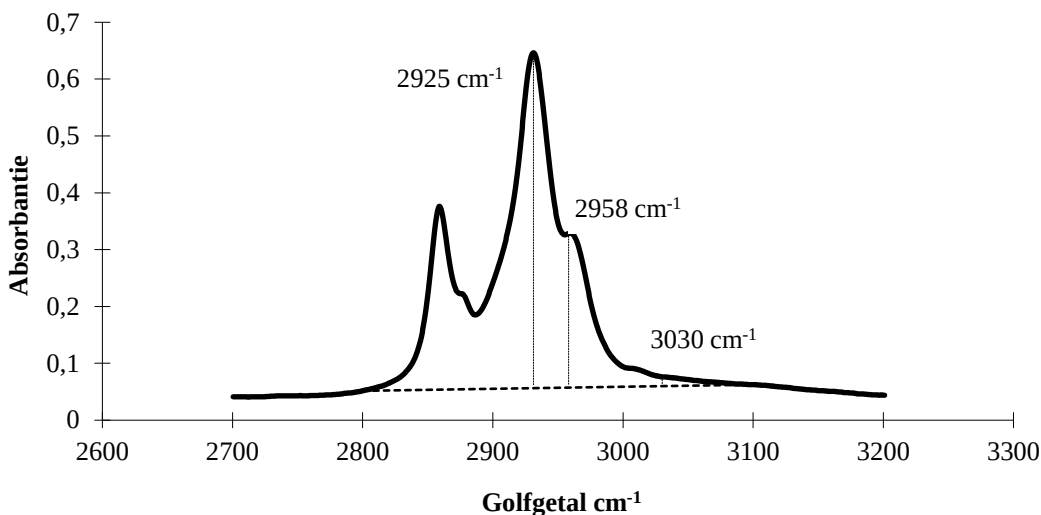
Vul een 1 cm cuvet met voorbehandelde tetrachlooretheen. Neem hiervan het spectrum van 3200 tot 2700 cm^{-1} op als referentie. Neem vervolgens het transmissiespectrum van 3200 tot 2700 cm^{-1} op t.o.v. voornoemde referentie. De transmissie dient over dit traject 100 % te bedragen, met een toegelaten afwijking van 2 %. ~~Alternatief berekent men de absorptantie, deze moet kleiner zijn dan 0.008 (t.o.v. de nullijn).~~

Opmerking : Afwijkingen groter dan 2 % kunnen worden veroorzaakt door vervuilde cuvetten en/of een niet goed functionerende spectrofotometer. Herhaling van de transmissiemeting zonder cuvetten kan hierover uitsluitsel geven.

8.1.2 METING VAN STALEN

Transfereer m.b.v. een glazen wegwerppipet de nodige hoeveelheid van het extract naar de cuvet van 1 cm. Neem op analoge wijze als voor de hexadecaanoplossing het infraroodspectrum van het extract op. Trek een basisrechte die de absorptanties bij 3100 cm^{-1} en 2800 cm^{-1} verbindt (zie Fig 1). De absorptantiewaarden worden t.o.v. deze basisrechte bepaald op het maximum van de IR-banden bij ca. 2925 cm^{-1} , 2958 cm^{-1} en 3030 cm^{-1} , voor zover de maxima niet meer dan 5 cm^{-1} afwijken van de hierboven opgegeven golfgetallen. In het andere geval meet men de absorptantiewaarden bij exact de opgegeven golfgetallen.

Wordt bij één van de bovenstaande golfgetallen een overschrijding van de absorptiewaarde van ~~1.0~~ 0.8 vastgesteld dan moet het extract verdund worden en hermeten. De verdunningsfactor f_1 wordt genoteerd.



Figuur 1: IR-absorptiespectrum van een extract

In geval de absorpties minder dan 0.1 bedragen ~~kan-desgewenst~~ dan moet een gevoeliger meting uitgevoerd worden m.b.v. een cuvet met optische weglengte van 4 cm of 5 cm. Neem met deze cuvet een nieuw referentiespectrum op en hermeet dan achtereenvolgens de instrumentblanco, de procedureblanco en de betrokken stalen.

Bepaal afhankelijk van de matrix met behulp van de onder 8.1.3 of 8.1.4 beschreven formules het gehalte aan extraheerbare stoffen.

8.1.3 BEREKENING VAN HET GEHALTE IN WATERMATRICES

Bereken het gehalte in mg/l met de formule :

$$C = \frac{1000 \cdot d \cdot V \cdot f_1}{(m_1 - m_2) \cdot l} \cdot \left(\frac{A_1}{c_1} + \frac{A_2}{c_2} + \frac{A_3}{c_3} \right)$$

met:

V = het volume van het verkregen extract in ml

d = de dichtheid van het watermonster in kg/l (wordt gelijk gesteld aan 1.00 kg/l)

l = de optische weglengte in cm

f_1 = de verdunningsfactor bij overschrijding van een absorptiewaarde van 1.0

m_1 = de massa van de gevulde monsterfles in g

m_2 = de massa van de lege monsterfles in g

A_1 = de absorptie bij 3030 cm^{-1}

A_2 = de absorptie bij 2958 cm^{-1}

A_3 = de absorptie bij 2925 cm^{-1}

c_1 = de extinctiecoëfficiënt bij 3030 cm^{-1} = 0.68 ml/(mg.cm)

c_2 = de extinctiecoëfficiënt bij 2958 cm^{-1} = 5.2 ml/(mg.cm)

c_3 = de extinctiecoëfficiënt bij 2925 cm^{-1} = 3.9 ml/(mg.cm)

De waarden c_1 , c_2 en c_3 zijn experimenteel vastgelegd uitgaande van een aantal minerale olie producten ⁽¹⁾; deze werkwijze voor kalibratie is na onderzoek in een werkgroep van milieulaboratoria als referentiemethode weerhouden ⁽²⁾.

Rond de uitkomst af op twee significante cijfers voor zover het gehalte groter is dan 0.2 mg/l; nog lagere gehalten worden normaal als "< 0.2 mg/l" gerapporteerd.

Het relatieve gehalte aan aromatische koolwaterstoffen kan berekend worden uit het onderstaande quotiënt en als bijkomende informatie aan de klant meegedeeld worden. :

$$\frac{A_1 / c_1}{A_1 / c_1 + A_2 / c_2 + A_3 / c_3}$$

8.1.4 BEREKENING VAN HET GEHALTE IN VASTE MATRICES

Een analoge berekeningswijze als voor de watermatrices wordt ook voor de vaste matrices gehanteerd. De concentratie in mg/kg wordt berekend aan de hand van de volgende formule:

$$C = \frac{1000 \cdot V \cdot f_1}{m \cdot ds \cdot l} \cdot \left(\frac{A_1}{c_1} + \frac{A_2}{c_2} + \frac{A_3}{c_3} \right)$$

met:

V = het toegevoegde volume tetrachlooretheen in ml;

ds = het droge stof gehalte in g/g, m.a.w. het droge stof gehalte in %/100;

l = de optische weglengte in cm;

f_1 = de verdunningsfactor bij overschrijding van een absorptiewaarde van 1.0;

m = $m_3 \cdot m_1 / m_2$, de hoeveelheid oorspronkelijk monster gebruikt in de extractieprocedure in g

A_1 = de absorptie bij 3030 cm^{-1}

A_2 = de absorptie bij 2958 cm^{-1}

A_3 = de absorptie bij 2925 cm^{-1}

c_1 = de extinctiecoëfficiënt bij 3030 cm^{-1} = 0.68 ml/(mg.cm)

c_2 = de extinctiecoëfficiënt bij 2958 cm^{-1} = 5.2 ml/(mg.cm)

c_3 = de extinctiecoëfficiënt bij 2925 cm^{-1} = 3.9 ml/(mg.cm)

Rond de uitkomst af op twee significante cijfers voor zover het gehalte groter is dan 100 mg/kg ds.

Het relatieve gehalte aan aromatische koolwaterstoffen kan berekend worden uit het onderstaande quotiënt en als bijkomende informatie aan de klant meegedeeld worden. :

$$\frac{A_1 / c_1}{A_1 / c_1 + A_2 / c_2 + A_3 / c_3}$$

8.2 BEPALING VAN HET GEHALTE AAN EXTRAHEERBARE APOLAIRE STOFFEN

8.2.1 ZUIVERING VAN HET MONSTEREXTRACT

~~8.2.1.1 ZUIVERING VAN HET MONSTEREXTRACT OP EEN FLORISILKOLOM~~

~~Vul een glazen chromatografiekolom met 3 g voorbehandelde florisil. Breng met een wegwerppipet de nodige hoeveelheid van het extract (zie punt 7) op de kolom en laat percoleren. Enkel de eerste 10 ml van het eluaat worden opgevangen in een erlenmeyer of maatkolf die voorzien kan worden van een glazen stop.~~

~~Opmerking : De adsorptiecapaciteit van florisil bedraagt ca. 40 mg/g. Bevat het extract een belangrijke hoeveelheid polaire stoffen dan volstaat de bovenstaande zuiveringsstap niet en moet de zuiveringsstap herhaald worden tot men een constante waarde voor de absorptie krijgt. Op basis van het gemeten gehalte aan extraheerbare stoffen kan het zinvol zijn eerst het extract te verdunnen en hiervan slechts een deel aan de florisilzuivering te onderwerpen.~~

~~8.2.1.2 — ZUIVERING VAN HET MONSTEREXTRACT DOOR SCHUDDEN MET FLORISIL~~

~~Alternatief aan de bovenstaande zuiveringsstap kan men het extract zuiveren~~

~~Het extract wordt gezuiverd door te schudden met florisil. Voeg aan het extract (zie punt 7) 3 g voorbehandelde florisil toe per 500 ml staal en schud het geheel krachtig gedurende 30 minuten. Indien na bezinken de bovenstaande vloeistof volledig helder is dan wordt rechtsreeks een hoeveelheid overgebracht naar de cuvet. Is dit niet het geval dan kan de bovenstaande vloeistof via een zwartbandfilter in de cuvet gebracht worden.~~

~~Opmerking : Ook hier kan het, op basis van het gemeten gehalte aan extraheerbare stoffen, zinvol zijn eerst het extract te verdunnen en daarna slechts een deel hiervan aan de florisilzuivering te onderwerpen.~~

8.2.2 METING VAN DE STALEN

~~Bepaal de instrumentblanco zoals beschreven onder 8.1.1. Analyseer de monsterextracten zoals beschreven onder 8.1.2. Bereken en rapporteer het gehalte aan extraheerbare apolaire stoffen zoals beschreven onder 7.1.3 en 8.1.4.~~

~~8.2.3 — CONTROLE VAN DE GOEDE WERKING VAN DE INFRAROODSPECTROFOTOMETER~~

~~Controleer voorafgaand aan een meetreeks de goede werking van de infraroodspectrofotometer op analoge wijze als beschreven onder 8.1.1~~

~~8.2.4 — METING VAN STALEN~~

~~Neem het infraroodspectrum op van het met florisil gezuiverde extract van het staal en bepaal de absorptiewaarden, volgens de methode beschreven onder 8.1.2.~~

~~Bereken en rapporteer het gehalte aan extraheerbare apolaire stoffen cfr. 8.1.3 en 8.1.4.~~

9 KWALITEITSCONTROLE

9.1 CONTROLE VAN DE SOLVENTKWALITEIT

~~De kwaliteit van elke nieuwe fles tetrachlooretheen wordt gecontroleerd volgens de procedure beschreven onder 5.1.~~

9.2 CONTROLE VAN DE FLORISILACTIVITEIT

Na de reiniging en activatie van een hoeveelheid florisil wordt de activiteit getest volgens de procedure beschreven onder 5.3. Florisil die in de exsiccator bewaard wordt dient ~~op regelmatige basis (bv. tweewekelijks)~~ minstens maandelijks opnieuw gecontroleerd te worden.

9.3 ~~CONTROLE VAN DE INSTRUMENTBLANCO EN DE EXTINGTIECOEFFICIËNTEN VOOR DE HEXADECANOPLOSSING~~

~~Bij het begin van elke meetreeks wordt de goede werking van het apparaat gecontroleerd volgens de procedure beschreven onder 8.1.1. Het voor de hexadecaanoplossing geregistreerde spectrum en de berekende extinctiecoëfficiënten worden bewaard in het analysedossier van de meetreeks.~~

9.4 CONTROLE VAN DE PROCEDUREBLANCO

Een procedureblanco wordt minstens éénmaal per analysereeks bepaald. Extraheer ingeval van wateranalyse een hoeveelheid blanco water overeenkomstig de hoeveelheid in opwerking genomen staal, en behandel verder als een gewoon staal. Voor vaste matrices wordt 15 g Na₂SO₄ geëxtraheerd en verder behandeld als een gewoon staal. Bij de berekening cfr. 8.1.4 wordt m conventioneel gelijk gesteld aan 15 g.

Het geregistreerde spectrum van de procedureblanco wordt bijgehouden in het analysedossier.

Het resultaat van de procedureblanco mag voor water niet meer dan 10 % van het gehalte teruggevonden voor de monsters of, voor monsterwaarden < 2 mg/l, niet meer dan de onderste rapporteergrens (0.2 mg/l) bedragen. Voor vaste matrices mag het bekomen resultaat van de procedureblanco niet meer dan 50 mg/kg bedragen.

De resultaten bekomen voor stalen worden ~~normaal~~ niet gecorrigeerd met de blancowaarde.

Mocht de procedureblanco niet voldoen aan bovenstaande criteria en heranalyse van de stalen bij gebrek aan geschikte reservestalen onmogelijk zijn, dan kan eventueel toch gecorrigeerd worden voor de procedureblanco, met een opmerking hieromtrent op het verslag.

9.5 CONTROLEMONSTER

Minstens éénmaal per analysereeks wordt een controlemonster met gekende concentratie aan koolwaterstoffen geanalyseerd.

- Controlemonster water: voeg via een wateroplosbaar solvent (aceton) een gekende hoeveelheid NMI VSL-01 olie toe aan een blanco water. Analyseer het controlestaal zoals een gewoon waterstaal, al dan niet met inbegrip van de florisilzuivering afhankelijk van de analysevraag. De terugvinding dient gelegen te zijn tussen 70% en 130% en de gemeten waarde wordt geregistreerd in een controlekaart.
- Controlemonster bodem: voeg aan bv. 10 g blanco zand bv. 0.05 g NMI-VSL01 olie toe. Meng het gedopeerde zandstaal met Na₂SO₄ en behandel verder zoals een gewoon staal, al dan niet met inbegrip van de florisilzuivering afhankelijk van de analysevraag. De terugvinding dient gelegen te zijn tussen 70% en 130% en de gemeten waarde wordt geregistreerd in een controlekaart.

~~Dit wordt vers bereid zoals beschreven onder 5. Het spectrum wordt bijgehouden in het analysedossier. De gemeten waarden worden geregistreerd in een controlekaart. De statistische beheersing wordt opgevolgd volgens de algemeen voor controlekaarten geldende criteria.~~

9.6 CONTROLESTANDAARD

Minstens éénmaal per analysereeks wordt een onafhankelijke controlestandaard gemeten. Deze standaard wordt aangemaakt door een gecertificeerde oliestandaard op te lossen in voorbehandelde TCE. Bereken het gehalte aan olie in de controlestandaard, de terugvinding dient gelegen te zijn tussen 90% en 110%.

10 VEILIGHEID

Tetrachlooretheen is schadelijk bij inademing, bij opname door de huid en bij inslikken. Bij temperaturen boven 150°C ontbindt het in toxische en irriterende producten. Bij gebruik dienen de nodige beschermmaatregelen genomen te worden zoals een goede ventilatie en het dragen van handschoenen.

11 REFERENTIES

- Bepaling van het gehalte aan minerale olie met behulp van infrarood-spectrofotometrie; NEN 6675 (1989)
- Deze procedure is het resultaat van besprekingen en ringonderzoeken uitgevoerd in de werkgroep organische parameters

Per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) in bodem en sediment

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	5
3	Apparatuur en materiaal	5
4	Reagentia en standaarden	5
5	Monsterbewaring en -voorbehandeling	6
6	Analyseprocedure	7
6.1	<i>Extractie</i>	7
6.2	<i>Zuivering van het extract</i>	7
6.3	<i>LC-MS/MS analyse</i>	7
6.3.1	LC-condities	8
6.3.2	MS-condities	9
6.3.3	Identificatie en integratie	12
6.3.4	Kalibratie	12
7	Berekeningen	13
8	Kwaliteitscontrole	13
8.1	<i>Terugvinding van de isotoopgemerkte fluorverbindingen</i>	13
9	Prestatiekenmerken	14
10	Referenties	14

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/D van **november 2021** en beschrijft de kwantitatieve bepaling van per- en polyfluoralkylverbindingen in bodem en sediment met behulp van vloeistofchromatografie. **De methode kan ook gebruikt worden voor de bepaling van PFAS in anorganische afvalstoffen.** Voor de bepaling van PFAS in grondwater wordt verwezen naar WAC/IV/A/025.

De verbindingen worden veelvuldig gebruikt voor het water- en vuilafstotend maken van textiel (incl. tapijten), leder, papier en karton en in brandblusmiddelen. Deze verbindingen zijn schadelijk bij langdurige blootstelling, zijn persistent en bioaccumuleren. De belangrijkste van deze verbindingen zijn perfluoralkaanzuren (bv. PFOA), perfluoralkaan-sulfonzuren (bv. PFOS) en -amides en fluortelomeerverbindingen. De laatste verbindingen gelden ook als precursoren voor de eerste.

Deze methode beschrijft de extractie en analyse van volgende verbindingen:

PFAS	Afkorting	CAS nr
perfluoro-n-butaanzuur	PFBA	375-22-4
perfluor-n-pentaanzuur	PFPeA	2706-90-3
perfluor-n-hexaanzuur	PFHxA	307-24-4
perfluor-n-heptaanzuur	PFHpA	375-85-9
perfluor-n-octaanzuur	PFOA	335-67-1
perfluor-n-nonaanzuur	PFNA	375-95-1
perfluor-n-decaanzuur	PFDA	335-76-2
perfluor-n-undecaanzuur	PFUnDA	2058-94-8
perfluor-n-dodecaanzuur	PFDoDA	307-55-1
perfluor-n-tridecaanzuur	PFTTrDA	72629-94-8
perfluor-n-tetradecanoic acid perfluor-n-tetradecaanzuur	PFTeDA	376-06-7
perfluor-n-hexadecaanzuur	PFHxDA	67905-19-5
perfluor-n-butaansulfonzuur	PFBS	375-73-5
Perfluor-n-pentaansulfonzuur	PFPeS	2706-91-4
perfluor-n-hexaansulfonzuur	PFHxS	355-46-4
perfluor-n-heptaansulfonzuur	PFHpS	375-92-8
perfluor-n-octaansulfonzuur	PFOS	1763-23-1
perfluor-n-nonaansulfonzuur	PFNS	68259-12-1
perfluor-n-decaansulfonzuur	PFDS	335-77-3
perfluor-n-octaansulfonamide	PFOSA	754-91-6
N-methylperfluor-n-octaansulfonamide	MePFOSA	31506-32-8
N-ethylperfluor-n-octaansulfonamide	EtPFOSA	4151-50-2
N-methylperfluor-n-octaansulfonamidoazijnzuur	MePFOSAA	2355-31-9
N-ethylperfluor-n-octaansulfonamidoazijnzuur	EtPFOSAA	2991-50-6
4:2 fluortelomeersulfonzuur	4:2 FTS	757124-72-4
6:2 fluortelomeersulfonzuur	6:2 FTS	27619-97-2
8:2 fluortelomeersulfonzuur	8:2 FTS	39108-34-4
8:2 fluortelomeerfosfaat diester	8:2 diPAP	678-41-1
Hexafluorpropyleenoxidedimeerzuur	HFPO-DA	13252-13-6

perfluor-2-propoxypropaanzuur		
4,8-dioxa-3H-perfluornonaanzuur	DONA	919005-14-4
perfluor-4-ethylcyclohexaansulfonzuur	PFECHS	646-83-3
perfluor-n-butaansulfonamide	PFBSA	30334-69-1
N-methylperfluor-n-butaansulfonamide	MePFBSA	68298-12-4
perfluor-n-hexaansulfonamide	PFHxSA	41997-13-1

Tegelijk kunnen ook de onderstaande verbindingen bepaald worden. Hiervoor worden echter minder betrouwbare gehalten bekomen als gevolg van onvoldoende terugvinding, verlies door adsorptie of mogelijke interferentie. De gemeten gehalten kunnen in dat geval enkel gerapporteerd worden als indicatief.

PFAS	Afkorting	CAS nr
perfluor-n-octadecaanzuur	PFODA	16517-11-6
perfluor-n-dodecaansulfonzuur	PFDods	79780-39-5
6:2 fluortelomeerfosfaat diester	6:2 diPAP	57677-95-9
6:2/8:2 fluortelomeerfosfaat diester	6:2/8:2 diPAP	943913-15-3
10:2 fluortelomeersulfonzuur	10:2 FTS	120226-60-0
perfluorbutaansulfonamide	PFBSA	30334-69-1
N-methylperfluorbutaansulfonamide	MePFBSA	68298-12-4
N-methylperfluor-n-butaansulfonamide acetaat azijnzuur	MePFBSAA	159381-10-9
perfluorhexaansulfonamide	PFHxSA	41997-13-1

Daarnaast kunnen optioneel (wanneer de aanwezigheid vermoed wordt), de onderstaande verbindingen bepaald worden; de bepaling hiervan maakt echter gebruik van een LC-MS methode met een andere mobiele fase.

PFAS	Afkorting	CAS nr
perfluor-n-octaansulfonamidoazijnzuur	PFOSAA	2806-24-8
6:2 fluortelomeerfosfaat monoester	6:2 PAP	57678-01-0
8:2 fluortelomeerfosfaat monoester	8:2 PAP	57678-03-2

Opmerkingen:

- Voor de bepaling van per- en polyfluoralkylverbindingen in grondwater wordt verwezen naar procedure WAC/IV/A/025 van het Compendium voor Analyse van Water.
- Van de meeste perfluorverbindingen PFAS komt uitsluitend de lineaire vorm voor; de beschikbare standaarden zijn ook lineair. Van een aantal perfluorverbindingen PFAS (PFOA, PFOS, en PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS) kan kunnen ook de vertakte vormen teruggevonden worden. In deze procedure wordt met PFOS, PFOA, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS de som van de lineaire en de vertakte vormen bedoeld van resp. PFOS, PFOA, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS. In deze procedure worden voor PFOA, PFOS, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS zowel de lineaire vormen als de som van de lineaire en vertakte vormen bepaald. De som wordt gerapporteerd als resp. PFOAtotaal, PFOS-totaal, PFOSAtotaal, MePFOSAtotaal, EtPFOSAtotaal en PFHxStotaal.

2 PRINCIPE

Aan de gedroogde stalen worden gekende hoeveelheden isotoopgemerkte fluorverbindingen toegevoegd. De stalen worden vervolgens geëxtraheerd waarna het extract verder opgezuiverd wordt. Het extract wordt opgenomen in een gekend volume mobiele fase en geanalyseerd met vloeistofchromatografie met tandem massaspectrometrische detectie. Het gehalte van de verschillende PFAS wordt berekend met de interne standaard methode.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 Schudtoestel
- 3.4 Vortexmenger
- 3.5 Centrifuge-toestel
- 3.6 Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.7 Polypropyleen centrifugebuizen van bv. 50 ml en 15 ml
- 3.8 Aktieve kool SPE-patronen (bv. ENVI-Carb)
- 3.9 SPE patronen met een zwakke anionenwisselaar fase: bv. OASIS WAX 6cc cart, 150mg. Andere patronen kunnen ook gebruikt worden mits gevalideerd
- 3.10 Glasvezelfilters (bv. Pall Glass Acrodisc 1 µm)
- 3.11 Meetvials van 1,5 ml
- 3.12 LC-MS systeem bestaande uit:
 - Een HPLC of UPLC vloeistofchromatograaf met injectie-automaat, vloeistofpomp, gethermostatiseerde kolom en ontgassingseenheid.
Opm.: met het oog op de reductie van de systeemblanco wordt een *isolator* kolom, die geplaatst wordt tussen LC-pomp en injector, sterk aanbevolen
 - Een tandem quadrupool massaspectrometer met electrospray ionisatiekamer
Opm.: Alternatief kan gebruik gemaakt worden van een ion trap of een hoge resolutie accurate massa (time-of-flight (TOF) of Fourier Transform) massaspectrometer
 - Een datastation voor de instelling van de instrumentele settings, de data-acquisitie en de data-analyse
- 3.13 HPLC of UPLC-kolom, bv. Waters Acquity UPLC BEH C18 1.7µm kolom, 2.1x100 mm
- 3.14 Ultrasoonbad
- 3.15 SPE vacuum- of drukeenheid

4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- 4.1 Methanol, acetonitrile: residukwaliteit
- 4.2 Water: ultrapuur (Milli-Q)
- 4.3 Ammoniumacetaat p.a.
- 4.4 Mierezuur p.a.
- 4.5 Ammoniak/methanol oplossing (0.1%): voeg 0,4 ml van een 25 % NH₃-oplossing toe aan 99,6 ml methanol
- 4.6 Acetaatbufferoplossing: los 0,286 ml azijnzuur op in 200 ml ultrapuur water (oplossing 1). Los 0,097 g ammoniumacetaat op in 50 ml ultrapuur water (oplossing 2). Voeg oplossing 1 en oplossing 2 samen, eindvolume is 250 ml

- 4.7 Stock kalibratie-oplossingen van natieve PFAS in methanol: monocomponent- of mengstockoplossingen, aangekocht of zelf aangemaakt vanuit de zuivere stoffen
- 4.8 Stock controlestandaard van natieve PFAS: dit is een onafhankelijke mengstandaard in methanol
- 4.9 Standaardoplossing van isotoop aangerijkte PFAS (inwendige standaarden): deze wordt als mengstandaardoplossing aangekocht of aangemaakt obv. individuele standaarden en verdund naar een concentratie van bv. 400 µg/l. De volgende isotoopgemerkte PFAS worden minimaal gebruikt:

perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₁]-butaanzuur	¹³ C ₄ -PFBA
perfluor-n-[¹³ C ₅]- hexaan pentaanzuur	¹³ C ₅ -PFPeA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-hexaanzuur	¹³ C ₂ -PFHxA
perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]-octaanzuur	¹³ C ₄ -PFOA
perfluor-n-[1,2,3,4,5- ¹³ C ₅]-nonaanzuur	¹³ C ₅ -PFNA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-decaanzuur	¹³ C ₂ -PFDA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-undecaanzuur	¹³ C ₂ -PUnDA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-dodecaanzuur	¹³ C ₂ -PFDoDA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-tetradecaanzuur	¹³ C ₂ -PFTeDA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-hexadecaanzuur	¹³ C ₂ -PFHxDA
perfluor-n-hexaan[¹⁸ O ₂]sulfonzuur	¹⁸ O ₂ -PFHxS
perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]-octaansulfonaat	¹³ C ₄ -PFOS
natrium-1H,1H,2H,2H-perfluor-1-[1,2- ¹³ C ₂]-n-octaansulfonaat	¹³ C ₂ -6:2FTS
perfluor-1-[¹³ C ₈]-n-octaansulfonamide	¹³ C ₈ -PFOSA
N-methyl-d ₃ -perfluor-n-octaansulfonamide	D ₃ -MePFOSA
N-methyl-d ₃ -perfluor-n-octaansulfonamidoazijnzuur	D ₃ -MePFOSAA
natrium bis(1H,1H,2H,2H-[1,2- ¹³ C ₂]perfluordecyl)fosfaat	¹³ C ₂ -8:2 diPAP
2,3,3,3-tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)- ¹³ C ₃ -propanzuur	¹³ C ₃ -HFPO-DA

Opmerkingen :

- Van sommige isotoop gemerkte verbindingen zijn ook varianten beschikbaar (bv. ¹³C₃-PFHxS, ¹³C₈-PFOS,...)
- ¹³C₃-HFPO-DA is mogelijk niet stabiel in acetonitrile en oplossingen worden beter aangemaakt in methanol

- 4.10 Kalibratiestandaarden: maak uitgaande van de stock kalibratieoplossingen van natieve PFAS (4.7) en de standaardoplossing van isotoop aangerijkte PFAS (4.9) een reeks verdunningen in 1/1 methanol/water met wisselende concentraties aan natieve PFAS, lopende van bv. 0.1 tot 100 µg/l en constante concentraties aan isotoop aangerijkte PFAS van ca. 4 µg/l; deze oplossingen worden bij elke meetreeks opnieuw aangemaakt
- 4.11 QC standaarden: uitgaande van de stock controlestandaard (4.8) worden QC standaarden in 1/1 methanol/water aangemaakt op één of meer concentratieniveaus

5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor de monsterbewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

De stalen worden vooraf gedroogd door middel van overnacht drogen aan de lucht bij 40°C, vriesdrogen of chemisch drogen.

Opmerkingen:

- Contact met teflon of andere fluorhoudende polymeren dient vermeden te worden
- Indien de stalen verkleind worden mbv een kogelmolen dan mag het staal enkel gedroogd worden aan de lucht bij 40°C.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

- Weeg 1 tot 5 g gedroogd en gehomogeniseerd staal af in een polypropyleen (PP) centrifugebuis
- Voeg de aangewezen hoeveelheid van de interne standaard oplossing (4.9) toe, zodanig dat de concentratie van de inwendige standaarden in het eindextract gelijk is aan deze van de kalibratiestandaarden. Laat de interne standaarden ongeveer 15 min inwerken alvorens de extractievloeistof aan het staal toe te voegen.
- Voeg minstens 5 ml methanol toe per gram staalinname, vortex het staal en schud gedurende 60 min. op een schudtoestel.
- Laat de vaste fase bezinken, al dan niet met behulp van centrifugatie, en neem het supernatans af.

Opmerking.:

Afhv. de matrix worden soms lagere extractierendementen bekomen voor MePFOSAA, EtPFOSAA en diPAPS; in dat geval kunnen betere extractierendementen bekomen worden bij aanwending van alkalische methanol (bv. 50 mM NaOH) als extractiesolvent.

6.2 ZUIVERING VAN HET EXTRACT

- Het extract (6.1) wordt opgezuiverd door het over een actieve kool patroon (3.8) te brengen, die voorafgaandelijk werd gespoeld met 10 ml acetonitrile. Het eluaat wordt opgevangen in een PP centrifugebuis van 15 ml. Het patroon wordt nagespoeld met twee maal 2,5 ml acetonitrile.
- Indien nodig wordt het opgezuiverde extract ingedampt onder een stikstofstroom **bij 40 – 65 °C**; daarbij moet vermeden worden dat het extract droog damp **(voeg eventueel een keeper toe, bv. 50 µl DMF)**;
- Leng het extract desgewenst aan met ultra puur water en/of methanol. De meetoplossingen van de kalibratiestandaarden worden in hetzelfde solventmengsel aangemaakt als het meetextract van het staal; deze meetoplossing wordt voor de analyse alleen indien noodzakelijk gefiltreerd over een glasvezelfilter of gecentrifugeerd.

6.3 LC-MS/MS ANALYSE

Opm.: De houdbaarheid van preparaten bedraagt, bij bewaring in de koelkast, 1 maand. Preparaten die in de koelkast hebben gestaan worden best gevortext vooraleer deze in de injectie-automaat te plaatsen.

6.3.1 LC-CONDITIES

Een UPLC-analyse gebeurt bv. op een UPLC BEH C18 kolom, 1.7µm, 2.1 x 100 mm, met gradiëntelutie.

Typische UPLC-instellingen zijn:

- mobiele fase:
 - A= Water + 5 % MeOH en 2 mM ammoniumacetaat
 - B= MeOH + 2 mM ammoniumacetaat
- debiet: 0.3 ml/min
- kolomtemperatuur: 40°C
- injectievolume: 10 µl
- gradiënt:

Tijd	A%	B%
min	%	%
0,00	70	30
0,50	70	30
25,00	10	90
27,00	10	90
28,00	1	99
30,00	70	30

De LC-analyse kan ook gebeuren op een HPLC installatie, op een C18 kolom met gradiëntelutie.

Typische HPLC instellingen zijn:

- mobiele fase:
 - A= methanol
 - B= water + 2 mM ammoniumacetaat
- debiet: 1 ml/min.
- kolomtemperatuur: 35°C
- injectievolume: 100 µl
- gradiënt:

Time	A	B
min	%	%
0	50	50
15	100	0
16	100	0
17	50	50
23	50	50

Voor de detectie van FOSAA, 6:2 PAP en 8:2 PAP is een alkalische mobiele fase nodig; een voorbeeld van UPLC-instellingen is hieronder gegeven:

- mobiele fase:
 - A = Water + 2 mM ammoniumacetaat + NH₃ (pH 10.5)
 - B = ACN/MeOH 1/1 + 5 mM methylpiperidine
 - C = Water/MeOH/ACN/isopropanol 25/25/25/25
- debiet: 0.3 ml/min
- kolomtemperatuur: 40°C
- injectievolume: 10 µl

- gradiënt:

Tijd	A	B	C
	(%)	(%)	(%)
0.0	90	10	0
0.5	90	10	0
5	55	45	0
10	55	45	0
20	0	95	5
23	0	95	5
25	90	10	0

6.3.2 MS-CONDITIES

Alle opnamen worden met Multiple Reaction Monitoring (MRM) uitgevoerd, met ionisatie via electrospray in negatieve modus (ES⁻).

Typische instellingen voor de MS-acquisitie zijn hieronder voor een Waters Xevo TQ-S gegeven:

Ion Mode :	ES-
Cappillary Voltage :	1kV
Cone Voltage :	componentafhankelijk
Source Offset :	30V
Desolvation Temperature :	450°C
Source Temperature :	150°C
Desolvation :	800L/Hr
Cone :	150L/Hr
Nebuliser :	7Bar
Ion Energy1 :	0.9
Ion Energy2 :	1.1
Collision gas flow :	0.20ml/min
Collision energy:	componentafhankelijk

De onderstaande ionentransities worden geregistreerd. Tegelijk zijn typische UPLC retentietijden aangegeven. Deze kunnen verschuiven afhankelijk van de gebruikte kolom. In de tabel is ook aangegeven welke isotoop gemerkte inwendige standaard gebruikt kan worden voor de kwantificatie van de native verbinding. Om zoveel mogelijk problemen van geringe terugvinding of spreiding van resultaten te vermijden (agv. sorptie aan recipiëntwand of injector en/of matrixonderdrukking/versterking), dient ernaar gestreefd te worden om een zo groot mogelijk aantal overeenkomstige inwendige standaarden te gebruiken.

Compound	Parent (m/z)	Daughter (m/z)	(Q/q)	Cone (V)	Collision (V)	IS	Rt NH ₄ Ac (min)	Rt NH ₃ (min)
PFBA	213	169	Q	30	8	13C-PFBA	2.01	3.91
PFPeA	263	219	Q	30	8	13C-PFPeA	4.78	5.96
		69	q	40	8			

PFHxA	313	119 269	q Q	40 40	20 8	13C-PFHxA	8.72	7.24
PFHpA	363	169 319	q Q	40 40	20 11	13C-PFHxA	12.21	8.75
PFOA	413	169 369	q Q	40 40	17 11	13C-PFOA	14.94	11.81
PFNA	463	169 419	q Q	40 40	17 11	13C-PFNA	17.13	14.48
PFDA	513	219 469	q Q	40 40	20 11	13C-PFDA	18.95	15.69
PFUnDA	563	169 519	q Q	40 40	23 11	13C-PFUnDA	20.5	16.57
PFDODA	613	319 569	q Q	40 40	20 11	13C-PFDODA	21.84	17.27
PFTTrDA	663	319 619	q Q	40 40	23 14	13C-PFDODA	22.97	17.87
PFTeDA	713	319 669	q Q	40 40	20 14	13C-PFTeDA	23.96	18.4
PFHxDA	813	219 769	q Q	40 40	32 14	13C-PFHxDA	25.56	19.24
PFODA	913	219 869	q Q	50 50	29 17	13C-PFHxDA	26.79	19.89
PFBS	299	80 99	Q q	50 50	41 41	13C-PFHxS	5.76	6.84
PFPeS	349	80 99	Q q	50 50	32 30	18O2-PFHxS	9.53	8.09
PFHxS	399	80 99	Q q	50 50	38 32	18O2-PFHxS	12.7	10.4
PFHpS	449	80 99	Q q	50 50	41 36	13C-PFHxS	15.23	13.8
PFOS	499	80 99	Q q	60 60	50 40	13C-PFOS	17.29	15.26
PFNS	549	80 99	Q q	60 60	46 45	13C-PFOS	19.04	16.2
PFDS	599	80 99	Q q	65 65	50 50	13C-PFOS	20.53	16.94
PFDODS	699	80 99	Q q	65 65	49 47	13C-PFOS	22.95	18.11
4:2 FTS	327	80.5 306.9	q Q	40 40	26 20	13C 6:2 FTS	8.37	7
6:2 FTS	427	80.7 406.9	q Q	40 40	28 30	13C 6:2 FTS	14.8	10.83
8:2 FTS	527	80.7 506.9	q Q	40 40	32 34	13C 6:2 FTS	18.92	15.44
10:2 FTS	627	80.7 606.9	q Q	40 40	37 30	13C 6:2 FTS	21.87	17.14
PFOSA	498	78	Q	50	29	13C-PFOSA	19.99	14.67

		169	q	50	32			
MePFOSA	512	169	Q	40	25	D3-MePFOSA	22.64	15.84
		219	q	40	22			
EtPFOSA	526	169	Q	50	25	D3-MePFOSA	23.49	16.69
		219	q	50	25			
PFOSAA	556	419	q	86	26	D3-MePFOSAA	-	9.61
		498	Q	86	28			
MePFOSAA	570	419	Q	40	19	D3-MePFOSAA	19.7	16.05
		483	q	40	15			
EtPFOSAA	584	419	Q	40	20	D3-MePFOSAA	20.44	16.45
		526	q	40	20			
6:2 PAP	443	79	q	28	46	13C 8:2 PAP	-	6.5
	443	97	Q	28	18			
8:2 PAP	543	79	q	32	58	13C 8:2 PAP	-	8.62
		97	Q	32	16			
6:2 diPAP	789	97	Q	40	31	13C 8:2 diPAP	23.75	18.19
		443	q	40	19			
6:2/8:2 diPAP	889	97	Q	40	30	13C 8:2 diPAP	25.18	19
		443	q	40	20			
8:2 diPAP	989	97	Q	50	30	13C 8:2 diPAP	26.3	19.63
		543	q	50	25			
HFPO-DA	285	149 185	Q	7	18	13C HFPO-DA	9.7	7.64
		169	q	7	14			
ADONA	376.97	84.95	q	8	26	13C HFPO-DA	12.54	9.31
		250.96	Q	8	12			
PFECHS	461	99	q	40	24	13C-PFOA	14.84	13.47
		381	Q	40	24			
PFBSA	298	78	q	50	29	13C-PFOSA		
		64	Q	50	32			
MePFBSA	312	219	q	40	25	13C-PFOSA		
		65	Q	40	22			
MePFBSAA	370	283	q	86	26	13C-PFOSA		
		312	Q	86	28			
PFHxSA	398	78	q	50	29	13C-PFOSA		
		119	Q	50	32			
13C-PFBA	217	172	IS	30	8		2.01	3.9
13C-PFPeA	268	223	IS	30	8		4.77	5.96
13C-PFHxA	315	270	IS	40	11		8.72	7.24
13C-PFOA	417	372	IS	40	8		14.95	11.8
13C-PFNA	468	423	IS	40	11		17.13	14.47
13C-PFDA	515	470	IS	50	11		18.95	15.69
13C-PFUnDA	565	520	IS	50	14		20.5	16.57
13C-PFDoDA	615	570	IS	50	14		21.84	17.27
13C-PFTeDA	715	670	IS	50	14		23.96	18.4
13C-PFHxDA	815	770	IS	50	14		25.56	19.25
18O2-PFHxS	403	84	IS	50	40		12.7	10.41
13C-PFOS	503	80	IS	60	40		17.28	15.26

13C 6:2 FTS	429	409	IS	10	24		14.8	10.82
13C-PFOA	506	78	IS	50	40		19.99	14.68
D3-MePFOSA	515	169	IS	50	40		22.62	15.82
D3-MePFOSAA	573	419	IS	40	20		19.69	16.03
13C 8:2 PAP	545	97	IS	32	16			8.62
13C 8:2 diPAP	993	97	IS	25	20		23.75	18.19
13C HFPO-DA	287	119	IS	10	18		9.7	7.64

Q: Transitie voor kwantificatie van de component

q: Transitie ter bevestiging (kwalificatie) van de kwantificatietransitie

6.3.3 IDENTIFICATIE EN INTEGRATIE

De aanwezigheid van natieve fluorverbindingen in de monsters wordt bevestigd op basis van de criteria voor retentietijden en ionenratio's zoals vermeld in CMA/6/D.

De identificatie van de isotoop aangerijkte verbindingen is eveneens gebaseerd op de karakteristieke m/z en de retentietijd.

De geïdentificeerde pieken worden geïntegreerd met behulp van de software van de apparatuur en manueel geverifieerd.

6.3.4 KALIBRATIE

~~De kalibratie omvat de injectie van minstens 5 standaardoplossingen die de te bepalen fluorverbindingen bevatten in oplopende concentraties en de isotoopgemerkte verbindingen in een constante concentratie~~

~~De berekening van de kalibratiecurve gebeurt bij elke analysereeks.~~

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PFAS en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. De afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 20% bedragen.
- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie-oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PFAS en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend. De afwijking van elk punt tot de curve mag niet meer dan 15% bedragen.

7 BEREKENINGEN

Voor de monsterextracten worden de transitie's geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend. De bepalingsgrenzen van de methode bedragen voor de kwantitatieve PFAS in bodem ten hoogste 0.5 µg/kg ds per component.

Opmerkingen:

- Bij overschrijding van de bovenste grens van het werkgebied ~~dient voor de bepaling van de betrokken fluorverbinding het extract verdund te worden en opnieuw gemeten.~~
 - o wordt het extract maximum 10 keer verdund en opnieuw gemeten;
 - o als de terugvinding van de interne standaarden hoger ligt dan 70% mag meer dan 10 keer verdund worden met extra additie van interne standaard;
 - o alternatief wordt het staal opnieuw opgewerkt met minder staalinname en/of meer extractiesolvent.
- Voor PFOS, PFOA, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS bestaan de technische mengsels uit zowel lineaire als vertakte isomeren. De standaarden daarentegen zijn zuiver lineaire vormen. Kwantificeer, in afwachting van geschikte standaarden en duidelijke regelgeving/internationale afspraken, zowel de lineaire als de vertakte vormen gebruikmakend van de MRM transitie en RRF-waarde van de lineaire vorm.
- Voor PFOA, PFOS, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS worden zowel de lineaire vormen als de som van de lineaire en vertakte vormen bepaald. Deze som wordt gerapporteerd als resp. PFOAtotaal, PFOS-totaal, PFOSAtotaal, MePFOSAtotaal, EtPFOSAtotaal en PFHxStotaal.
- Voor de bepaling van totaal PFAS wordt de som gemaakt van de concentraties van de kwantitatieve PFAS, waarbij het "lower bound" principe toegepast wordt.
- Indien de vertakte PFAS afzonderlijk gerapporteerd dienen te worden dan worden deze berekend als het verschil van het resultaat voor de lineaire en vertakte vormen en het resultaat van de lineaire vorm.

8 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, controle op gevoeligheid, controlestaal, driftcontrole en onafhankelijke controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

Opmerking:

- Voor de procedureblanco dient een blanco bodem (eventueel voorgespoeld met methanol) als staal ingenomen te worden. De procedureblanco dient de volledige voorbehandeling en opwerking te doorlopen, inclusief het drogen en homogeniseren van het staal.

8.1 TERUGVINDING VAN DE ISOTOOPGEMERKTE FLUORVERBINDINGEN

Voor elk monster wordt de terugvinding van isotoopgemerkte inwendige standaarden bepaald, d.i. de experimenteel teruggevonden hoeveelheid van elk van de bij het begin van de analyse toegevoegde standaarden. Dit gebeurt door vergelijking van de oppervlakte van de isotoop aangerijkte verbinding bekomen voor het monster ($A_{is}(\text{monster})$) t.o.v. de oppervlakte verwacht voor een kalibratiestandaard ($A_{is}(\text{kalibratiestandaard})$) waarin ongeveer dezelfde concentratie aan

natieve verbinding aanwezig is als gemeten in het monsterpreparaat (dit om rekening te houden met de onderdrukking van het signaal van de isotoopgemerkte verbinding door de coëluerende natieve verbinding). De terugvinding wordt gegeven door:

$$R\% = A_{is}(\text{monster}) * 100 / A_{is}(\text{kalibratiestandaard})$$

Het terugvindingsrendement is afhankelijk van sorptiefenomenen, signaalsuppressie/versterking door matrixbestanddelen en extractie/clean up rendement. Voor een verantwoorde kwantificering dient het terugvindingsrendement van de ¹³C-gemerkte fluorverbindingen minimaal 30 % en maximaal 200 % te bedragen. Indien desgevallend (bv. indien geen monster meer beschikbaar is of indien heranalyse niet relevant is i.f.v. gebruik van het resultaat ...) toch resultaten worden gerapporteerd waarbij aan het criterium voor terugvinding niet voldaan is, dient dit als opmerking op het verslag vermeld te worden.

9 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

10 REFERENTIES

- DIN 38414-14 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 14: Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Schlamm, Kompost und Boden - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) (S 14)
- ISO 21675:2019: Water quality — Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water — Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)
- C.R. Powley, S.W. George, T.W. Ryan, R.C. Buck, Matrix Effect-Free Analytical Methods for Determination of Perfluorinated Carboxylic Acids in Environmental Matrixes, Analytical Chemistry 2005, 77 (19)
- Nederlandse Technische Afspraak (NTA): Analyse van PFAS in bodem, waterbodem en slib, met HPLC en massaspectrometrie.

Oplosmiddelen specifiek

INHOUD

Inhoud	2
1 Doel en toepassingsgebied	3
2 Principe	4
2.1 <i>Preconcentrering</i>	4
2.1.1 Purge and trap	4
2.1.2 Dampfasebemonstering	4
2.2 <i>Identificatie</i>	5
2.3 <i>Kwantificering</i>	5
3 Monsterbewaring	5
4 Apparatuur en materiaal	5
5 Reagentia	6
6 Analyseprocedure	7
6.1 <i>Extractie van bodem en vaste afval</i>	7
6.2 <i>Preconcentrering</i>	8
6.2.1 purge and trap	8
6.2.2 dampfasebemonstering	10
6.3 <i>GC-MS instellingen</i>	11
6.4 <i>Kalibratie</i>	14
6.5 <i>Identificatie</i>	15
6.6 <i>Kwantificering</i>	15
7 Kwaliteitsparameters	16
7.1.1 Responslineariteit	16
7.1.2 Gaschromatografische scheiding	16
8 Prestatiekenmerken	16
9 Rapportering	16
10 Referenties	17
VOORBEELD VAN OFF-LINE PURGE AND TRAP PRECONCENTRERING (voor specifieke condities voor de on-line benadering, zie 6.2.1.2)	18
VOORBEELD VAN HEADSPACE PRECONCENTRERING	19
TYPISCHE WERKVOORWAARDEN VOOR DE SPECIFIEKE BEPALING VAN OPLOSMIDDELEN	20

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/E van november 2018.

De hier beschreven methode beoogt de kwantitatieve bepaling van een reeks monocyclische aromatische en gehalogeneerde verbindingen met kookpunten gaande van -30°C tot 218°C. De lijst van verbindingen is overeenkomstig met deze van EPA 502, 524.2 en 624 en is hieronder weergegeven. De lijst werd uitgebreid met enkele vluchtige alkanen en met MTBE waarvoor normen in de milieureglementering opgenomen zijn. De verbindingen gemarkeerd met een * maken deel uit van de Vlarebo VOC lijst.

vinylchloride*	o-xyleen*
chloorethaan	styreen*
1,1-dichlooretheen	broomform
dichloormethaan*	isopropylbenzeen
1,2-dichlooretheen,trans*	1,1,2,2-tetrachloorethaan
1,1-dichloorethaan*	broombenzeen
2,2-dichloorpropaan	1,2,3-trichloorpropaan
1,2-dichlooretheen,cis*	propylbenzeen
broomchloormethaan	2-chloortolueen
chloroform*	1,3,5-trimethylbenzeen
1,1,1-trichloorethaan*	4-chloortolueen
1,1-dichloorpropeen	tert.butylbenzeen
koolstoftetrachloride*	1,2,4-trimethylbenzeen
benzeen*	sec.butylbenzeen
1,2-dichloorethaan*	1,3-dichloorbenzeen*
trichloorethyleen*	p-isopropyltolueen
1,2-dichloorpropaan	1,4-dichloorbenzeen*
dibroommethaan	n-butylbenzeen
broomdichloormethaan	1,2-dichloorbenzeen*
1,3-dichloorpropeen,cis	1,2-dibroom-3-chloorpropaan
tolueen*	1,2,4-trichloorbenzeen
1,3-trichloorpropeen,trans	hexachloorbutadien
1,1,2-trichloorethaan*	naftaleen
tetrachloorethyleen*	1,2,3-trichloorbenzeen
1,3-dichloorpropaan	1,3,5-trichloorbenzeen
dibroomchloormethaan	1,2,3-trimethylbenzeen
1,2-dibroommethaan	hexaan*
chloorbenzeen*	heptaan*
1,1,1,2-tetrachloorethaan	octaan*
ethylbenzeen*	MTBE (methyl-t-butylether)*
m+p-xyleen*	1,4-dioxaan

De methode is toepasbaar voor het bepalen van de hoger vernoemde verbindingen in bodem, sediment, slib en in drink-, grond- en oppervlaktewater. De methode kan ook aangewend worden voor vaste afvalmonsters en afvalwaters. In het laatste geval kan een voorafgaandelijke verdunning van de monsters of de monsterextracten noodzakelijk zijn.

Opmerking : naast de componenten in het toepassingsgebied kunnen ook andere vluchtige organische verbindingen bepaald worden met deze methode.

Chloorethaan is onder normale omstandigheden van druk en temperatuur een gas en kan omwille van de geringe houdbaarheid van stalen en standaarden niet kwantitatief bepaald worden. Ook voor de bepaling van de alkanen in water geldt dat dit slechts op semi-kwantitatieve wijze kan gebeuren.

De methode behelst een purge and trap preconcentrering, gevolgd door thermische desorptie en GC-MS analyse. Alternatief kan headspace- of dampfasepreconcentrering aangewend worden. De laatste methode is ongeveer een factor 10 minder gevoelig, maar handiger in gebruik. De GC-MS analyse laat ondubbelzinnige identificatie van de aanwezige verontreiniging toe. Verbindingen die gedetecteerd worden maar niet aanwezig zijn in de hierboven staande nominatieve lijst kunnen semi-kwantitatief bepaald worden.

De bepaling van de bovenstaande polluenten is ook belangrijk waar de herkomstbepaling van een verontreiniging met oplosmiddelen gewenst is.

Voor de beschreven methode bedragen de aantoonbaarheidsgrenzen in bodem ongeveer 5 tot 50 µg/kg afh. van het type verbinding. In water zijn de aantoonbaarheidsgrenzen gelegen tussen 0.1 en 1 µg/l.

2 PRINCIPE

2.1 PRECONCENTRERING

Bodem, slib en vaste afval worden gedopeerd met isotoop gemerkte of gefluoreerde verbindingen en met methanol geëxtraheerd. Een deel van het methanolextract wordt verdund met blancowater.

Opmerking : bodem- en slibstalen met een gehalte droge stof lager dan 15% worden behandeld als waterstaal.

Waterstalen worden afhankelijk van de aanwezige verontreiniging al dan niet verdund met water en gedopeerd met inwendige standaarden.

De aldus bekomen waterstalen worden onderworpen aan een purge and trap preconcentrering ofwel een dampfasebemonstering.

2.1.1 PURGE AND TRAP

Het waterstaal wordt in een purgeerkolf doorborreld met helium. Het heliumeffluent wordt over een adsorbens geleid waarop de polluenten gevangen worden. Het purgeren grijpt plaats in neutraal midden.

De op het adsorbens gevangen vluchtige verbindingen worden thermisch gedesorbeerd en met behulp van een draaggas over een koude val geleid, waar de verbindingen opnieuw verzameld worden. Na een snelle verhitte van de koude val worden ze via een verwarmde transferlijn in een gaschromatograaf, uitgerust met een massaspectrometrische detector (GC-MS), geïnjecteerd.

2.1.2 DAMPFASEBEMONSTERING

Het waterstaal wordt op een welbepaalde temperatuur gebracht en na instelling van het evenwicht tussen vloeibare en dampfase wordt de dampfase van het staal bemonsterd en afgeleid naar de GC-MS.

In geval van dampfasebemonstering kan aan het waterstaal een hoeveelheid zout toegevoegd worden om de instelling van het evenwicht te versnellen.

2.2 IDENTIFICATIE

De analyse gebeurt met behulp van de GC-MS techniek. Identificatie van de oplosmiddelen wordt uitgevoerd op basis van de retentietijden van de pieken in het ionchromatogram dat geëxtraheerd wordt uit de lineaire scan opname (extracted ion chromatogram). Bijkomend kan de herkenning gebeuren door vergelijking van de geregistreerde full scan spectra met deze aanwezig in de spectrabibliotheek of aan de hand van de relatieve intensiteiten van specifieke ionen.

In geval van headspace preconcentrering kan een meer gevoelige SIM(SIR) analyse noodzakelijk zijn om bepaalde normwaarden te bereiken.

2.3 KWANTIFICERING

Voor de kwantitatieve bepaling van de polluenten wordt gebruik gemaakt van de inwendige standaardmethode. Als inwendige standaarden worden isotoop gemerkte of gefluoreerde verbindingen gebruikt. De kwantificering gebeurt door vergelijking van de geïntegreerde piekoppervlakken van de meest karakteristieke ionen voor de oplosmiddelen en de inwendige standaarden.

3 MONSTERBEWARING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Waterstalen worden nooit vooraf gefiltreerd.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 penicillineflesjes van ongeveer 25 ml met crimp-cap voor de extractie van bodem- en vaste afvalmonsters
- 4.2 kaasboor of een wegwerp plastic spuit van 10 ml waarvan de plunjer tot aan de 10 ml maatstreep getrokken is en waarvan het onderste stuk (bv. tot de 2 ml maatstreep) afgesneden is.
- 4.3 injectiespuiten van verschillende volumes tussen 10 en 250 µl
- 4.4 pH-indicator papier of pH-meter
- 4.5 ultrasoonbad
- 4.6 een off-line purge and trap eenheid, per purgeerstation uitgerust met een driehalskolf van 100 ml op een verwarmingsblok, een gasinlaatbuisje voor het purgeergas, een Pt-100 thermokoppel, een bolkoeler, een debietregelaar.
ofwel een on-line purge and trap eenheid, bestaande uit een purgeervat, een adsorptie-buis, een thermische desorptie-eenheid en een koude val en bij voorkeur uitgerust met een automatische monsterwisselaar,
De purge and trap eenheid moet opgesteld zijn in een laboratoriumomgeving vrij van contaminatiebronnen
- 4.7 in geval van off-line purge and trap: schroefdoppen met teflon dichtingen voor het afsluiten van adsorptiebuisen
- 4.8 in geval van off-line purge and trap: een thermisch desorptiesysteem bij voorkeur uitgerust met een automatische monsterwisselaar. Een verwarmde transferleiding fungeert als koppeling tussen het desorptiesysteem en een gaschromatograaf. Herfocussing van gedesorbeerde verbindingen gebeurt m.b.v. een cryotrap

- 4.9 een dampfasebemonsteringsautomaat (headspace-automaat), uitgerust met een monsterwisselaar, een eenheid voor de thermostatisatie van de waterstalen, een dampfase-injectiesysteem en een verwarmde transferleiding
- 4.10 monsterflesjes van 10 of 20 ml, voorzien van crimp cap en rubberen septum met teflon afscherm laag, bestemd voor dampfase-analyse
- 4.11 een gaschromatograaf uitgerust voor het gebruik van capillaire kolommen. De injectiepoort is ev. voorzien van een regelbare effluentsplitter.
- 4.12 analytische kolom: capillaire kolom met apolaire of semipolaire, chemisch gebonden fase met een lengte van 30 tot 60 m, een interne diameter van 0,15 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,25 tot 3 μm .
Opmerking : m- en p-xyleen coëlueren gewoonlijk op een apolaire kolom en kunnen ook niet massaspectrometrisch onderscheiden worden. Zij worden niet afzonderlijk bepaald, maar als som van beiden op het verslag weergegeven
- 4.13 een lage resolutie massaspectrometer

5 REAGENTIA

- 5.1 helium met een zuiverheid van minstens 99.9999 %
- 5.2 in geval van purge and trap preconcentrerings: adsorptiebuisjes achtereenvolgens gevuld met ongeveer 200 mg gegrafitiseerde actieve kool (korrelgrootte 20-40 mesh) en 100 mg moleculaire zeef (poriegrootte 15-40 Å). Een geschikt in de handel verkrijgbaar adsorptiebuisje is Carbotrap 300, gevuld met Carbotrap B, Carbotrap C en Carbosieve S-III. De moleculaire zeef is noodzakelijk voor het vangen van de meest vluchtige verbindingen. Het adsorbens zit gevat tussen twee pluggen van gesilaniseerde glaswol. Bij elke eerste ingebruikname worden de patronen bij een debiet van 10 ml/min helium geconditioneerd door hen langzaam op te warmen tot 350 °C waarna een isotherm plateau van 1 uur gelegd wordt. Nog steeds onder helium worden de patronen afgekoeld tot kamertemperatuur.
Opmerking : de adsorptiepatronen zijn bestemd voor hergebruik. Blanco patronen worden verkregen door de patronen na analyse uit te bakken in de thermische desorptie-eenheid bij 250°C gedurende 10 min
- 5.3 Water: mineraalwater (Spa Reine of gelijkwaardig)
- 5.4 natriumchloride p.a.
- 5.5 methanol: geschikt voor residu-analyse of van purge & trap kwaliteit
- 5.6 Inwendige standaarden met een zuiverheid van minstens 98 %: maak bij voorkeur gebruik van minstens 2 inwendige standaarden gekozen over het volledige retentietijdsgebied.
Voorbeelden zijn :
 - d8-tolueen
 - d8-styreen
 - d10-ethylbenzeen
 - d4-1,2-dichloorethaan
 - d5-chloorbenzeen
 - d4-1,2-dichloorbenzeen
 - fluorbenzeen
- 5.7 broomfluorbenzeen, 99% zuiver. Maak hiervan een oplossing van ca 2000 $\mu\text{g/g}$ in methanol
- 5.8 primaire standaardoplossingen:
 - Oplossingen in methanol van alle hierboven vermelde verbindingen excl. alkanen en MTBE zijn beschikbaar in de handel (bv. Ultra Scientific of Supelco, ca 2000 $\mu\text{g/g}$ per verbinding). Deze oplossingen zijn verpakt in dichtgelaste glazen ampoules en zijn in principe onbeperkt houdbaar.

De primaire standaarden van vinylchloride en chloorethaan worden best afzonderlijk gekocht. Deze verbindingen zijn gassen bij kamertemperatuur en standaarden hiervan zijn slechts beperkt houdbaar.

Van de alkanen en van MTBE wordt een afzonderlijke primaire standaardoplossing van ca 10000 µg/g in methanol gemaakt.

Van de inwendige standaarden worden primaire standaardoplossingen van ongeveer 10000 µg/g in methanol gemaakt

5.9 werkstandaardoplossingen:

- Uitgaande van de primaire standaardoplossing wordt een reeks oplossingen gemaakt waarbij de concentraties van de verbindingen variëren van 10 tot 1000 µg/g per component en deze van de gemerkte verbindingen constant gehouden wordt op ongeveer 200 µg/g.

De werkstandaarden worden aangemaakt in methanol.

De werkstandaarden zijn m.b.t. de meest vluchtige verbindingen slechts beperkt houdbaar. Bij elke afname dient de actuele GCMS respons met de voorgaande vergeleken te worden

5.10 inwendige standaardoplossingen voor dopering:

- Deze oplossing wordt bereid in methanol uitgaande van de primaire interne standaardoplossing. De concentratie bedraagt ongeveer 200 µg/g

6 ANALYSEPROCEDURE

Bij de behandeling van de stalen en tijdens de preconcentreringsstap is het van het allergrootste belang om in een solventvrije omgeving te werken. Een werkruimte gescheiden van de normale laboruimte dient voorzien te worden.

6.1 EXTRACTIE VAN BODEM EN VASTE AFVAL

Van bodem en vaste afvalstalen die niet onder gesuspendeerde vorm in methanol worden aangeboden wordt m.b.v. een kaasboor of een afgesneden plastic spuit (4.2) een deelmonster van ongeveer 10 g uit de monsterfles genomen en overgebracht naar een penicillineflesje. Het flesje wordt afgesloten met een septum en een crimp-cap en het gewicht van het deelmonster wordt nauwkeurig bepaald. Doorheen het septum wordt 10 g methanol toegevoegd. Het monster wordt, eveneens doorheen het septum, gedopeerd met inwendige standaard tot een eindconcentratie van ongeveer 1 tot 2.5 mg/kg bodem, afhankelijk van preconcentreringstechniek en verwachte verontreiniging. Het geheel wordt gedurende 1 uur geschud op de schudbank en vervolgens 1 uur gesoniceerd. Na bezinken van de vaste deeltjes gedurende minimum 30 minuten wordt een geschikte hoeveelheid van het methanolextract overgebracht naar de purgeerkolf of de headspacevial.

In geval de bodemstalen tijdens de staalname op het veld in methanolsuspensie gebracht worden, dient de hoeveelheid methanol en de hoeveelheid nat staal nauwkeurig bepaald te worden. Gesteld dat de met methanol gevulde vials door het laboratorium aangeleverd worden aan de veldwerker, dient het laboratorium bij vertrek van de vials zowel het gewicht van de methanol als het tarragewicht van de vial (met cap) te bepalen. Door de vial bij terugkeer in het labo opnieuw te wegen is de hoeveelheid nat staal gekend. Het % droge stof dient bepaald te worden op een afzonderlijk aangeleverd bodemstaal. Het gesuspendeerd monster wordt door het septum, gedopeerd met inwendige standaard tot een eindconcentratie van ongeveer 1 tot 2.5 mg/kg bodem, afhankelijk van preconcentreringstechniek en verwachte verontreiniging. Het monster

wordt gedurende 1 uur geschud op de schudbank en vervolgens 1 uur gesoniceerd. Na bezinken van de vaste deeltjes wordt de bovenstaande methanolfractie afgezonderd door afpipetteren of decanteren van de vaste fractie gescheiden. Een gekende hoeveelheid van het methanolextract wordt overgebracht naar de purgeerkolf of de headspacevial.

6.2 PRECONCENTRERING

6.2.1 PURGE AND TRAP

Het purgeren van de waterstalen kan gekoppeld aan de meetapparatuur gebeuren (on-line P&T) of los hiervan (off-line P&T). Bepaalde hieronder beschreven werkvoorschriften m.b.t. de preconcentrering en de injectie zijn bij wijze van voorbeeld opgegeven. Zij zijn eigen aan de gebruikte apparatuur (Euroglas Purge Unit 6/100 en Tekmar Aerotrap 6000/6016 voor de off-line benadering en Tekmar 3000 met Precept II autosampler voor de on-line benadering). Het spreekt voor zich dat evenwaardige andere apparatuur op de markt aanwezig is die dezelfde kwaliteit van analyse toelaat.

6.2.1.1 OFF-LINE PURGE AND TRAP

Van waterstalen wordt met behulp van een pipet ongeveer 50 ml in een purgeervat van 100 ml (rondbodempipet met drie halzen) gebracht. De juiste hoeveelheid overgebracht monster wordt gravimetrisch bepaald. Het monster wordt al of niet voorafgaandelijk met blancowater verdund. In de regel wordt voor drink-, grond- en oppervlaktewater vertrokken van onverdunde monsters. Voor afvalwater maakt men gebruik van een verdunning met blancowater in een verhouding 1/5. Om eventuele degradatie van het adsorbens door ontwijkende zuren te voorkomen worden monsters met een pH-waarde kleiner dan 7 geneutraliseerd door toevoegen van NaOH 6N.

Van de methanolextracten van bodemstalen wordt 1 ml (of een kleinere hoeveelheid afhankelijk van de verwachte verontreiniging) m.b.v. een pasteurpipet overgebracht naar een purgeervat van 100 ml (rondbodempipet met drie halzen), die 50 ml blancowater bevat.

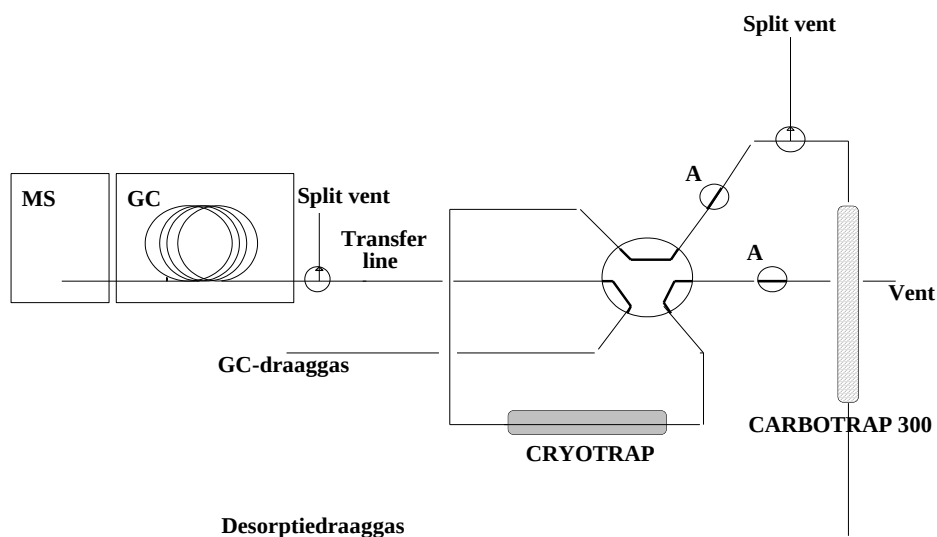
Verwacht men een hoge graad van verontreiniging dan voegt men beter slechts 0,1 ml methanolextract toe aan het water in de purgeerkolf.

Het te purgeren monster wordt, voor zover dit nog niet gebeurd is, rechtstreeks in de purgeerkolf gedopeerd met inwendige standaard tot een eindconcentratie van 20 tot 50 µg/l. Een grotere hoeveelheid inwendige standaard wordt toegevoegd indien men omwille van de zware monsterbelading kiest voor een grotere splitverhouding (zie hieronder).

De drie kolfopeningen worden onmiddellijk afgesloten met respectievelijk een watergekoelde bolkoeler waarop bovenaan een adsorptiepatroon gemonteerd is, een Pt-100 voeler en een gasinlaatstuk. De purgeerkolf wordt opgewarmd tot 30 °C en het monster wordt gedurende 15 min gepurgeerd met een heliumstroom van 40 ml/min. De pollutanten en de interne standaard worden door de gasstroom meegesleurd en over het adsorbens geleid waar ze gevangen worden. Na het purgeerproces wordt het adsorptiepatroon gedemonteerd en lekvrij afgedicht met afsluitkapjes. De beladen buis kan nu in het desorptie-apparaat gebracht worden voor analyse.

Een adsorptiepatroon wordt gemonteerd in een buisoven van de desorptie-automaat (zie figuur 1) op die wijze dat het helium draaggas in omgekeerde zin van de beladingsrichting stroomt (backflush). De heliumvoordruk wordt ingesteld op 175 kPa. De buisoven wordt opgewarmd tot 330 °C. Op deze temperatuur wordt gedurende 10 min isotherm gedesorbeerd.

Met het heliumdraaggas worden de componenten via een regelbare effluentsplitter, die ingesteld wordt op een splitverhouding van 1/5 of 1/20, naar een interne trap getransporteerd. Een systeem van koude (35°C) metaalwikkelingen (MCS-Moisture control system) zorgt ervoor dat er tijdens de desorptie slechts een minimale hoeveelheid water in de trap terechtkomt. In de regel werkt men met een splitverhouding van 1/5, behalve bij zwaar beladen monsters. De interne trap wordt vooraf met vloeibare stikstof op -75 °C gekoeld. Na 10 min worden de kleppen A gesloten en is de draaggasstroom over de interne trap afgesloten. De interne trap wordt snel opgewarmd tot 240 °C. Hier wordt 4 min isotherm verbleven. De zeswegkraan zorgt tegelijkertijd voor de bevoorrading met draaggas van de systeemcomponenten ingebouwd na de interne trap. De injectie grijpt nu plaats door verdraaiing van de zeswegkraan. Vervolgens brengt het draaggas de componenten via een op 200 °C verwarmde fused silica transferlijn naar de injectiepoort van de gaschromatograaf.



Figuur 1 : vereenvoudigde weergave van een thermisch desorptiesysteem

6.2.1.2 ON-LINE PURGE AND TRAP

De te analyseren waterstalen worden bemonsterd in 40 ml flesjes die afgesloten worden met een schroefdop voorzien van een septum met teflon inlage. De flesjes worden bij de staalname volledig gevuld zonder beluchting. Waterstalen met een lage pH-waarde worden geneutraliseerd door toevoeging van 6N NaOH.

De monsterflesjes kunnen rechtstreeks in de autosampler van het purge en trap apparaat worden geplaatst.

Van de methanolextracten van bodemstalen wordt 0,1 tot 1 ml, afhankelijk van de verwachte verontreiniging, m.b.v. een pasteurpipet overgebracht naar de purgeerflesjes, die een gekende hoeveelheid blancowater bevatten. Er wordt zo weinig mogelijk dampruimte gelaten. De flesjes worden afgesloten met een schroefdop voorzien van een septum met teflon inlage en in de autosampler van de automaat geplaatst.

Met een spuiteenheid wordt door de automaat 10 ml van het te analyseren waterstaal uit het monsterflesje genomen en overgebracht naar de sparger van de purge en trap module. Tijdens deze transfer wordt het afgenomen waterstaal via een gecalibreerde loop gedopeerd met interne standaardoplossing tot een eindconcentratie van 1 µg/l.

De sparger wordt met een verwarmingsmantel opgewarmd tot 30°C en het waterstaal wordt gedurende 8 minuten gepurgeerd met een heliumdebiet van 40 ml/ min. De polluenten en interne standaarden worden door de gasstroom meegesleurd en over een adsorbenspatroon geleid waar ze gevangen worden. Een systeem van koude (35°C) metaalwikkelingen (MCS-Moisture control system) zorgt ervoor dat er tijdens het purgeren slechts een minimale hoeveelheid water op het adsorptiepatroon terechtkomt.

Na het purgeren gebeurt er gedurende 3 minuten een dry purge van het adsorptiepatroon. Het adsorbens wordt vervolgens verwarmd tot 250°C en gedurende 10 minuten bij deze temperatuur gehouden. De gevangen componenten worden met een heliumdebiet van 15 ml/min gedesorbeerd en naar een koude val geleid. Deze koude val wordt gekoeld met vloeibare stikstof tot -100°C en focuseert alle gedesorbeerde componenten in een nauwe band. Nadat de desorptie is beëindigd wordt de koude val snel opgewarmd tot 180°C en worden de componenten door het draaggas overgebracht naar de capillaire kolom in de gaschromatograaf.

Bij deze werkwijze wordt tijdens de desorptiefase de volledige gasstroom van het adsorptiepatroon naar de koude val geleid. Hierdoor wordt voor de meeste componenten de lineariteit van het meetbereik beperkt tot 2 µg/l. Afhankelijk van de te toetsen normwaarden of van de verwachte concentratie kan voorafgaand reeds gekozen worden voor een verdunning van het staal

De opgegeven temperaturen, tijden en gasdebieten zijn indicatief en gelijkwaardige resultaten kunnen bekomen worden met andere instellingen.

6.2.2 DAMPFASEBEMONSTERING

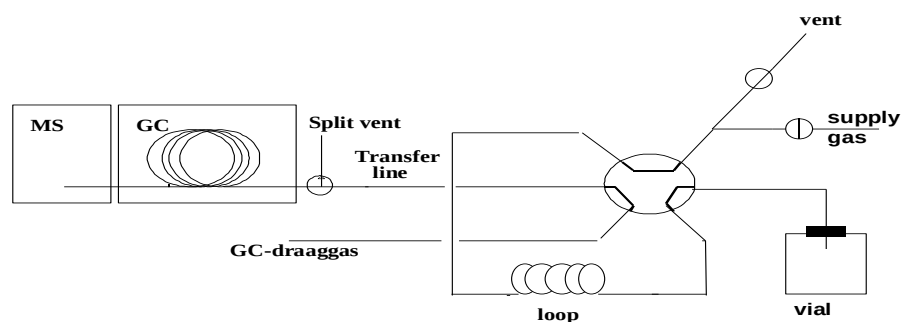
Hieronder is alleen het looptype injectiesysteem besproken. In de handel is ook de spuitinjector en het pressure balanced injectiesysteem verkrijgbaar. Met deze systemen kunnen even goede resultaten bekomen worden.

Voor een goede kwantitatieve dampfase-analyse is het essentieel dat het proces van de dampfasebemonstering voor alle stalen en standaarden steeds op identieke wijze gebeurt : met dezelfde hoeveelheid monster in monsterflesjes van gelijk volume (dezelfde gas-vloeistof verhouding), met dezelfde zouthoeveelheid, met gelijke thermostatisatieduur en -temperatuur, en met dezelfde roercondities.

In een headspace monsterflesje wordt die hoeveelheid zout gebracht zodanig dat na toevoeging van een welbepaald volume waterstaal of water waaraan (maximaal) 10 % methanolextract werd toegevoegd de concentratie in het waterstaal 360 g/l bedraagt. Het toegevoegd volume komt overeen met ongeveer de helft van het volume van het monsterflesje. Het waterstaal is dan verzadigd met zout. Het staal wordt, voor zover dit nog niet gebeurd is, onmiddellijk gedopeerd met inwendige standaarden tot een concentratie van ongeveer 125 µg/l en afgesloten met septum en crimp cap. Het monsterflesje wordt gedurende 10 min. gesoniceerd en nadien overgebracht naar de monsterwisselaar van de headspace automaat.

Het monsterflesje wordt in de headspace oven gebracht (zie figuur 2) en het evenwicht tussen dampfase en vloeibare fase wordt gerealiseerd door thermostatiseren gedurende bv. 30 min onder licht roeren bij 50°C. Het staal wordt dan tijdelijk onder een heliumdruk gebracht. Daarna laat men de dampfase zich ontspannen in een loop van 1 ml. De inhoud van de loop wordt door het GC-draaggas naar de analytische kolom overgebracht.

Het toevoegen van zout is geen noodzaak; wel kan afhankelijk van de polariteit van de verbinding de gevoeligheid met een factor 2 toenemen en stelt het distributie-evenwicht tussen gasfase en vloeibare fase zich sneller in.



Figuur 2 : vereenvoudigde weergave van een looptype headspace-automaat (loop fill modus)

6.3 GC-MS INSTELLINGEN

Het draaggas met de pollutanten wordt in de injector van de gaschromatograaf eventueel verder gesplit. De apolaire capillaire kolom met dikke film wordt lineair opgewarmd van 40 naar 215 °C. De chromatografisch gescheiden componenten worden gedetecteerd met een lage resolutie massaspectrometer, waarbij gescand wordt van massa 40 tot massa 400. De massaspectrometer wordt zo ingesteld dat voor het referentiegas PTFBA een maximale respons voor de ionen 69, 131 en 264 bekomen wordt. **Alternatief wordt een automatische tuning uitgevoerd (afhankelijk van de gebruikte software).**

Typische GC-MS werkvoorwaarden zijn weergegeven in tabel 1 van de bijlage. Een GC-MS totaal ionenchromatogram is weergegeven in figuur 1 van de bijlage. Uit het total ion chromatogram worden voor de verbinding karakteristieke ionchromatogrammen geëxtraheerd: het target ion geeft de grootste respons voor de verbinding en wordt gebruikt voor de kwantificatie; het qualifier ion komt overeen met een voor de verbinding karakteristiek fragment dat m.b.t. positieve identificatie in een welbepaalde verhouding t.o.v. het target ion dient teruggevonden te worden (zie verder 6.5).

De meest karakteristieke ionen zijn voor de verschillende verbindingen hieronder weergegeven. Tegelijk zijn de retentietijden opgenomen zoals deze geregistreerd werden met de GC-MS instellingen vermeld in bijlage.

	Verbinding	target m/z	qualifier m/z	Rt (min)
IS	d8-tolueen	98	100	10.59
IS	d8-styreen	112	110	15.15
	broomfluorbenzeen	174	174	16.48
	MTBE	73	57	5.79
	n-hexaan	57	86	6.23
	n-heptaan	57	100	8.53
	n-octaan	57	114	11.80
	vinylchloride	62	64	4.48
	chloorethaan	64	66	4.70
	1,1-dichlooretheen	96	61	5.21
	dichloormethaan	84	49	5.39
	1,2-dichlooretheen,trans	96	61	5.78
	1,1-dichloorethaan	63	65	5.78
	1,2-dichlooretheen,cis	96	61	6.42
	2,2-dichloorpropaan	77	79	6.56
	broomchloormethaan	130	128	6.65
	chloroform	83	85	6.74
	1,1,1-trichloorethaan	97	99	7.20
	1,2-dichloorethaan	62	64	7.38
	1,1-dichloorpropeen	110	75	7.42
	koolstoftetrachloride	117	119	7.60
	benzeen	78	77	7.58
	trichloorethyleen	130	132	8.60
	1,2-dichloorpropaan	63	62	8.69
	dibroommethaan	174	93	8.74
	broomdichloormethaan	83	85	9.00
	1,3-dichloorpropeen,cis	75	110	9.82
	tolueen	91	92	10.73
	1,3-trichloorpropeen,trans	75	110	10.73

Verbinding	target m/z	qualifier m/z	Rt (min)
1,1,2-trichloorethaan	97	99	11.10
1,3-dichloorpropaan	76	78	11.40
dibroomchloormethaan	129	127	11.98
tetrachlooretheen	166	164	12.08
1,2-dibroommethaan	107	109	12.31
chloorbenzeen	112	77	13.57
1,1,1,2-tetrachloorethaan	131	133	13.80
ethylbenzeen	106	91	14.07
m-xyleen	106	91	14.39
p-xyleen	106	91	14.45
o-xyleen	106	91	15.23
styreen	104	103	15.19
bromoform	173	175	15.28
1,1,2,2-tetrachloorethaan	83	85	16.20
isopropylbenzeen	105	120	16.34
1,2,3-trichloorpropaan	110	75	16.44
broombenzeen	156	158	16.68
2-chloortolueen	126	91	17.36
n-propylbenzeen	120	91	17.41
4-chloortolueen	126	91	17.61
1,3,5-trimethylbenzeen	105	120	17.95
tert.butylbenzeen	119	134	18.74
1,2,4-trimethylbenzeen	105	120	18.84
1,3-dichloorbenzeen	146	148	19.30
sec.butylbenzeen	105	134	19.37
1,4-dichloorbenzeen	146	148	19.62
p-isopropyltolueen	119	134	19.88
1,2-dichloorbenzeen	146	148	20.25
n.butylbenzeen	134	91	20.93
1,2-dibroom-3-chloorpropaan	157	155	22.12
1,2,4-trichloorbenzeen	180	182	24.93
hexachloorbutadieen	225	260	25.89
naftaleen	128	127	25.29
1,3,5-trichloorbenzeen	180	182	26.93
1,2,3-trimethylbenzeen	105	120	20.03
1,2,3-trichloorbenzeen	180	182	25.95

Tabel 1: m/z-waarden voor target en qualifier ionen en retentietijden

Indien d4-1,2-dichloorethaan als inwendige standaard gebruikt wordt dan moet hiervan de bijdrage van natief dichloorethaan bij m/z 65 afgetrokken worden. De bijdrage bedraagt ca 5% van het signaal geregistreerd bij m/z 62.

6.4 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende vluchtige verbindingen gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij wordt elke component gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde interne standaard die bij het begin van de analyse aan het monster werd toegevoegd.

De kalibratiestandaarden worden aangemaakt door een hoeveelheid blancowater in de purgeerkolf of de headspacevial te doperen met werkoplossingen van natieve en gemerkte componenten. De kalibratiestandaarden ondergaan de volledige procedure van purge and trap of headspace preconcentrering zoals hierboven beschreven.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

- aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met één kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. De RRFen voor elke te bepalen component worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

met

RRFi = relatieve responsfactor van VOC-component i

$$RRF_i = \frac{A_i \times C_{IS}}{A_{IS} \times C_i}$$

Ai = piekoppervlakte van VOC-component i bij analyse van de kalibratie-oplossing

Ci = concentratie (in µg/l) van VOC-component i in de geanalyseerde kalibratie-oplossing

CIS = concentratie (in µg/l) van de overeenkomstige interne standaard in de geanalyseerde kalibratie-oplossing

AIS = piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij analyse van de kalibratie-oplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratie-oplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd.

- aan de hand van 'bracketing'. De kalibratiereeks wordt geïnjecteerd minstens bij het begin en bij het einde van de meetreeks. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.
- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.
- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische

curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie-oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de native VOC en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.

Opmerking:

Voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard bepaald wordt t.o.v. de overeenkomstige 'recovery'-standaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \cdot C_{RS}}{A_{RS} \cdot C_{is}}$$

met

RRF_{is}	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
A_{is}	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratie-oplossing
C_{is}	=	concentratie (in ng/ μ l) van de interne standaard in de kalibratie-oplossing
C_{RS}	=	concentratie (in ng/ μ l) van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratie-oplossing
A_{RS}	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige recoverystandaard bij injectie van de kalibratie-oplossing

6.5 IDENTIFICATIE

Identificatie gebeurt op basis van de retentietijd en de ionenratio volgens de criteria vermeld in CMA/6/D.

Bijkomende bevestiging van de identiteit wordt verkregen door het uitvoeren van een zoekopdracht in de spectrabibliotheek of door vergelijking van het fragmentatiepatroon waargenomen in het staal met deze in de kalibratiestandaard. Ook verbindingen niet aanwezig in de bovenstaande nominatieve lijst kunnen door spectravergelijking geïdentificeerd worden.

6.6 KWANTIFICERING

Voor de monsterextracten worden de ionenchromatogrammen geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Van de geïdentificeerde VOC worden de piekoppervlakten behorende bij het meest intense ion berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

De terugvindingen van de inwendige standaarden worden berekend aan de hand van hun relatieve responsfactor.

Verbindingen niet aanwezig in de nominatieve lijst kunnen op semi-kwantitatieve wijze gekwantificeerd worden door integratie van de piekoppervlakten van zowel verbindingen als inwendige standaard in het total ion chromatogram.

7 KWALITEITSPARAMETERS

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

7.1.1 RESPONSILINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6

Indien bij purge and trap preconcentrerings verschillende splitinstellingen toegepast worden (i.f.v. de belading van de stalen), dient voor elke splitinstelling het overeenkomstig lineair gebied bepaald te worden.

Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden uitgaande van een verdund waterstaal of uitgaande van een kleinere inname van methanolextract. De watermonsters worden met blancowater verdund. Eventueel wordt gewerkt bij een hogere splitverhouding (purge and trap benadering).

7.1.2 GASCHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van de scheiding van een voor de kolom karakteristiek kritisch paar in het chromatogram van de procedurestandaard. Voor een apolaire kolom is dit bv. ethylbenzeen enerzijds en de gezamenlijke piek van m-xyleen en p-xyleen anderzijds. De scheiding moet hiervoor volledig zijn, d.w.z. tot op het niveau van de basislijn. Alternatief kan de kolomkwaliteit geverifieerd worden aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard. Het aantal platen N_{th} wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left(\frac{t_{R_i}}{w_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is t_{R_i} de waargenomen retentietijd voor de verbinding i en $w_{1/2}$ de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

8 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

9 RAPPORTERING

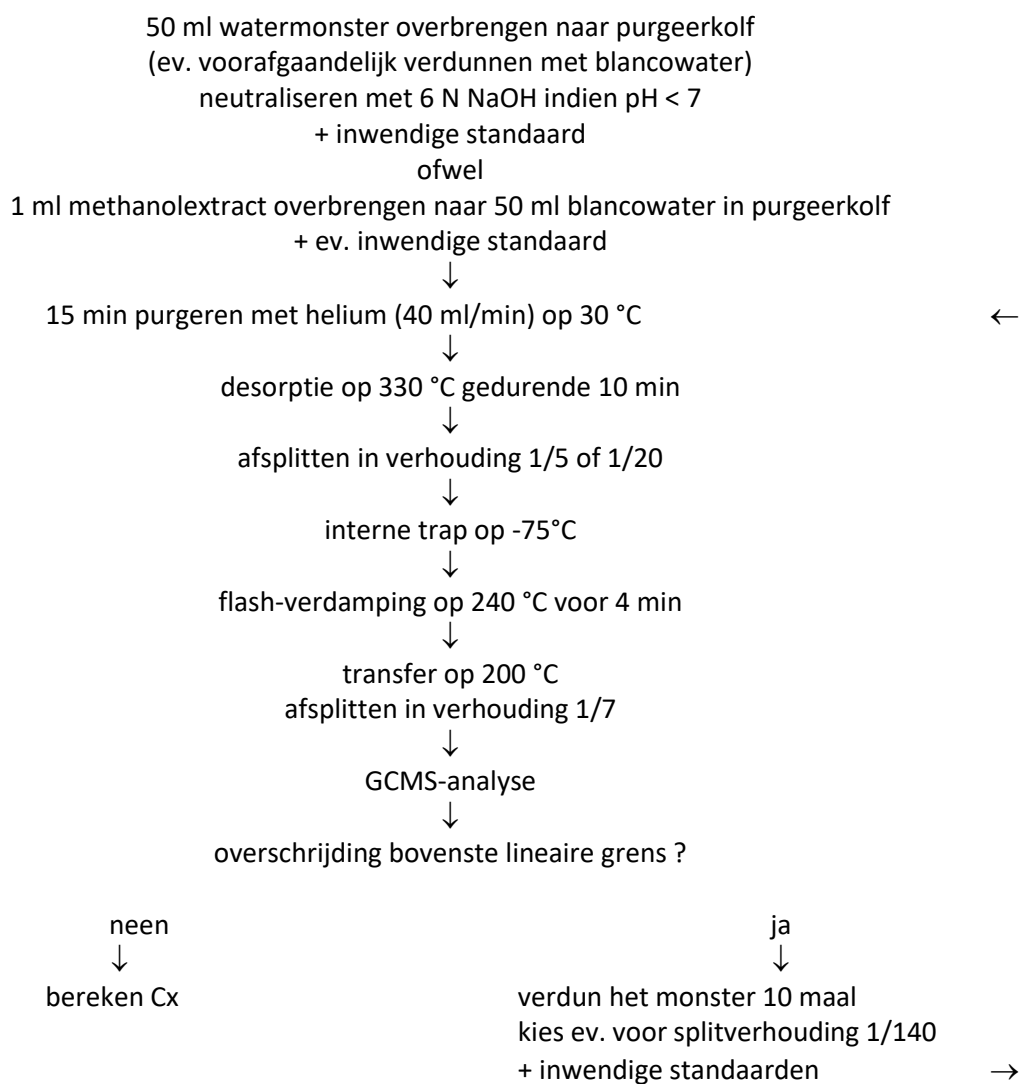
Voor stalen geanalyseerd op derkenning wordt voor de rapportering (eenheden en maximale rapportagegrenzen) verwezen naar CMA/6/A.

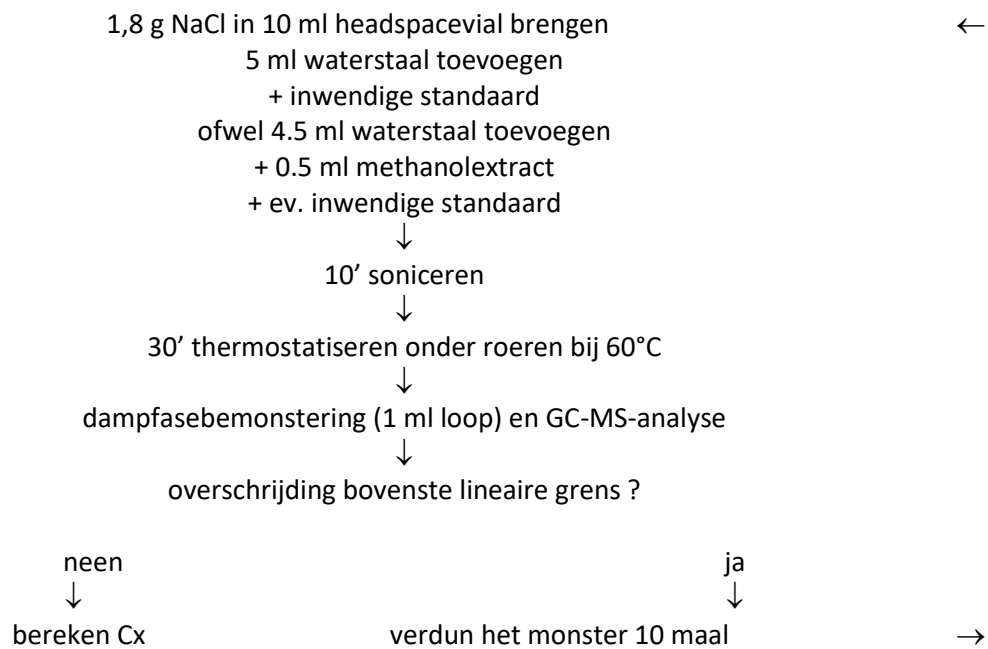
Vermeld voor chloorethaan in water en bodem en voor de alkanen in water ofwel “aanwezig” ofwel “niet-gedetected”.

In geval semi-kwantitatieve bepalingen werden uitgevoerd van andere verbindingen dan deze aanwezig in de VOC lijst dient dit expliciet in het verslag vermeld te worden.

10 REFERENTIES

- EPA 524.2, Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gaschromatography / mass spectrometry.
- EPA 8260B, Volatile organic compounds by gas chromatography / mass spectrometry.
- NVN 5732, Bodem : Gaschromatografische bepaling van het gehalte aan vluchtige aromatische koolwaterstoffen en naftaleen en vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen met behulp van de purge and trap methode en thermische desorptie.
- Deze procedure is het resultaat van besprekingen binnen de werkgroep organische parameters

VOORBEELD VAN OFF-LINE PURGE AND TRAP PRECONCENTRERING (VOOR SPECIFIEKE CONDITIES VOOR DE ON-LINE BENADERING, ZIE 6.2.1.2)

VOORBEELD VAN HEADSPACE PRECONCENTRERING

TYPISCHE WERKVOORWAARDEN VOOR DE SPECIFIEKE BEPALING VAN OPLOSMIDDELEN

<u>Purge and trap</u>	<u>off-line</u>	<u>on-line</u>
Purgeereenheid		
Purgeervolume	: 50 ml	10 ml
Heliumdebiet	: 40 ml/min	40 ml/min
Totale purgeertijd	: 15 min	8 min
Purgeertemperatuur	: 30 °C	30°C
Trap	: 300mg Carbotrap 300	
Desorptie-eenheid		
Draaggas en druk	: Helium, 175 kPa	Helium, 175 kPa
Desorptietemperatuur	: 330°C	250°C
Desorptieperiode	: 10 min	10 min
Herconditionerigstemperatuur	: 250 °C	250°C
Herconditioneringstijd	: ~30 min	~30 min
Interne trapttemperatuur	: -75 °C	-100°C
Flashverdampingstemperatuur	: 240 °C	180°C
Flashverdampingstijd	: 4 min	
Splitverhouding	: 1/5 of 1/20	-
Transferlijntemperatuur	: 200 °C	
 <u>Headspace</u>		
Oventemperatuur :	60°C	
Looptemperatuur :	80°C	
Transferleidingtemp.:	90°C	
Thermostatisatieduur :	30 min	
Pressurization druk :	125 kPa	
Pressurization duur :	0,2 min	
Loopvulling duur :	0,4 min	
Injectieduur :	2 min	
 <u>Kolomspecificaties</u>	: DB-5ms624 of equivalent, 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm	
 <u>GC-instellingen</u>		<u>MS-instellingen</u>
Draaggas en druk	: Helium, constant flow	Brontemperatuur : 230 °C
Interfacetemperatuur	: 200 °C	Elektronenenergie : 70 eV
Split vent	: ~9.5 (P&T), ~ 30 (HS) ml/min	Scan range : 45 tot 300
amu		
Kolom flow	: ~1.0 ml/min	
Temperatuursprogrammatie		
35°C	: 3 min	
35°C → 170 °C	: 5 °C / min	
totale duur	: 30 min	

Figuur 1: GCMS total ion chromatogram voor de EPA 524.2 VOC standaard

Quantitation Report

Data File : D:\00DEC14\00121406.D

Acq On : 14 Dec 2000 11:47

Sample : KALI/3

Misc :

Vial: 6

Operator: R.Swinnen

Inst : GC/MS Ins

Multiplr: 1.00

Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: VOCHSW.P

Quant Time: Dec 15 11:31 19100

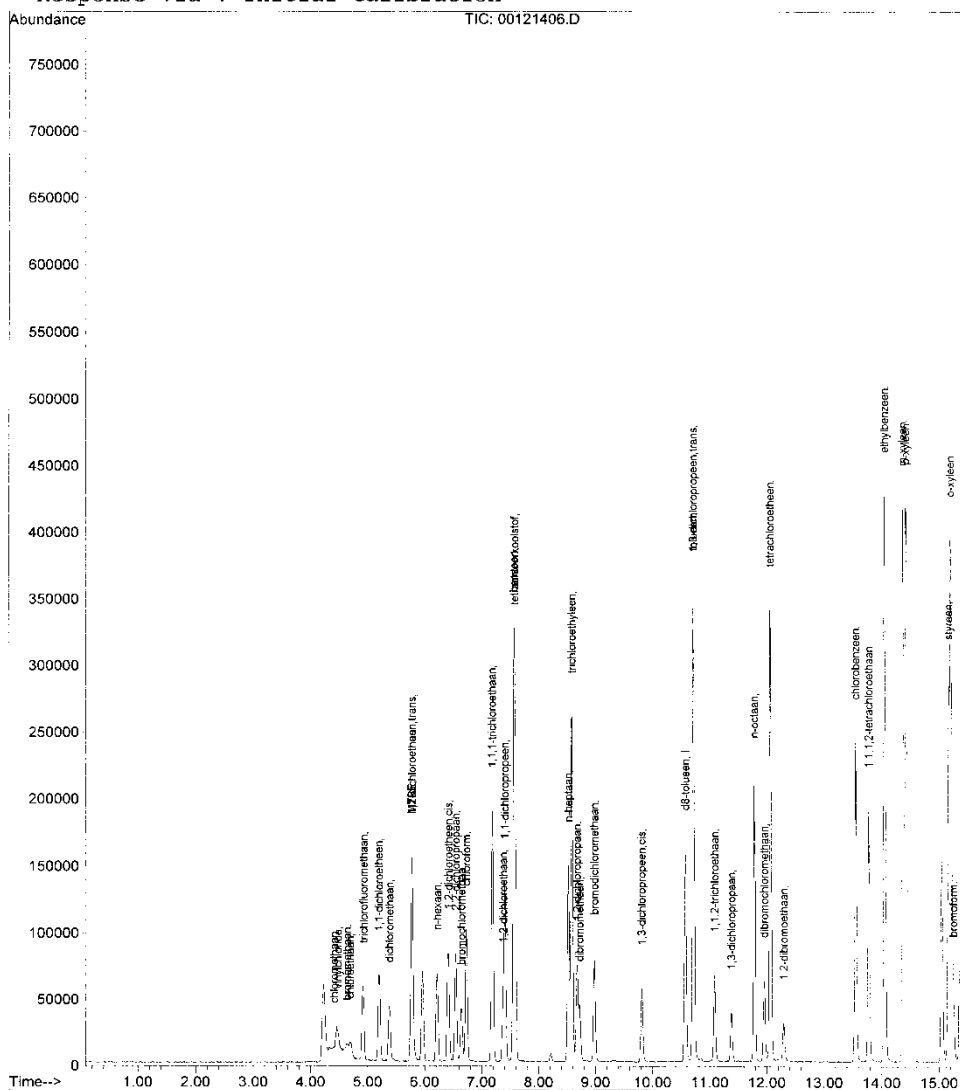
Quant Results File: VOCHSW1.

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\VOCHSW1.M (RTE Integrator)

Title : vchswl

Last Update : Thu Dec 14 13:23:46 2000

Response via : Initial Calibration



00121406.D VOCHSW1.M

Fri Dec 15 11:31:27 2000

Page 3

Figuur 1: GCMS total ion chromatogram voor de EPA 524.2 VOC standaard (vervolg)

Quantitation Report

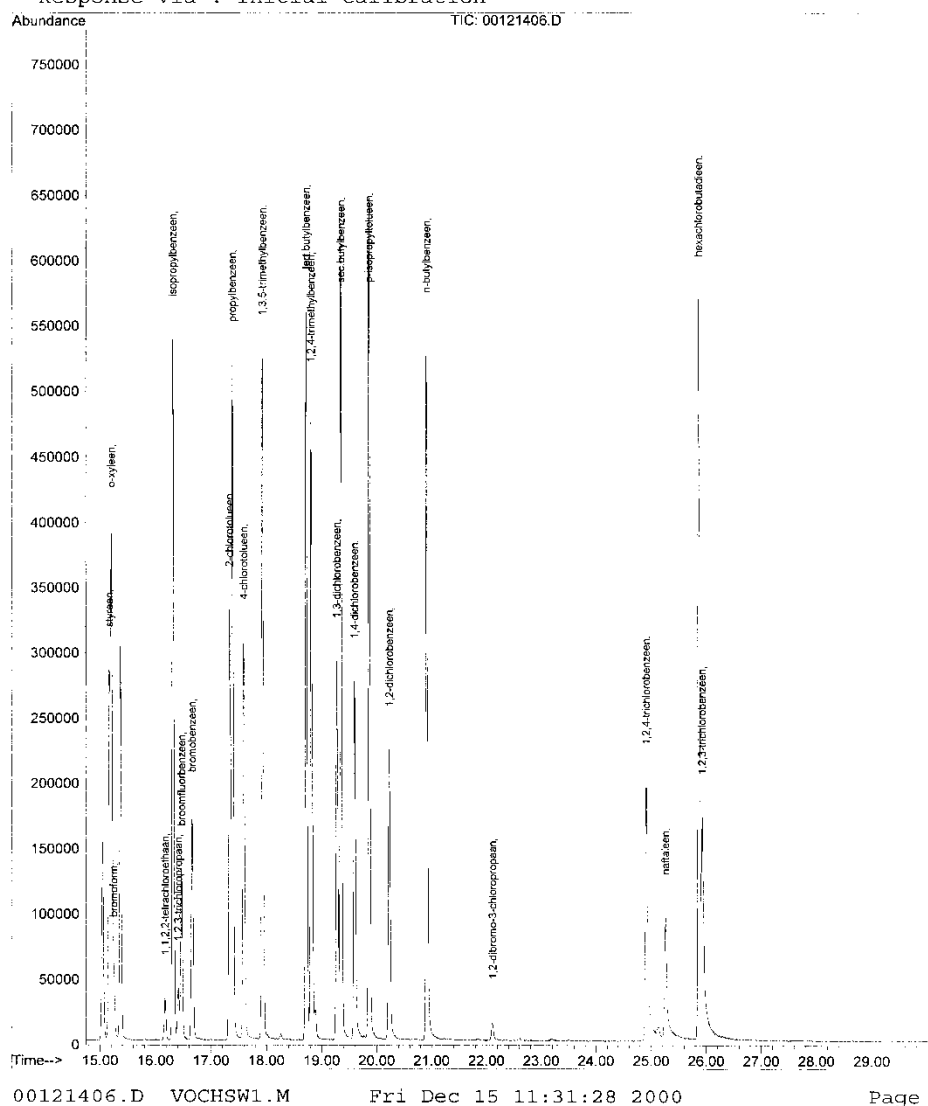
Data File : D:\00DEC14\00121406.D
Acq On : 14 Dec 2000 11:47
Sample : KALI/3
Misc :

Vial: 6
Operator: R.Swinnen
Inst : GC/MS Ins
Multiplr: 1.00
Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: VOCHSW.P
Quant Time: Dec 15 11:31 19100

Quant Results File: VOCHSW1.

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\VOCHSW1.M (RTE Integrator)
Title : vochsw1
Last Update : Thu Dec 14 13:23:46 2000
Response via : Initial Calibration



Polychlorodibenzo-p-dioxines en polychlorodibenzofuranen in bodem en afvalstoffen

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	4
2	Principe	4
2.1	<i>Zure destructie</i>	4
2.2	<i>Extractie</i>	5
2.3	<i>Zuivering</i>	5
2.4	<i>Identificatie en kwantificering van de PCDD/DF</i>	5
3	Apparatuur en materiaal	5
4	Reagentia en oplossingen	6
4.1	<i>Reagentia</i>	6
4.2	<i>Standaardoplossingen</i>	7
5	Monsterconservering en -bewaring	7
6	Analyseprocedure	8
6.1	<i>Zure destructie</i>	8
6.2	<i>Extractie</i>	8
6.3	<i>Gecombineerde silicazuivering en aluminafractionering</i>	9
6.4	<i>GPC-fractionering</i>	9
6.5	<i>Indampen van het eindextract</i>	9
6.6	<i>Meting</i>	10
6.6.1	<i>GC-parameters</i>	10
6.6.2	<i>MS-parameters</i>	10
6.6.3	<i>Kalibratie</i>	12
6.6.4	<i>Identificatie</i>	16
7	Berekeningen	16
7.1	<i>Relatieve responsfactoren</i>	16
7.2	<i>Gehalte van de PCDD/PCDF-congeneren in het staal</i>	17
7.3	<i>Aantoonbaarheidsgrens voor niet-gedetectedeerde PCDD/PCDF-congeneren in het staal</i>	17
7.4	<i>Totaalgehalte, uitgedrukt als TEQ</i>	18
7.5	<i>Rapportering</i>	19
8	Kwaliteitscontrole	19
8.1	<i>Relatieve responsfactoren</i>	19
8.2	<i>Responslineariteit</i>	19
8.3	<i>Gaschromatografische scheiding</i>	20
8.4	<i>Massaspectrometrische resolutie</i>	20

8.5	<i>Minimum detecteerbare hoeveelheid</i>	20
8.6	<i>Procedureblanco</i>	20
8.7	<i>Controlestaal</i>	21
8.8	<i>Recuperatierendement van de interne standaarden</i>	21
9	Referenties	22
BIJLAGE A : Chromatogrammen		23

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure is nieuw en beschrijft de bepaling van polychloordibenzo-p-dioxines en polychloordibenzofuranen ("dioxines") in bodem en afvalstoffen.

De analysemethode is gericht op de isomeerspecifieke bepaling van de 17 meest toxische congenen, nl. de tetra- t/m octagechloreerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen met chloorsubstitutie op tenminste de 2, 3, 7 en 8- positie (zie tabel 6). Aan de hand van de gehalten van deze congenen wordt het totale gehalte aan toxiciteitsequivalenten (TEQ) berekend, conform de in de Vlaamse regelgeving opgenomen benadering volgens [NATO/CCMS-WHO \(2005\)](#).

De volgende afkortingen worden in deze procedure gebruikt:

PCDD	polychloordibenzo-p-dioxine
PCDF	polychloordibenzofuraan
T4CDD	tetrachloordibenzo-p-dioxine
P5CDD	pentachloordibenzo-p-dioxine
H6CDD	hexachloordibenzo-p-dioxine
H7CDD	heptachloordibenzo-p-dioxine
O8CDD	octachloordibenzo-p-dioxine
T4CDF	tetrachloordibenzofuraan
P5CDF	pentachloordibenzofuraan
H6CDF	hexachloordibenzofuraan
H7CDF	heptachloordibenzofuraan
O8CDF	octachloordibenzofuraan
TEQ	toxiciteitsequivalenten in relatie tot 2,3,7,8-T4CDD
13C-PCDD	koolstof-13 gemerkte PCDD
GC/HRMS	gaschromatografie/hoge resolutie massaspectrometrie

2 PRINCIPE

De gevolgde analysemethode voor afval omvat de volgende stappen :

- zure destructie en filtratie
- vloeistof/vloeistof-extractie van het filtraat en soxhletextractie van het residu
- opzuivering over zure en basische silicakolom
- fractionering over aluminakolom
- fractionering dmv Gel Permeatie Chromatografie (GPC)
- meting met GC/HRMS.

2.1 ZURE DESTRUCTIE

Zuurbehandeling met verdund zoutzuur (HCl) is een ontsluitingsmethode die toelaat om voor specifieke matrices het rendement van de daaropvolgende extractie gecontroleerd en hoog te houden. Deze methodiek wordt toegepast op matrices die mengbaar zijn met het waterig zuur destructiemilieu (bv. bodems en afvalmonsters). Voor shredderstalen kan de zure destructie niet toegepast worden.

Na de zure destructie wordt gefiltreerd; het filtraat en het residu worden afzonderlijk geëxtraheerd.

2.2 EXTRACTIE

Van het residu wordt een hoeveelheid overeenkomend met ongeveer 5 g droge stof soxhlet geëxtraheerd na chemische droging met natriumsulfaat. Indien nodig wordt het staal vooraf ingedikt (bv. door te vriesdrogen). De toepassing van een droogstap dient op het analyseverslag vermeld te worden. De soxhletextractie wordt uitgevoerd met tolueen gedurende minimum 10 uur.

De controle van de extractierendementen wordt uitgevoerd door voorafgaandelijke additie van de overeenkomstige ¹³C-gemerkte PCDD/DF-congeneren.

2.3 ZUIVERING

Het extract wordt gezuiverd over een kolom met zure en basische silica gevolgd door fractionering over basische alumina. Indien deze zuivering niet volstaat kan de clean-up hernomen worden over een kolom met grotere dimensies.

Indien nodig (bv. bij zwavelinterferentie) wordt een bijkomende fractionering uitgevoerd met gelpermeatie chromatografie (GPC).

2.4 IDENTIFICATIE EN KWANTIFICERING VAN DE PCDD/DF

De extracten worden geanalyseerd met GC/HRMS in SIR (selected ion recording). Hierbij worden de componenten gedetecteerd door de selectie en registratie van de twee meest intense ionen van het moleculair ion cluster van de natieve PCDD/PCDF en de ¹³C-gemerkte congeneren. Het totale aantal te meten ionen is verdeeld over verschillende acquisitiegroepen. Deze groepen worden sequentieel gemeten, gedurende de tijdsintervallen waarin de overeenkomstige componenten elueren van de GC-kolom. De juiste tijdsintervallen worden vooraf met behulp van standaarden bepaald. De resolutie van de HRMS wordt vóór elke analysereeks afgesteld op tenminste 10000.

Identificatie en kwantificering van de PCDD/PCDF congeneren gebeurt m.b.v. de overeenkomstige ¹³C-gemerkte congeneren, welke bij het begin van de extractie aan het staal worden toegevoegd (interne standaard methode).

Door toevoegen van recoverystandaarden (13C-1,2,3,4-T4CDD en 13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD) aan de extracten vóór de instrumentele meting kunnen terugvindingen van de interne standaarden berekend worden.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0.1 mg
- Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g
- Glazen wegwerppipetten
- Injectiespuiten van 50, 100 en 250 µl
- Membraanfilters (type 'Whatman RC 55' of gelijkwaardig)
- Glasvezelfilters (type 'MN GF-1' of gelijkwaardig)
- Papierfilters (type 'Whatman Black Ribbon Ashless Filter Papers' of gelijkwaardig)
- Soxhlet-apparaat (extractiehuls / rondbodempkolf)
- Extractiehulzen (cellulose)

- Kooksteentjes, voorgeëxtraheerd met dichloormethaan in een soxhlet-apparaat gedurende min. 1 uur
- Elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling
- Eenheid voor het affiltreren bij onderdruk, bestaande uit een vacuumpomp en een filtreeropstelling met opvang van het eluaat
- Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- Glazen chromatografische kolommen met gefritteerde basis
- Glazen monsternameflesjes
- Glazen meetflesje met insert voor autosampler
- GPC-toestel voorzien van een Waters Envirogel kolom, 300mm lengte, 19mm diameter, 10µm deeltjesgrootte (of gelijkwaardig)
- GC-HRMS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf met autosampler, een massaspectrometer, een PC met sturings- en dataverwerkingsprogramma's. De detectie gebeurt met een electron impact hoge resolutie MS (EI-HRMS).
- DB-5ms GC-kolom 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm of gelijkwaardig. Dit kolomtype heeft als voordeel dat de analyseduur wordt beperkt, maar sommige componenten kunnen wel geïnterfereerd worden. Bij twijfel over de analyseresultaten of bij overschrijding van de normwaarden kan beslist worden de analyse te hernemen op een DB-Dioxin kolom 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm of gelijkwaardig. De analyseduur is op dit type kolom aanzienlijk langer, maar biedt meer garantie tegen interferenties.
- Gebruikelijk laboratoriumglaswerk

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

4.1 REAGENTIA

- dichloormethaan, aceton, toluen, n-hexaan, nonaan : residu-kwaliteit of gelijkwaardig
- ultrapuur water
- natriumsulfaat : granulair en watervrij (Merck p.a. of gelijkwaardig); dient na opening bewaard te worden bij 130 °C in een droogoven
- silica: Merck 'Kieselgel 100' 70-230 mesh of gelijkwaardig; dient na opening geactiveerd te worden gedurende minstens 16 u op 130°C en wordt vervolgens bewaard bij 130 °C
- zwavelzuur : 95-97%
- natriumhydroxide : p.a. of gelijkwaardig
- zoutzuur 37% : p.a. of gelijkwaardig
- zure silica (silica/H₂SO₄ 44%) : giet 28 g geactiveerde silica en 22 g zwavelzuur in een erlenmeyer, sluit de erlenmeyer luchtdicht af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; pas zonodig de hoeveelheden evenredig aan; kan max. 1 week bewaard worden
- basische silica (silica/NaOH 33% 1N) : voeg aan 33.5 g geactiveerde silica 16.5 g 1N NaOH oplossing toe, sluit de erlenmeyer luchtdicht af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; pas zonodig de hoeveelheden evenredig aan; kan max. 1 week bewaard worden
- alumina : basisch (B), activiteit Super I (ICN) De alumina wordt niet voorbehandeld, en wordt bewaard in de goed gesloten container (max. 500 g)
- PFK (perfluorokerosene) : referentievloeistof voor tuning van de HRMS

4.2 STANDAARDOPLOSSINGEN

- Stockoplossingen:
 - “Extraction spike” 13C-congeneren(‘interne’ standaarden): als moederoplossingen worden BCR CRM 614-S7 en –S6 gehanteerd (of gelijkwaardig); deze bevatten 13C-2,3,7,8-T4CDD, 13C-1,2,3,7,8-P5CDD, 13C-1,2,3,4,7,8-H6CDD, 13C-1,2,3,6,7,8-H6CDD, 13C-2,3,7,8-T4CDF, 13C-2,3,4,7,8-P5CDF, 13C-1,2,3,7,8-P5CDF, 13C-1,2,3,4,7,8-H6CDF, 13C-1,2,3,6,7,8-H6CDF, 13C-2,3,4,6,7,8-H6CDF, 13C-1,2,3,7,8,9-H6CDF (elk 100 pg/μl) en 13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDD, 13C-O8CDD, 13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDF, 13C-1,2,3,4,7,8,9-H7CDF en 13C-O8CDF (elk 200 pg/μl) in n-nonaan
 - recoverystandaarden : als moederoplossing wordt BCR CRM 614-S8 gehanteerd (of gelijkwaardig); deze bevat 13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD en 13C-1,2,3,4-T4CDD (elk 400 pg/μl) in n-nonaan
 - De bovenstaande stockoplossingen zijn 5 jaar houdbaar indien in een goed gesloten maatkolf in de koelkast bewaard.
- Werkoplossingen:
 - Interne standaard (16 13C-congeneren): uit de moederoplossing van de “Extraction spike” 13C-congeneren wordt gravimetrisch een verdunning bereid van ca. 4-8 pg/μl in n-nonaan; deze wordt als interne standaard-werkoplossing gebruikt.
 - Recoverystandaard: uit de moederoplossing wordt gravimetrisch een verdunning bereid van ca. 16 pg/μl in n-nonaan
 - Controle responslineariteit en kalibratie GC-HRMS : als werkoplossingen voor de kalibratie en controle van de responslineariteit wordt rechtstreeks gebruik gemaakt van BCR CRM 614-S0 t/m S5 (of gelijkwaardig); deze oplossingen bevatten alle van toepassing zijnde natieve en 13C-gemerkte PCDD/PCDF congeneren in concentraties zoals weergegeven in tabel 1.
 - De bovenstaande werkoplossingen zijn 2 jaar houdbaar, indien in een goed gesloten maatkolf in de koelkast bewaard. De oplossingen BCR CRM 614-S0 t/m S5 zijn 5 jaar houdbaar zijn.

Congeneren	S0	S1	S2	S3	S4	S5
tetra	0.1	0.2	0.8	4	20	80
penta, hexa	0.5	1	4	20	100	400
hepta, octa	1	2	8	40	200	800
¹³ C-tetra, -penta, -hexa	10	10	10	10	10	10
¹³ C-hepta, -octa	20	20	20	20	20	20

Tabel 1: Concentraties (in pg/μl) van de GC-HRMS werkoplossingen

5 MONSTERCONSERVERING EN -BEWARING

Voor monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar de voorschriften die gelden voor PCBs zoals beschreven in CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

6 ANALYSEPROCEDURE

Opmerking : alle glaswerk en andere materialen die kunnen verhit worden tot 450°C dienen voor gebruik uitgebakken te worden op 450°C en vlak voor het eigenlijke gebruik voorgespoeld te worden met dichloromethaan teneinde de contaminatie van PCDD/PCDF tot een minimum te beperken.

6.1 ZURE DESTRUCTIE

Zure destructie ter voorbereiding van de extractie wordt toegepast op matrices waarvoor adsorptie aan vaste deeltjes vermoed wordt. De zure destructie wordt toegepast op stalen die goed mengsbaar zijn met het waterig zuur destructiemilieu. Matrices die moeilijk mengbaar zijn (bv. shredderstalen) worden niet voorbehandeld met zuur.

Na homogenisering wordt een hoeveelheid staal overeenkomend met ongeveer 5 g ds afgewogen in een erlenmeyer van 100 mL. Hieraan wordt een magnetische roervlo toegevoegd en 50 mL 3.7% HCl. Gedurende 2 uur wordt het staal met zuur ontsloten door continu te roeren op een magnetische roerplaat.

Per staal wordt een membraanfilter, een glasvezelfilter en een papierfilter voorgeëxtraheerd met dichloromethaan gedurende minstens 1 uur in een soxhletapparaat. De filters worden daarna gedroogd aan de lucht.

Een filtreerblok wordt uitgerust met achtereenvolgens de voorgeëxtraheerde membraanfilter (onderaan), de voorgeëxtraheerde glasvezelfilter en de voorgeëxtraheerde papierfilter (bovenaan). Het met zuur behandelde staal wordt op de filtreeropstelling gebracht. Het eluaat wordt opgevangen in een erlenmeyer. De filters worden nagespoeld met gedestilleerd water totdat het eluaat een neutrale pH-waarde benadert (minimum 300 mL). De 3 filters worden op een vel aluminiumfolie aan de lucht gedroogd. Eventuele staalresten die aan de filtreeropstelling zijn blijven hangen worden hiervan verwijderd met een voorgeëxtraheerd zwartbandfiltreerpapier. Dit filtreerpapier wordt eveneens bij de drie gebruikte filters gevoegd voor droging en verdere behandeling.

6.2 EXTRACTIE

Vóór het opstarten van de warme extractie wordt de soxhletopstelling (inclusief extractiehuls) gedurende minimum 1 uur gespoeld met dichloromethaan. De extractiehuls wordt daarna gedroogd aan de lucht of in een droogoven op 40°C.

De gedroogde filters en membranen (6.1) worden per staal samengevouwen en in de extractiehuls gebracht. Elke extractiehuls wordt vervolgens gedopeerd met een gekende hoeveelheid interne standaardoplossing en afgedicht met een in dichloromethaan voorgeëxtraheerde glaswolprop. De hoeveelheid toegevoegde interne standaard wordt afgestemd op de verwachte verontreinigingsgraad van het staal. Typisch wordt 400 pg per tetra- tot hexa-CDD/DF-congeneer toegevoegd, voor hepta- en octa-chlorogesubstitueerde congenen is dit 800 pg per congeneer.

De soxhletextractie wordt uitgevoerd met tolueen gedurende minimum 10 uur. De extracten in de bolkolven worden onder stikstofstroom ingedampt of de koeler van de soxhletopstelling wordt

vervangen door een destillatie-opstelling om zoveel mogelijk toluen af te destilleren. Het restextract wordt onder stikstofstroom ingedampt naar 2 ml met solventwissel naar n-hexaan.

6.3 GECOMBINEERDE SILICAZUIVERING EN ALUMINAFRACTIONERING

Een glazen chromatografiekolom met frit wordt achtereenvolgens gevuld met ongeveer 4 g silica/NaOH 33% 1N, 20 g silica/H₂SO₄ 44% en ca. 1 g Na₂SO₄. Een tweede glazen chromatografiekolom met frit wordt achtereenvolgens gevuld met 2.5 g basisch Alumina (Super I-activiteit) en ca. 0.5 g Na₂SO₄, en onder de eerste kolom geplaatst.

Het ingedampte extract wordt in kleine fracties op de eerste kolom (zuurkolom) gebracht. De rondbodempkolom wordt meermaals nagespoeld met deelfracties van in totaal 90 ml n-hexaan, die telkens op de kolom worden gebracht. Het volledige eluaat doorloopt de 2 kolommen. De eerste kolom wordt vervolgens verwijderd.

De kolf die het ongezuiverd extract bevatte, wordt nagespoeld met 10 ml hexaan, waarmee vervolgens de tweede kolom gespoeld wordt. Daarna wordt 20 ml van een 98/2 mengsel n-hexaan/dichloormethaan in de kolf gebracht en vervolgens gebruikt om de 2^{de} kolom te spoelen.

Het eluaat van de 1^{ste} kolom (in totaal 100 ml n-hexaan + 20 ml n-hexaan/DCM) wordt niet geanalyseerd maar wordt bewaard (koel en donker) tot na vrijgave van de analyseresultaten.

Vervolgens worden de PCDD/PCDF van de aluminakolom geëluëerd met 30 ml van een 1/1 mengsel n-hexaan/DCM. Het eluaat wordt ingedampt onder stikstofstroom 2 ml met solventwissel naar dichloormethaan.

Opmerkingen :

- indien het extract dat van de zuurkolom elueert sterk gekleurd is, wordt de zuivering herhaald met een groter gedimensioneerde kolom. De hoeveelheden adsorbentia worden dan evenredig aangepast.
- indien het eluaat van de aluminakolom nog gekleurd is, dient dit te worden ingedampt onder stikstofstroom en te worden omgezet naar n-hexaan, om vervolgens nogmaals onderworpen te worden aan de fractionering over alumina.

6.4 GPC-FRACTIONERING

Met GPC-fractionering worden zwaarmoleculaire interferenties en zwavel verwijderd. Voor de werkwijze wordt verwezen naar CMA/3/Z.

6.5 INDAMPEN VAN HET EINDETRACT

Het PCDD/PCDF-extract wordt ingedampt onder stikstofstroom (met regelmatig spoelen van de wanden met dichloormethaan) tot 1 à 2 ml. Het concentraat wordt vervolgens overgebracht naar een meetvial, waarin vooraf als 'keeper' ongeveer 30 µl nonaan werd gebracht.

Het preparaat wordt in de meetvial verder ingedampt tot ongeveer 30 µl, waarbij de recoverystandaard wordt toegevoegd. De hoeveelheid recoverystandaard is bij voorkeur ongeveer gelijk aan de toegevoegde hoeveelheid interne standaard.

Bij bewaring in de koelkast, zijn de meetextracten tenminste 1 maand houdbaar.

6.6 METING

6.6.1 GC-PARAMETERS

De scheiding van de congenen wordt uitgevoerd met een GC, uitgerust met een DB-5ms capillaire kolom. Zonodig (in geval van interferenties) wordt de scheiding uitgevoerd op een DB-Dioxin kolom.

Van de preparaten wordt 2 µl geïnjecteerd op de GC-kolom met behulp van de auto-injector. Typische GC-instellingen zijn weergegeven in tabel 2.

6.6.2 MS-PARAMETERS

De massaspectrometrische detectie van de te bepalen congenen wordt uitgevoerd met HRMS. De ionisatie vindt plaats middels elektronen bombardement (electron impact, EI) met 34 eV elektronen. De in praktijk gehanteerde waarde, teneinde een optimale gevoeligheid te bekomen, kan hiervan licht afwijken. De 'trap current' die de filament-stroom regelt, teneinde een constante ionisatie te bekomen, wordt afgesteld op 600 µA. De brontemperatuur bedraagt 260 °C.

De analyse gebeurt op basis van 'selected ion recording' (SIR), waarbij de componenten worden gedetecteerd door de selectie en registratie van de twee meest intense ionen van het moleculair ion cluster van de native PCDD/PCDF en de ¹³C-gemerkte congenen.

Het totale aantal te meten ionen voor de complete analyse is verdeeld in verschillende acquisitiegroepen. Deze groepen worden na elkaar op zekere tijdstippen gedurende de run en voor een zekere periode geactiveerd zodanig dat deze parallel lopen met de tijdsintervallen waarin de overeenkomstige componenten elueren. De juiste tijdsintervallen worden vooraf met behulp van standaarden bepaald. Binnen een groep vindt selectie van de ionen plaats doordat, bij een constante magnetische veldsterkte, de versnelling gevarieerd wordt (met synchrone aanpassing van de voltages van de ESA's). Bij het overschakelen van de ene groep naar de andere wordt de sterkte van het magneetveld op een nieuwe, aangepaste, vaste waarde ingesteld.

Ter correctie van het systeem ('magnetic drift') wordt gebruik gemaakt van een 'lock'-massa van een referentiestof, perfluorokerosen (PFK), waarvan gedurende de run een bepaalde constante hoeveelheid in de bron wordt ingelaten.

Tabel 3 geeft een overzicht van de toepasbare SIR-groepen voor beide GC-kolommen, met inbegrip van de 'dwell-time' (integratietijd) en 'settling time' (interscan-tijd) per ion. De opname gebeurt zodanig dat elke congenepiek tenminste 10 punten (scanning-eenheden) omvat.

Opmerking : de tijdsvensters dienen te worden aangepast wanneer de kolom ingekort wordt (bv. omwille van vervuiling).

De resolutie van de MS wordt vóór elke analysereeks fijn geregeld op tenminste 10000 met behulp van de 'lock'-massa's van perfluorokerosen (piekbreedte < 100 ppm bij 5% van de piekhoogte, d.w.z. bij 10% vallei). Deze resolutie is vereist om een geschikte gevoeligheid en selectiviteit te verkrijgen en om het gebruik van alle ¹³C-gemerkte standaarden toe te laten.

<i>DB-5ms GC-kolom</i>	
<i>T° injector (°C)</i>	265
<i>T° lines (°C)</i>	280
<i>Helium draaggassnelheid</i>	1 mL/min (constant flow)
<i>GC-programma</i>	
<i>Temp #1 (°C)</i>	140
<i>Time #1 (min)</i>	0.50
<i>Rate #1 (°C/min)</i>	20
<i>Temp #2 (°C)</i>	220
<i>Time #2 (min)</i>	0
<i>Rate #2 (°C/min)</i>	2.2
<i>Temp #3 (°C)</i>	302
<i>Time #3 (min)</i>	0.8
<i>Rate #3 (°C/min)</i>	40
<i>Temp # 4 (°C)</i>	320
<i>Time # 4 (min)</i>	1.2
<i>DB-DIOXIN GC-kolom</i>	
<i>T° injector (°C)</i>	265
<i>T° lines (°C)</i>	260
<i>Helium draaggassnelheid</i>	1 mL/min (constant flow)
<i>GC-programma</i>	
<i>Temp #1 (°C)</i>	140
<i>Time #1 (min)</i>	1
<i>Rate #1 (°C/min)</i>	30
<i>Temp #2 (°C)</i>	240
<i>Time #2 (min)</i>	35
<i>Rate #2 (°C/min)</i>	15
<i>Temp #3 (°C)</i>	270
<i>Time #3 (min)</i>	41,7

Tabel 2: Typische GC-instellingen voor de meting van PCDD/PCDF

DB-5ms	SIR-groep II (T ₄ CDD/F's)	SIR-groep III (P ₅ CDD/F's)	SIR-groep IV (H ₆ CDD/F's)	SIR-groep V (H ₇ CDD/F's)	SIR-groep VI (O ₈ CDD/F)
tijdsvenster *	19:01-23:00	23:01-27:30	27:31-33:00	33:01-39:00	39:01-43:00
massa's (I: lock, Ic: lock check)	303.9011 305.8981 315.9416 317.9386 319.8965 321.8936 330.9792 (I) 330.9792 (Ic) 331.9365 333.9336	339.8591 341.8561 342.9792 (I) 342.9792 (Ic) 351.8996 353.8966 355.8546 357.8516 367.8946 369.8916	373.8206 375.8176 380.9761 (I) 380.9761 (Ic) 385.8606 387.8576 389.8156 391.8126 401.8556 403.8526	407.7816 409.7786 419.8216 421.8186 423.7766 425.7736 430.9728 (I) 430.9728 (Ic) 435.8166 437.8136	441.7426 443.7396 453.7826 454.9729 (I) 454.9729 (Ic) 455.7796 457.7376 459.7346 469.7776 471.7746
integratietijd PCDD/F lock lock check	60 ms 50 ms 20 ms	60 ms 50 ms 20 ms	80 ms 50 ms 20 ms	80 ms 50 ms 20 ms	80 ms 50 ms 20 ms
interscantijd	10 ms	10 ms	10 ms	10 ms	10 ms
DB-Dioxin	SIR-groep I (T ₄ CDD/F)	SIR-groep II (P ₅ CDD/F)	SIR-groep III (H ₆ CDD/F)	SIR-groep IV (H ₇ CDD/F)	SIR-groep V (O ₈ CDD/F)
tijdsvenster *	18:00-32:00	32:00-45:00	45:00-57:00	57:00-78:00	78:00-95:00
massa's (I: lock, Ic: lock check)	303.9016 305.8987 315.9419 317.9389 319.8965 321.8936 330.9792 (I) 330.9792 (Ic) 331.9368 333.9339	339.8597 341.8567 342.9792 (I) 342.9792 (Ic) 351.9000 353.8970 355.8546 357.8516 367.8949 369.8919	373.8208 375.8178 380.9760 (I) 380.9760 (Ic) 385.8610 387.8580 389.8156 391.8127 401.8559 403.8529	407.7818 409.7788 419.8220 421.8191 423.7767 425.7737 430.9728 (I) 430.9728 (Ic) 435.8169 437.8140	441.7428 443.7399 453.7831 454.9728 (I) 454.9728 (Ic) 455.7802 457.7377 459.7348 469.7780 471.7750
integratietijd PCDD/F lock lock check	50 ms 50 ms 20 ms	50 ms 50 ms 20 ms	60 ms 50 ms 20 ms	70 ms 50 ms 20 ms	100 ms 50 ms 20 ms
interscantijd	20 ms	20 ms	20 ms	20 ms	20 s

Tabel 3 : Overzicht van de SIR groepen (DB-5ms en DB-Dioxin)

6.6.3 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende PCDD/PCDF-congeneren gebeurt volgens de zgn. interne standaardmethode. Hierbij wordt elke component gekwantificeerd t.o.v. zijn ¹³C-gemerkte structuuranaloog die aan het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren :

- (1) aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald door het uitmiddelen van de kalibratiestandaard aan het begin van de meetreeks en de kalibratiestandaard aan het

einde van de meetreeks (Bracketing Standards methode). Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied en de concentraties in deze kalibratiestandaarden ongeveer in het midden liggen van het gecontroleerde lineaire gebied of representatief zijn voor de verwachte monsterconcentraties.

De RRFen voor elke component worden bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en de concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

$$RRF_i = \frac{(A_i \cdot C_{IS})}{(A_{IS} \cdot C_i)}$$

Hierbij is:

- RRF_i = relatieve responsfactor van PCDD/PCDF-component i
- A_i = som van de piekoppervlakten van de twee ionen van PCDD/PCDF-component i bij injectie van de kalibratieoplossing
- C_i = concentratie (in pg/μL) vna de PCDD/PCDF-component i in de kalibratie-oplossing
- C_{IS} = concentratie (in pg/μL) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratie-oplossing
- A_{IS} = som van de piekoppervlakten van de twee ionen van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratie-oplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd. De RRFen van de 2 kalibratie-oplossingen mogen niet meer dan 10% van dat gemiddelde afwijken.

- (2) aan de hand van kalibratierechten. Kalibratie gebeurt hierbij door vóór elke meetreeks een reeks kalibratie-oplossingen (= lineariteitsreeks) te injecteren (minimum 5). De werkoplossingen (BCR CRM 614 S0 t/m S5) voor de GC-HRMS kalibratie bevatten telkens alle natieven, interne standaarden en recoverystandaarden. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PCDD/PCDF en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt d.m.v. lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. De correlatiecoëfficiënt dient groter te zijn dan 0.995 en de afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 15% bedragen.

Om een welbepaald aantal preparaten wordt een kalibratie-oplossing geïnjecteerd om de geldigheid van de kalibratierechte te controleren, deze standaard mag maximaal 15% afwijken van de rechte.

De berekening van de terugvinding van de interne standaarden gebeurt volgens de RRF-methode, waarbij de RRF van een interne standaard bepaald wordt t.o.v. de overeenkomstige recovery-standaard met onderstaande formule :

$$RRF_{IS} = \frac{(A_{IS} \cdot C_{RS})}{(A_{RS} \cdot C_{IS})}$$

Hierbij is:

RRF_{IS}	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
A_{IS}	=	piekoppervlakte van interne standaard i bij injectie van de kalibratieoplossing
C_{IS}	=	concentratie (in pg/ μ L) vna de interne standaard in de kalibratieoplossing
C_{RS}	=	concentratie (in pg/ μ L) van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratie-oplossing
A_{RS}	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige recoverystandaard bij injectie van de kalibratie-oplossing

In Tabel 5 wordt voor elke natieve component de voor de berekening te gebruiken interne standaard, en voor elke vóór extractie toegevoegde ^{13}C -congeneer de voor de berekening van de terugvinding te gebruiken ^{13}C -congeneer, aangegeven.

Type	Congeneer	Berekening t.o.v.	Berekening recovery t.o.v.
Onbekende	2,3,7,8-T4CDF	13C-2,3,7,8-T4CDF	
Onbekende	1,2,3,7,8-P5CDF	13C-1,2,3,7,8-P5CDF	
Onbekende	2,3,4,7,8-P5CDF	13C-2,3,4,7,8-P5CDF	
Onbekende	1,2,3,4,7,8-H6CDF	13C-1,2,3,4,7,8-H6CDF	
Onbekende	1,2,3,6,7,8-H6CDF	13C-1,2,3,6,7,8-H6CDF	
Onbekende	1,2,3,7,8,9-H6CDF	13C-1,2,3,7,8,9-H6CDF	
Onbekende	2,3,4,6,7,8-H6CDF	13C-2,3,4,6,7,8-H6CDF	
Onbekende	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	
Onbekende	1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	13C-1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	
Onbekende	O8CDF	13C-O8CDF	
Onbekende	2,3,7,8-T4CDD	13C-2,3,7,8-T4CDD	
Onbekende	1,2,3,7,8-P5CDD	13C-1,2,3,7,8-P5CDD	
Onbekende	1,2,3,4,7,8-H6CDD	13C-1,2,3,4,7,8-H6CDD	
Onbekende	1,2,3,6,7,8-H6CDD	13C-1,2,3,6,7,8-H6CDD	
Onbekende	1,2,3,7,8,9-H6CDD	13C-1,2,3,6,7,8-H6CDD	
Onbekende	1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	
Onbekende	O8CDD	13C-O8CDD	
Interne standaard	13C-2,3,7,8-T4CDF		13C-1,2,3,4-T4CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,7,8-P5CDF		13C-1,2,3,4-T4CDD
Interne standaard	13C-2,3,4,7,8-P5CDF		13C-1,2,3,4-T4CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,4,7,8-H6CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,6,7,8-H6CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,7,8,9-H6CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-2,3,4,6,7,8-H6CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,4,7,8,9-H7CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-O8CDF		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-2,3,7,8-T4CDD		13C-1,2,3,4-T4CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,7,8-P5CDD		13C-1,2,3,4-T4CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,4,7,8-H6CDD		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-1,2,3,6,7,8-H6CDD		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Recovery-standaard	13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD		
Interne standaard	13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDD		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Interne standaard	13C-O8CDD		13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
Recovery-standaard	13C-1,2,3,4-T4CDD		

Tabel 5 : Berekeningsschema (in geval van 16 interne standaarden)

6.6.4 IDENTIFICATIE

De identificatie van een natieve component is gesteund op volgende gegevens en criteria:

- i. de registratie van een piek bij de karakteristieke massa's van de twee geselecteerde ionen van het moleculair ion cluster (bij een resolutie van tenminste 10000)
- ii. de retentietijd (bij maximum piekhoogte) die in het bereik -0 tot +3 sec moet liggen t.o.v. die van het overeenkomstig ¹³C-gemerkt isomeer
- iii. de signaal/ruis verhouding, waarbij voor de betrokken ionen een piekhoogte groter dan 3 keer de ruishoogte ("peak-to-peak" ruis) dient gemeten te zijn
- iv. de verhouding van de met de component corresponderende piekoppervlakten bij de twee geselecteerde massa's, die maximaal 20% mag afwijken van de theoretische chloorisotopenverhouding; in Tabel 5 staan de theoretische verhoudingen met de bijhorende toegestane afwijking voor de verschillende componenten vermeld.

Component	M1, M2	Theor. isotoopverh.	Toegestane exper. Isotoopverh.
		(opp. M1 / opp. M2)	
T4CDD	320, 322	0.77	0.62 - 0.92
P5CDD	356, 358	1.55	1.24 - 1.86
H6CDD	390, 392	1.24	0.99 - 1.49
H7CDD	424, 426	1.04	0.83 - 1.25
O8CDD	458, 460	0.89	0.71 - 1.07
T4CDF	304, 306	0.77	0.62 - 0.92
P5CDF	340, 342	1.55	1.24 - 1.86
H6CDF	374, 376	1.24	0.99 - 1.49
H7CDF	408, 410	1.04	0.83 - 1.25
O8CDF	442, 444	0.89	0.71 - 1.07

Tabel 5 : chloorisotopenverhouding voor de verschillende PCDD/PCDF

(M1 en M2 uitgedrukt als nominale massa)

De identificatie van interne standaarden is eveneens gebaseerd op de karakteristieke massa's, de signaal/ruis verhouding en de chloorisotopenverhouding, zoals hierboven beschreven voor de natieve componenten; zonodig kunnen hierbij tevens de retentietijden van de interne standaarden in de kalibratie-oplossing als leidraad gebruikt worden. De elutievolgorde van de interne standaarden op beide GC-kolommen dient experimenteel vastgesteld of beschikbaar te zijn onder de vorm van benoemde overzichtschromatogrammen.

7 BEREKENINGEN

7.1 RELATIEVE RESPONSFACTOREN

Hieronder is de berekening van de concentraties weergegeven, gebaseerd op de kalibratie aan de hand van RRF (zie 6.6.3).

7.2 GEHALTE VAN DE PCDD/PCDF-CONGENEREN IN HET STAAL

De hoeveelheid van elk natief congener in het staal wordt bepaald uitgaande van de piekoppervlakte (steeds som van de twee ionen) van het congener in het preparaat, de gemiddelde relatieve respons factor van het betreffende congener, de piekoppervlakte van de bijhorende interne standaard in het preparaat en de initiële hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal bij het begin van de analyse. De volgende formule wordt bij de berekening van het gehalte in een staal gehanteerd:

$$Q_i = (A_i \cdot Q_{IS}) / (A_{IS} \cdot \langle RRF_i \rangle)$$

Hierin is:

- Q_i = hoeveelheid (in pg/staal) van de natieve component i in het staal
 Q_{IS} = hoeveelheid (in pg/staal) van de bijhorende interne standaard toegevoegd aan het staal voor het begin van de extractie
 A_i = som van de piekoppervlakten van de twee ionen van de natieve component i, bij injectie van het preparaat
 A_{IS} = som van de piekoppervlakten van de twee ionen van de bijhorende interne standaard, bij injectie van het preparaat
 $\langle RRF_i \rangle$ = gemiddelde relatieve respons factor voor de natieve component i

Bovenstaande formule geldt enkel voor zover de procedureblanco verwaarloosbaar klein is t.o.v. het gehalte in het monsterpreparaat.

7.3 AANTOONBAARHEIDSGRENS VOOR NIET-GEDETECTEERDE PCDD/PCDF-CONGENEREN IN HET STAAL

Voor congenen die een onvoldoende hoge signaal/ruis verhouding geven bij de overeenkomstige retentietijd in één van de corresponderende ionenchromatogrammen (cfr. identificatiecriteria) wordt een aantoonbaarheidsgrens (AG; ook methode detectielimiet, MDL, genoemd) berekend.

Het betreffende congener wordt dan als '<AG>' gerapporteerd. De berekening gebeurt volgens vergelijkbare formules als onder 5.2, waarbij A_m vervangen wordt door drie maal de 'peak to peak' ruisgrootte in het retentietijdgebied van het betreffende congener, en de piekoppervlakte van de interne standaard door de corresponderende piekhoogte:

$$AG_i = (3 \cdot N_i \cdot Q_{IS}) / (H_{IS} \cdot \langle RRF_i \rangle)$$

Hierin is:

- AG_i = aantoonbaarheidsgrens (in pg/staal) van de natieve component i in het staal
 N_i = 'peak to peak' ruishoogte in het retentietijdgebied van de natieve component i, berekend op basis van het chromatogram voor het meest abundante geselecteerde ion van het cluster bij injectie van het preparaat
 H_{IS} = piekhoogte van het meest abundante geselecteerde ion van de bijhorende interne standaard bij injectie van het preparaat
 Q_{IS} = hoeveelheid (in pg/staal) van de interne standaard toegevoegd aan het staal voor het begin van de extractie
 $\langle RRF_i \rangle$ = gemiddelde relatieve respons factor voor de natieve component i

De 'peak to peak' ruishoogte wordt bepaald op de normale positie van de piek. Bij een eventuele storing wordt de andere isotoopmassa gebruikt voor de berekening van de aantoonbaarheidsgrens.

Opmerking : voor de berekening van de aantoonbaarheidsgrens wordt gebruik gemaakt van piekhoogten i.p.v. piekoppervlakten, ook al zijn de RRFen gedefiniëerd op basis van piekoppervlakten. Aangezien aantoonbaarheidsgrenzen hoe dan ook schattingen zijn wordt deze benadering aanvaardbaar geacht.

7.4 TOTAALGEHALTE, UITGEDRUKT ALS TEQ

Uit de individuele gehalten van de 17 PCDD/PCDF congenen in het staal wordt, conform de internationaal gangbare benadering, tevens een totaalgehalte berekend uitgedrukt als toxiciteitsequivalenten (TEQ) t.o.v. 2,3,7,8-T4CDD. Dit gebeurt door het gehalte van elk congeen om te zetten naar toxiciteitsequivalenten (TEQ) door dit gehalte te vermenigvuldigen met een internationaal vastgelegde toxiciteitsequivalentiefactor (TEF), en vervolgens de aldus bekomen toxiciteitsequivalenten voor de 17 PCDD/PCDF te sommeren tot een totaal TEQ-gehalte.

Tabel 6 geeft een overzicht van de gehanteerde toxiciteitsequivalentiefactoren, die werden vastgelegd door **WHO in 2005** **NATO/CCMS(3) in 1988**. Voor congenen die niet positief konden worden geïdentificeerd, wordt de rapporteergrens enerzijds als nul ("lower bound" benadering) en anderzijds als de volle waarde ("upper bound" benadering) verrekend. In een derde benadering, "medium bound", wordt de rapporteergrens meegenomen voor de helft. Deze totaal TEQ-gehalten worden gerapporteerd.

Congeneer	I-TEF
2,3,7,8-T4CDD	1
1,2,3,7,8-P5CDD	0.5 1
1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.1
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.1
1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.01
O8CDD	0.001 0.0003
2,3,7,8-T4CDF	0.1
1,2,3,7,8-P5CDF	0.05 0.03
2,3,4,7,8-P5CDF	0.5 0.3
1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.1
2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	0.01
O8CDF	0.001 0.0003

Tabel 6 : Toxiciteitsequivalentiefactoren (TEF's) voor PCDD/PCDF volgens **NATO/CCMS (1988)-WHO (2005)**

7.5 RAPPORTERING

Op het beproevingsverslag dient het gehalte van elk van de individueel gekwantificeerde PCDD/PCDF congenen (in pg/staal) vermeld te worden.

Indien er resultaten bekomen worden door een staal op verschillende types van GC-kolom te meten (bv. op DB-5ms kolom en op DB-Dioxin kolom) dan wordt in dergelijk geval finaal de laagst gemeten waarde gerapporteerd; dit is in principe de waarde welke in absolute termen (louter als getal) het kleinst is, zoals duidelijk gemaakt in onderstaand voorbeeld:

bekomen gehalten (pg/staal)	te rapporteren gehalte (pg/staal)
10 en 5, <10 en 5	5
10 en <5, <10 en <5	<5

Daarnaast dienen op het beproevingsverslag de totaalgehalten aan PCDD/PCDF, uitgedrukt als toxiciteitsequivalenten t.o.v. 2,3,7,8-T4CDD (in pg totaal TEQ/staal), vermeld te worden, berekend op basis van het gerapporteerde gehalte van elk van de 17 geanalyseerde congenen en in samenspraak met de klant, volgens de “lower bound”, “medium bound” als de “upper bound” benadering. Elk van de bekomen waarden voor de individuele congenen wordt voor rapportering afgerond tot op twee beduidende cijfers.

Verder dienen de eventuele bijzonderheden die bij de bepaling zijn waargenomen, alsook alle niet voorgeschreven handelingen die het resultaat zouden kunnen hebben beïnvloed, als opmerking in het rapport opgenomen te worden. De recuperatierendementen van de verschillende interne standaarden moeten beschikbaar worden gesteld in geval ze buiten het toegelaten bereik liggen, en in andere gevallen op verzoek.

8 KWALITEITSCONTROLE

8.1 RELATIEVE RESPONSFACTOREN

Ter controle van eventuele drift van de kalibratie wordt na het laatste preparaat van elke meetreeks een standaardoplossing (bijv. BCR CRM 614 S2 of S3) opnieuw geïnjecteerd. De berekende gehalten voor deze kalibratiecontrole mogen maximum 15% afwijken van de werkelijke waarden.

8.2 RESPONSLINEARITEIT

Periodiek dient, uitgaande van de voorafgaand aan elke meetreeks geïnjecteerde reeks standaardoplossingen, de lineariteit van de detectorrespons geverifieerd te worden. Hiervoor worden de relatieve responsfactoren uitgezet i.f.v. Cx. Dergelijke grafiek geeft een beter inzicht in het verloop van de respons binnen het onderzochte concentratiegebied dan een regressierechte van de relatieve respons i.f.v. de relatieve concentratie. Van de bekomen RRF's wordt de gemiddelde waarde eveneens aangegeven op de grafiek. De verschillende RRF's mogen niet meer dan 10% afwijken van de gemiddelde waarde over het onderzochte concentratiegebied; zoniet dient het lineair werkgebied beperkt te worden of dient de oorzaak van de afwijking geëlimineerd

te worden. Bijkomend dienen de RRF's bij voorkeur random verspreid te liggen rond de gemiddelde waarde.

Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd bij elke ernstige instrumentele ingreep en de installatie van een nieuwe (niet eerder voor PCDD/PCDF analyse in gebruik genomen) GC-kolom.

8.3 GASCHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De DB-5ms kolomkwaliteit wordt bij elke analysereeks geverifieerd aan de hand van de scheiding tussen twee kritische paren, nl. de 13C-isomeren 1,2,3,4-T4CDD en 2,3,7,8-T4CDD enerzijds en 1,2,3,4,7,8-H6CDF en 1,2,3,6,7,8-H6CDF anderzijds, in het chromatogram van de vooraf gemeten kalibratie-oplossing. Het percentage valleihogte, berekend als $(100 \cdot \text{hoogte vallei} / \text{hoogte hoogste piek})$, dient kleiner te zijn dan 10%.

8.4 MASSASPECTROMETRISCHE RESOLUTIE

Zoals eerder beschreven wordt de resolutie van de analysator vóór elke analysereeks fijn-geregeld op tenminste 10000 met behulp van de 'lock'-massa's van perfluorokerosen (piekbreedte < 100 ppm bij 5% van de piekhoogte, d.i. 10% vallei). De bekomen piekbreedtes worden vastgelegd in een hardcopy of elektronisch. Na de analysereeks wordt de resolutie opnieuw geverifieerd.

8.5 MINIMUM DETECTEERBARE HOEEVEELHEID

Aan de hand van het chromatogram van een standaardoplossing uit de kalibratiereeks wordt zonder smoothing de signaal/ruis-verhouding voor 2,3,7,8-T4CDD bepaald. Hieruit wordt de minimum detecteerbare hoeveelheid berekend, d.w.z. de hoeveelheid (in fg) die bij injectie een signaal/ruis verhouding van 3 geeft. De berekening gebeurt volgens de formule:

$$\text{MDH}_i = (3 \cdot V_i \cdot C_i) / R_i$$

Hierin is:

MDH_i = minimum detecteerbare hoeveelheid (in fg)

V_i = de hoeveelheid geïnjecteerde kalibratie-oplossing (μl)

R_i = S/N zonder smoothing voor 2,3,7,8-T4CDD, bekomen via bovenstaande routine

C_i = de concentratie (in fg/ μl) van 2,3,7,8-T4CDD in de kalibratie-oplossing

De ruis wordt bepaald in een interferentievrij gebied (in principe vóór de piek); het ruisvenster dient ongeveer tienmaal de piekbreedte op halve hoogte te bedragen.

De aldus berekende MDH-waarde voor 2,3,7,8-T4CDD mag niet meer dan 50 fg bedragen. Het chromatogram met de berekening wordt in het dossier van de analysereeks bewaard.

8.6 PROCEDUREBLANCO

In elke analysereeks wordt een procedureblanco (min. 1 per 10 stalen) opgenomen. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder bemonstering.

Gezien de gevoeligheid van de detectietechniek is het zeer waarschijnlijk dat voor één of meerdere congenen een piek in het blanco-preparaat wordt geregistreerd. Een bovengrens voor een aanvaardbare procedureblanco dient te worden vastgelegd in pgTEQ/procedureblanco. Als deze

bovengrens niet overschreden is, worden de gemeten gehalten in de stalen op congeneerbasis gecorrigeerd voor de blancobijdrage. Indien voor een bepaald congeneer de blancobijdrage groter is dan 50% van het oorspronkelijk berekende gehalte in het staal, wordt dit oorspronkelijk berekende gehalte als '<' gerapporteerd.

8.7 CONTROLESTAAL

Ter controle van de kalibratie en van de analyseprocedure wordt bij elke analysereeks een representatief referentiepreparaat (bij voorkeur een gecertificeerd materiaal) als controlestaal mee geanalyseerd. Er dient naar gestreefd te worden de matrix van het controlestaal zo dicht mogelijk bij de matrix van de te analyseren stalen te laten aansluiten. Het controlestaal volgt desgevallend een identieke behandeling doorheen de ganse procedure als de stalen.

In de daarvoor voorziene controlekaart wordt het totaal TEQ gehalte (berekend volgens het "lower bound" principe) bijgehouden. De statistische beheersing wordt opgevolgd volgens de algemeen voor controlekaarten geldende criteria.

8.8 RECUPERATIERENDEMENT VAN DE INTERNE STANDAARDEN

Voor elk staal wordt het recuperatierendement van de interne standaarden, d.i. de experimenteel teruggevonden hoeveelheid van elk van de bij het begin van de extractie toegevoegde interne standaarden, bepaald. Dit gebeurt uitgaande van de gekende hoeveelheid recoverystandaarden in het preparaat, aan de hand van de formule:

$$\% \text{ recovery} = 100 \cdot (A_{IS} \cdot Q_{RS}) / (Q_{IS} \cdot A_{RS} \cdot \langle RRF_i \rangle)$$

Hierbij is:

$\langle RRF_i \rangle$	= gemiddelde relatieve respons factor voor de interne standaard i
A_{IS}	= som van de piekoppervlakten van de twee ionen van de interne standaard bij injectie van het preparaat
A_{RS}	= som van de piekoppervlakten van de twee ionen van de bijhorende recovery-standaard bij injectie van het preparaat
Q_{IS}	= hoeveelheid (in pg) van de interne standaard toegevoegd aan het staal bij het begin van de extractie
Q_{RS}	= hoeveelheid (in pg) van de bijhorende recoverystandaard toegevoegd aan het preparaat bij het einde van de opwerking.

Voor een verantwoorde kwantificering dienen de gevonden waarden tussen 50 % en 130 % te bedragen voor de tetra- tot hexa- gechlloreerde congenen, en tussen 40 % en 130 % voor de hepta- en octagechlloreerde congenen. Mits eventuele afwijkende congenen samen niet meer dan 10% van het totaal TEQ-gehalte vertegenwoordigen mogen de grenzen voor deze congenen opgetrokken worden tot resp. 30-150% en 20-150%.

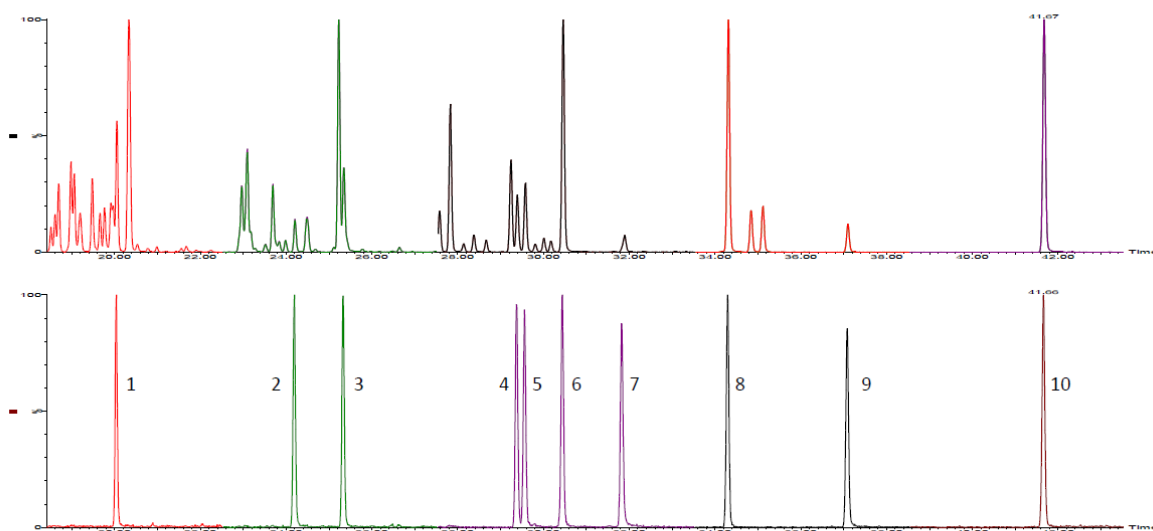
In geval aan bovenvermelde criteria niet voldaan is, moet getracht worden de oorzaak van de afwijking te achterhalen en te elimineren. Bij afwezigheid van een duplikaatstaal worden de resultaten slechts vrijgegeven na overleg met de opdrachtgever; in dat geval dient op het beproevingsverslag vermeld te worden voor welke congenen het criterium voor de recuperatierendementen niet gerespecteerd werd.

9 REFERENTIES

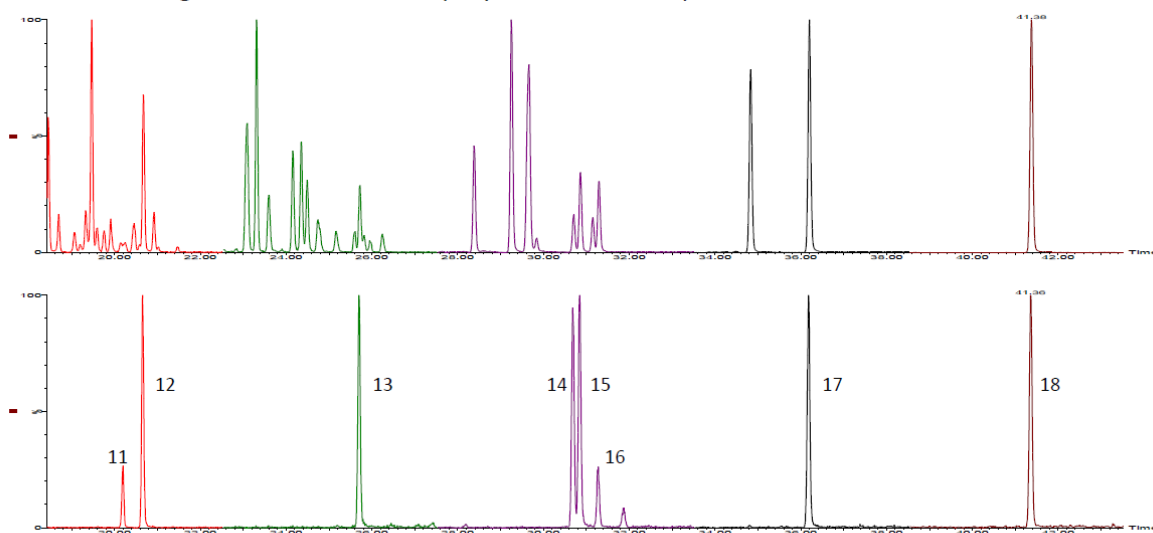
- Emissies van vaste bronnen – Bepaling van de massaconcentratie aan PCDDs/PCDFs
Part 2: Extraction and clean-up
Part 3: Identification and quantification
NBN EN1948-2 en -3 (2006)
- Method 1613 – Tetra- through Octa-Chlorinated dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS - US EPA (1994)
- Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC-HRMS). EPA Method 8290, Revision 0 (1990).
- ~~International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds. NATO/CCMS Report Number 176 (1988).~~

BIJLAGE A: CHROMATOGRAMMEN

Chromatogrammen ^{12}C - en ^{13}C -polychlorodibenzofuranen in een bodemstaal:



Chromatogrammen ^{12}C - en ^{13}C -polychlorodibenzo-p-dioxines in een bodemstaal:



Hierbij is :

1: ^{13}C -2378- T_4CDF

2: ^{13}C -12378- P_5CDF

3: ^{13}C -23478- P_5CDF

4: ^{13}C -123478- H_6CDF

5: ^{13}C -123678- H_6CDF

6: ^{13}C -234678- H_6CDF

7: ^{13}C -123789- H_6CDF

8: ^{13}C -1234678- H_7CDF

9: ^{13}C -1234789- H_7CDF

10: ^{13}C - O_8CDF

11: ^{13}C -1234- T_4CDD

12: ^{13}C -2378- T_4CDD

13: ^{13}C -12378- P_5CDD

14: ^{13}C -123478- H_6CDD

15: ^{13}C -123678- H_6CDD

16: ^{13}C -123789- H_6CDD

17: ^{13}C -1234678- H_7CDD

18: ^{13}C - O_8CDD

Polychlorodibenzo-p-dioxines en polychlorodibenzofuranen in bodem en waterbodem met GC-MS/MS

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Apparatuur en materiaal	4
4	Reagentia en oplossingen	4
4.1	Reagentia	4
4.2	Standaardoplossingen	5
5	Monsterconservering en -bewaring	6
6	Analyseprocedure	6
6.1	Chemische droging	6
6.2	Extractie	6
6.3	Gecombineerde silicazuivering en aluminafractionering	6
6.4	GPC-fractionering	7
6.5	Indampen van het eindextract	7
6.6	Meting	7
6.6.1	GC-parameters	7
6.6.2	MS-parameters	7
6.6.3	kalibratie	7
6.6.4	identificatie	9
6.6.5	kwantificering	9
6.7	Totaalgehalte, uitgedrukt als TEQ	9
7	Kwaliteitscontrole	10
7.1	Responslineariteit	10
7.2	Gaschromatografische scheiding	10
8	Rapportering	10
BIJLAGE 1: Typische GC-MS/MS instellingen		11
BIJLAGE 2: Typische GC-MS/MS transitie		12

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt procedure CMA/3/G van november 2016 en beschrijft de bepaling van polychloordibenzo-p-dioxines en polychloordibenzofuranen (PCDDF) in bodem, waterbodem en bagger- en ruimingsspecie met gaschromatografie gekoppeld aan tandem massaspectrometrie (GC-MS/MS).

De analysemethode is gericht op de isomeerspecifieke bepaling van de 17 meest toxische congenen, nl. de tetra- t/m octagechloreerde dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen met chloorsubstitutie op tenminste de 2, 3, 7 en 8- positie (zie tabel 2). Aan de hand van de gehalten van deze congenen wordt het totale gehalte aan toxiciteitsequivalenten (TEQ) berekend, conform de in de Vlaamse regelgeving opgenomen benadering volgens WHO (2005).

Opmerking :

voor andere afvalstoffen dan bagger- en ruimingsspecie wordt verwezen naar procedure CMA/3/F.

De volgende afkortingen worden in deze procedure gebruikt:

PCDD	polychloordibenzo-p-dioxine
PCDF	polychloordibenzofuraan
PCDDF	polychloordibenzodioxes en -furanen
T4CDD	tetrachloordibenzo-p-dioxine
P5CDD	pentachloordibenzo-p-dioxine
H6CDD	hexachloordibenzo-p-dioxine
H7CDD	heptachloordibenzo-p-dioxine
O8CDD	octachloordibenzo-p-dioxine
T4CDF	tetrachloordibenzofuraan
P5CDF	pentachloordibenzofuraan
H6CDF	hexachloordibenzofuraan
H7CDF	heptachloordibenzofuraan
O8CDF	octachloordibenzofuraan
TEQ	toxiciteitsequivalenten in relatie tot 2,3,7,8-T4CDD
13C-PCDD	koolstof-13 gemerkte PCDD

2 PRINCIPE

De staalopwerking omvat de volgende stappen :

- chemische droging van het bodemstaal met natriumsulfaat
- soxhletextractie met tolueen
- opzuivering over een zure/basische silicakolom
- fractionering over een aluminakolom

De extracten worden geanalyseerd met GC-MS/MS in SRM mode. Hierbij worden specifieke transitie van moederion naar dochterion geregistreerd.

Identificatie en kwantificering van de PCDDF-congeneren gebeurt m.b.v. de overeenkomstige 13C-gemerkte congenen, welke bij het begin van de extractie aan het staal worden toegevoegd (interne standaard methode).

Door toevoegen van recoverystandaarden (13C-1,2,3,4-T4CDD en 13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD) aan de extracten vóór de instrumentele meting kunnen terugvindingen van de interne standaarden berekend worden.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0.1 mg
- Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g
- Glazen wegwerppipetten
- Injectiespuiten
- Soxhlet-apparaat (extractiehuls / rondbodemkolf)
- Extractiehulzen (cellulose)
- Kooksteentjes, voorgeëxtraheerd met dichloormethaan in een soxhletapparaat gedurende minstens 1 uur
- Elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling
- Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- Glazen chromatografische kolommen met gefritteerde basis
- Glazen monsternameflesjes
- Glazen meetflesje met insert voor autosampler
- GC-MS/MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf met autosampler, een tandem-massaspectrometer, een PC met sturings- en dataverwerkingsprogramma's
- ~~DB-XLB~~ DB-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) of gelijkwaardig. Dit kolomtype heeft als voordeel dat de analyseduur wordt beperkt, maar sommige componenten kunnen wel geïnterfereerd worden. Bij twijfel over de analyseresultaten of bij overschrijding van de normwaarden kan beslist worden de analyse te hernemen op een DB-Dioxin kolom 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm of gelijkwaardig. De analyseduur is op dit type kolom aanzienlijk langer, maar biedt meer garantie tegen interferenties.
- Gebruikelijk laboratoriumglaswerk

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

4.1 REAGENTIA

- dichloormethaan, aceton, toluen, n-hexaan, nonaan : residu-kwaliteit of gelijkwaardig
- ultrapuur water
- natriumsulfaat : granulair en watervrij (Merck p.a. of gelijkwaardig); dient na opening bewaard te worden bij 130 °C in een droogoven
- silica: Merck 'Kieselgel 100' 70-230 mesh of gelijkwaardig; dient na opening geactiveerd te worden gedurende minstens 16 u op 130°C en wordt vervolgens bewaard bij 130 °C
- zwavelzuur : 95-97%
- natriumhydroxide : p.a. of gelijkwaardig
- zoutzuur 37% : p.a. of gelijkwaardig
- zure silica (silica/H₂SO₄ 44%) : giet 28 g geactiveerde silica en 22 g zwavelzuur in een erlenmeyer, sluit de erlenmeyer luchtdicht af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; pas zonodig de hoeveelheden evenredig aan; kan max. 1 week bewaard worden

- basische silica (silica/NaOH 33% 1N) : voeg aan 33.5 g geactiveerde silica 16.5 g 1N NaOH oplossing toe, sluit de erlenmeyer luchtdicht af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; pas zonodig de hoeveelheden evenredig aan; kan max. 1 week bewaard worden
- alumina : basisch (B), activiteit Super I (ICN) De alumina wordt niet voorbehandeld, en wordt bewaard in de goed gesloten container (max. 500 g)

4.2 STANDAARDOPLOSSINGEN

- Stockoplossingen:
 - Interne standaarden : als stockoplossingen worden bv. BCR CRM 614-S7 en -S6 gehanteerd (of gelijkwaardig); deze bevatten 13C-2,3,7,8-T4CDD, 13C-1,2,3,7,8-P5CDD, 13C-1,2,3,4,7,8-H6CDD, 13C-1,2,3,6,7,8-H6CDD, 13C-2,3,7,8-T4CDF, 13C-2,3,4,7,8-P5CDF, 13C-1,2,3,7,8-P5CDF, 13C-1,2,3,4,7,8-H6CDF, 13C-1,2,3,6,7,8-H6CDF, 13C-2,3,4,6,7,8-H6CDF, 13C-1,2,3,7,8,9-H6CDF (elk 100 pg/μl) en 13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDD, 13C-O8CDD, 13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDF, 13C-1,2,3,4,7,8,9-H7CDF en 13C-O8CDF (elk 200 pg/μl) in n-nonaan
 - recoverystandaarden : als stockoplossing wordt bv. BCR CRM 614-S8 gehanteerd (of gelijkwaardig); deze bevat 13C-1,2,3,7,8,9-H6CDD en 13C-1,2,3,4-T4CDD (elk 400 pg/μl) in n-nonaan
 - De bovenstaande stockoplossingen zijn 5 jaar houdbaar indien in een goed gesloten maatkolf in de koelkast bewaard.
- Werkoplossingen:
 - Interne standaard (bevat 16 13C-congeneren): uit de stockoplossing van de interne standaarden een verdunning bereid van ca. 2 tot 4 pg/μl in n-nonaan; deze wordt als interne standaard-werkoplossing gebruikt.
 - Recoverystandaard: uit de moederoplossing wordt gravimetrisch een verdunning bereid van ca. 16 tot 20 pg/μl in n-nonaan
 - kalibratieoplossingen: als werkoplossingen voor de kalibratie (en voor controle van de lineariteit) kunnen de BCR CRM 614-S0 t/m S5 (of gelijkwaardig) gebruikt worden; deze oplossingen bevatten alle van toepassing zijnde natieve en 13C-gemerkte PCDDF congeneren in concentraties zoals weergegeven in tabel 1.
 - De bovenstaande werkoplossingen zijn 2 jaar houdbaar, indien in een goed gesloten maatkolf in de koelkast bewaard. De oplossingen BCR CRM 614-S0 t/m S5 zijn 5 jaar houdbaar zijn.

Congeneren	S0	S1	S2	S3	S4	S5
tetra	0.1	0.2	0.8	4	20	80
penta, hexa	0.5	1	4	20	100	400
hepta, octa	1	2	8	40	200	800
¹³ C-tetra, -penta, -hexa	10	10	10	10	10	10
¹³ C-hepta, -octa	20	20	20	20	20	20

Tabel 1: Concentraties (in pg/μl) van de kalibratieoplossingen

5 MONSTERCONSERVERING EN -BEWARING

Voor monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar de voorschriften die gelden voor PCBs zoals beschreven in CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

6 ANALYSEPROCEDURE

Opmerking : alle glaswerk en andere materialen die kunnen verhit worden tot 450°C dienen voor gebruik uitgebakken te worden op 450°C en vlak voor het eigenlijke gebruik voorgespoeld te worden met dichloromethaan teneinde de contaminatie van PCDDF tot een minimum te beperken.

6.1 CHEMISCHE DROGING

Ongeveer 20 g staal wordt in een mortier grondig vermengd met natriumsulfaat (watervrij) tot een droog poeder bekomen wordt.

6.2 EXTRACTIE

Vóór het opstarten van de warme extractie wordt de soxhletopstelling (inclusief extractiehuls) gedurende minimum 1 uur gespoeld met dichloromethaan. De extractiehuls wordt daarna gedroogd aan de lucht of in een droogoven op 40°C.

Een deel van de chemisch gedroogde bodem, overeenkomend met ongeveer 10 g ds, wordt overgebracht in een extractiehuls en gedopeerd met 200 µl van de interne standaard werkoplossing. De huls wordt afgedicht met een in dichloromethaan voorgeëxtraheerde glaswolprop.

De soxhletextractie wordt uitgevoerd met tolueen gedurende 16 uur. De extracten in de bolkolven worden onder stikstofstroom ingedampt of de koeler van de soxhletopstelling wordt vervangen door een destillatie-opstelling om zoveel mogelijk tolueen af te destilleren. Het restextract wordt onder stikstofstroom ingedampt naar ca. 1 ml met solventwissel naar n-hexaan.

6.3 GECOMBINEERDE SILICAZUIVERING EN ALUMINAFRACTIONERING

Een glazen chromatografiekolom met frit wordt achtereenvolgens gevuld met ongeveer 4 g silica/NaOH 33% 1N, 20 g silica/H₂SO₄ 44% en ca. 1 g Na₂SO₄. Een tweede glazen chromatografiekolom met frit wordt achtereenvolgens gevuld met 2.5 g basisch Alumina (Super I-activiteit) en ca. 0.5 g Na₂SO₄, en onder de eerste kolom geplaatst.

Het ingedampte extract wordt in kleine fracties op de eerste kolom (zuurkolom) gebracht. De rondbodempkolom wordt meermaals nagespoeld met deelfracties van in totaal 90 ml n-hexaan, die telkens op de kolom worden gebracht. Het volledige eluaat doorloopt de 2 kolommen. De eerste kolom wordt vervolgens verwijderd en de tweede kolom wordt gespoeld met 10 ml n-hexaan, gevolgd door 20 ml van een 98/2 mengsel n-hexaan/dichloormethaan.

Vervolgens worden de PCDDF van de aluminakolom geëluëerd met 30 ml van een 50/50 mengsel van n-hexaan en DCM. Het eluaat wordt ingedampt onder stikstofstroom tot 2.2 ml met solventwissel naar dichloromethaan.

6.4 GPC-FRACTIONERING

Met GPC-fractionering worden zwaarmoleculaire interferenties en zwavel verwijderd. Voor de werkwijze wordt verwezen naar CMA/3/Z.

6.5 INDAMPEN VAN HET EINDETRACT

Het extract na GPC-zuivering wordt ingedampt onder stikstofstroom (met regelmatig spoelen van de wanden met dichloormethaan) tot 1 à 2 ml. Het concentraat wordt vervolgens overgebracht naar een meetvial, waarin vooraf als 'keeper' ongeveer 30 µl nonaan werd gebracht.

Het preparaat wordt in de meetvial verder ingedampt tot ongeveer 30 µl en 20 µl van de recoverystandaard werkoplossing wordt toegevoegd. Het eindextractvolume bedraagt dus 50 µl.

6.6 METING

6.6.1 GC-PARAMETERS

De scheiding van de congenen wordt uitgevoerd met een GC, uitgerust met een DB-5ms capillaire kolom. Zonodig (in geval van interferenties) wordt de scheiding uitgevoerd op een DB-Dioxin kolom. Van de preparaten wordt 5 µl geïnjecteerd op de GC-kolom met behulp van de auto-injector.

6.6.2 MS-PARAMETERS

De detectie van de componenten gebeurt met een tandem massaspectrometer (MS/MS). De opname van het chromatogram gebeurt in SRM modus. Typische GC-MS/MS werkvoorwaarden zijn weergegeven in bijlage 1. De moeder- en dochterionen van de typische transitie zijn weergegeven in bijlage 2. De optimale transitie zijn o.a. afhankelijk van het gebruikte toestel.

Om de meest geschikte transitie te vinden wordt meestal onderstaande werkwijze toegepast :

- opname in SCAN om geschikte moederionen te bepalen
- PRODUCT ION SCAN om geschikte dochterionen te bepalen
- optimalisatie van de COLLISION ENERGY

6.6.3 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende componenten gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij wordt elke verbinding gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde isotoop-gemerkte verbinding die bij het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd.

De kalibratie kan op verschillende manieren gebeuren:

- aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met één kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. De RRFen voor elke te bepalen component worden bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

$$RRF_i = \frac{A_i \times C_{IS}}{A_{IS} \times C_i}$$

met

RRFi	=	relatieve responsfactor van natieve component i
Ai	=	piekoppervlakte van natieve component i bij injectie van de kalibratieoplossing
Ci	=	concentratie (in ng/μl) van de natieve component i in de kalibratie oplossing
CIS	=	concentratie (in ng/μl) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing
AIS	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratieoplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd.

- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.
- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.
- aan de hand van 'bracketing'. Daarbij wordt de kalibratiereeks geïnjecteerd bij het begin en bij het einde van de meetreeks. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.

Opmerking:

- voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard bepaald wordt t.o.v. de overeenkomstige 'recovery'-standaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \times C_{RS}}{A_{RS} \times C_{is}}$$

met

RRFis	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
Ais	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de

Cis	=	kalibratieoplossing concentratie (in ng/μl) van de interne standaard in de kalibratieoplossing
CRS	=	concentratie (in ng/μl) van de recoverystandaard in de kalibratieoplossing
ARS	=	piekoppervlakte van de recoverystandaard bij injectie van de kalibratieoplossing

6.6.4 IDENTIFICATIE

Identificatie is gebaseerd op de retentietijden en de ionratio volgens de criteria vermeld in CMA/6/D.

6.6.5 KWANTIFICERING

Voor de monsterextracten worden de typische transitiees geregistreerd zoals hierboven beschreven voor de kalibratieoplossingen. Van de geïdentificeerde componenten worden de piekoppervlakten behorende bij de kwantificeringstransitie berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

6.7 TOTAALGEHALTE, UITGEDRUKT ALS TEQ

Uit de individuele gehalten van de 17 PCDDF congenen in het staal wordt, conform de internationaal gangbare benadering, tevens een totaalgehalte berekend uitgedrukt als toxiciteitsequivalenten (TEQ) t.o.v. 2,3,7,8-T4CDD. Dit gebeurt door het gehalte van elk congeen om te zetten naar toxiciteitsequivalenten (TEQ) door dit gehalte te vermenigvuldigen met een internationaal vastgelegde toxiciteitsequivalentiefactor (TEF), en vervolgens de aldus bekomen toxiciteitsequivalenten voor de 17 PCDDF te sommeren tot een totaal TEQ-gehalte.

Tabel 2 geeft een overzicht van de gehanteerde toxiciteitsequivalentiefactoren, die werden vastgelegd door WHO in 2005. Voor congenen die niet positief konden worden geïdentificeerd, wordt de rapporteergrens enerzijds als nul ("lower bound" benadering) en anderzijds als de volle waarde ("upper bound" benadering) verrekend. In een derde benadering, "medium bound", wordt de rapporteergrens meegenomen voor de helft. Deze totaal TEQ-gehalten worden gerapporteerd.

Congeen	I-TEF
2,3,7,8-T4CDD	1
1,2,3,7,8-P5CDD	1
1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.1
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.1
1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.01
O8CDD	0.0003
2,3,7,8-T4CDF	0.1
1,2,3,7,8-P5CDF	0.03
2,3,4,7,8-P5CDF	0.3

1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.1
2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	0.01
O8CDF	0.0003

Tabel 2 : Toxiciteitsequivalentiefactoren (TEF's) voor PCDDF volgens WHO (2005)

7 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

7.1 RESPONSLINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6.

Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de interne standaard nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

7.2 GASCHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard. Het aantal platen N_{th} wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left(\frac{t_{R_i}}{w_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is t_{R_i} de waargenomen retentietijd voor de verbinding i en $w_{1/2}$ de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Alternatief kan men, indien voorhanden, gebruik maken van een kritisch paar waaraan een minimum scheidingspercentage kan toegekend worden.

Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

8 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte van de PCDDF in $\mu\text{g/kg ds}$ en in $\mu\text{g TEQ/kg ds}$.

BIJLAGE 1: TYPISCHE GC-MS/MS INSTELLINGEN**Gaschromatograaf**

GC-kolom	DB-XLB (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm)	
Draaggas	He	
Kolomdebiet	1 ml/min (constante flow)	
Injectievolume	5 µl	
PTV-mode	PTV Large Volume	
Injection	Initial temperature	100 °C
	Pressure	20 kPa
	Time	1 min
	Flow	50 ml/min
Evaporation	Pressure	10 kPa
	Rate	1°C/min
	Temperature	101 °C
	Time	0.2 min
Transfer	Flow	50 ml/min
	Pressure	100 kPa
	Rate	5 °C/min
	Temperature	330 °C
Cleaning	Time	0.5 min
	Rate	10 °C/min
	Temperature	330 °C
	Time	20 min
	Flow	25 ml/min
Splitless time	3 min	
Purge flow	5 ml/min	
GC-ovenprogramma	140 °C (3 min) aan 20°C/min naar 220 °C (0 min) aan 5 °C/min naar 320 °C (1 min)	

MS/MS detector

tSRM piek breedte	1.0
Cycle tijd	0.3 s
Collision gas pressure	1.3 mTorr
Tune file	CEI.TSQTune
Emissiestroom	50 µA
Interface temperatuur	320 °C
Bron temperatuur	250 °C

BIJLAGE 2: TYPISCHE GC-MS/MS TRANSITIES

Component	Kwantificeringstransitie		Confirmatietransitie	
	Moederion (m/z)	Dochterion (m/z)	Moederion (m/z)	Dochterion (m/z)
2378-TCDF	303,9	240,9	305,9	242,9
2378-TCDD	319,9	256,9	321,9	258,9
12378-PeCDF	339,9	276,9	337,9	274,9
23478-PeCDF	339,9	276,9	337,9	274,9
12378-PeCDD	355,9	292,9	353,9	290,9
123478-HxCDF	373,8	310,9	375,8	312,9
123678-HxCDF	373,8	310,9	375,8	312,9
234678-HxCDF	373,8	310,9	375,8	312,9
123478-HxCDD	389,8	326,9	391,8	328,8
123678-HxCDD	389,8	326,9	391,8	328,8
123789-HxCDD	389,8	326,9	391,8	328,8
123789-HxCDF	373,8	310,9	375,8	312,9
1234678-HpCDF	407,8	344,8	409,8	346,8
1234678-HpCDD	423,8	360,8	425,8	362,8
1234789-HpCDF	407,8	344,8	409,8	346,8
OCDD	457,7	394,8	459,7	396,8
OCDF	441,8	378,8	443,8	380,8
13C-2378-TCDD	331,9	268,0	333,9	270,0
13C-2378-TCDF	315,9	252,0	317,9	254,0
13C-12378-PeCDF	351,9	287,9	349,9	285,9
13C-23478-PeCDF	351,9	287,9	349,9	285,9
13C-12378-PeCDD	367,9	303,9	365,9	301,9
13C-123478-HxCDF	385,9	321,9	383,9	319,9
13C-123678-HxCDF	385,9	321,9	383,9	319,9
13C-234678-HxCDF	385,9	321,9	383,9	319,9
13C-123478-HxCDD	401,9	337,9	403,8	339,8
13C-123678-HxCDD	401,9	337,9	403,8	339,8
13C-123789-HxCDF	385,9	321,9	383,9	319,9
13C-1234678-HpCDF	419,8	355,9	421,8	357,9
13C-1234678-HpCDD	435,8	371,9	437,8	373,8
13C-1234789-HpCDF	419,8	355,9	421,8	357,9
13C-OCDD	469,8	405,8	471,8	407,8
13C-OCDF	453,8	389,8	455,8	391,8
13C-1234-TCDD (Recovstd)	331,9	268,0	333,9	270,0
13C-123789-HxCDD (Recovstd)	401,9	337,9	403,8	339,8

Organofosforpesticiden en triazine-type herbiciden met GC/MS

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Apparatuur en materiaal	4
4	Reagentia en oplossingen	4
5	Monsterbewaring en -voorbehandeling	6
6	Analyseprocedure	6
6.1	<i>Extractie door sonicatie in aceton</i>	6
6.2	<i>Zuivering van extracten en concentrering</i>	6
6.2.1	werkwijze voor SPE met OASIS HLB patroon	6
6.2.2	vloeistof-vloeistof extractie met dichloormethaan	6
6.3	<i>GC-MS analyse</i>	7
6.3.1	instellingen van de GC-MS	7
6.3.2	GC-MS condities voor de bepaling van fosforpesticiden	7
	injectietemp.: 115°C, isotherm gedurende 0 min	7
6.3.3	GC-MS condities voor de bepaling van triazines	8
6.3.4	meting en kalibratie	9
6.3.5	Identificatie	10
7	Berekeningen	10
7.1	<i>Relatieve responsfactoren (kalibratie)</i>	10
7.2	<i>Gehalte van de pesticide-componenten in het monster</i>	11
8	Kwaliteitscontrole	11
8.1	<i>Lineariteit en herhaalbaarheid</i>	11
8.2	<i>RRF-waarden</i>	12
8.3	<i>Minimum detecteerbare hoeveelheden</i>	12
8.4	<i>Procedureblanco</i>	12
8.5	<i>Controlemonster</i>	13
8.6	<i>Recuperatierendement van de inwendige standaard</i>	13
9	Methodekarakteristieken	13
	BIJLAGE A TIC van organofosforpesticiden	14
	BIJLAGE B TIC van triazine-type herbiciden	15

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure van december 2011. Deze procedure beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van organofosforpesticiden (OPP) en triazine-type herbiciden in bodem en sommige vaste afvalstalen met behulp van gaschromatografie-massaspectrometrie. Deze meer stabiele pesticiden zijn gaschromatografeerbaar in tegenstelling tot de meeste andere polaire pesticiden die thermolabiel zijn. De S-insecticiden worden niet gedetekteerd met deze procedure.

De lijsten van onderzochte organofosfor- en triazinepesticiden zijn weergegeven in tabel 1 en 2. De samenstelling van de lijst is gebeurd op basis van de pesticiden voorkomend in normmethoden en in de EU en Aminoal/water prioriteitslijsten.

Azinfos-ethyl	Azinfos-methyl
Bromophos	Bromophos-ethyl
Chlorfenvinphos	Chlorpyrifos
Chlorpyrifos-methyl	Diazinon
Dichloorvos	Dimethoat
Disulfoton	Ethoprosfos
Fenitrothion	Fenthion
Fonofos	Malathion
Methidathion	Mevinfos
Parathion-ethyl	Parathion-methyl
Pirimiphos-methyl	Terbufos

Tabel 1 : lijst organofosforpesticiden

Atrazine	Cyanazine
Desethylatrazine	Desisopropylatrazine
Hexazinone	Prometryn
Propazine	Sebutylazine
Simazine	Terbutryn
Terbutylazine	

Tabel 2 : lijst triazine herbiciden

2 PRINCIPE

De monsters met voldoende hoog droge stof gehalte worden eerst vermengd met Na_2SO_4 als droogmiddel, vervolgens gedopeerd met ^{13}C gemerkte pesticiden als interne standaarden en nadien onderworpen aan een sonicatie-extractie met aceton.

De daaropvolgende zuivering kan gebeuren door middel van SPE aan OASIS HLB patronen of door vloeistof-vloeistofextractie met dichloormethaan.

De gezuiverde extracten worden ingedampt, overgebracht in tolueen en on column geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een apolaire kolom. Detectie gebeurt met een quadrupool massaspectrometer in SIM (selected ion monitoring) mode.

Voor de kwantificering kan gebruik gemaakt worden van de externe of de interne standaardmethode. Het gebruik van de MS detector laat toe ^{13}C -gemerkte inwendige standaarden aan te wenden, waardoor gecorrigeerd kan worden voor mogelijke verliezen tijdens de opwerking.

Als alternatieve detectiemethoden kunnen GC-FPD en GC-NPD gebruikt worden. De eerste methode is geschikt voor organofosforpesticiden, de tweede voor zowel stikstof- als fosforpesticiden.

Voor de aanwending van deze detectoren wordt verwezen naar EPA 8141B. In het geval van onzuivere extracten (bijvoorbeeld slib), kan het gebruik van deze detectoren zelfs aangewezen zijn.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 mortier en stamper (porcelein)
- 3.4 ultrasoonbad
- 3.5 vacuum-extractie eenheid (+ randmateriaal)
- 3.6 OASIS HLB patronen (6 ml, 200mg); deze bevatten een hars gemaakt uit een co-polymeer van divinylbenzeen en vinyl-pyrrolidinone
- 3.7 schudapparaat met horizontale beweging, 150 tot 300 slagen per minuut.
- 3.8 erlenmeyers van 100 ml
- 3.9 scheitrechters van 500 ml
- 3.10 gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton
- 3.11 papierfilters
- 3.12 injectiespuiten voor het doperen met interne en recovery standaard-oplossing
- 3.13 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.14 gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een on-column injector, een MS detector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur
- 3.15 injectiespuit voor autosampler van 10 μl
- 3.16 glazen autosampler vials
- 3.17 capillaire kolom met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenylsiloxaan), van 30 m lengte, met een diameter van 0,10 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0,25 μm .

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 dichloormethaan, aceton, toluen, methanol, methyl-tertiair-butyl ether : residu-analyse kwaliteit
- 4.2 natriumsulfaat (Na_2SO_4) : granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.3 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid
- 4.4 HPLC water

Alternatief aan de onderstaande werkwijze waar standaardoplossingen worden bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal kunnen reeds bereide standaard-oplossingen in de handel aangekocht worden.

- 4.5 Stockoplossingen van fosforpesticiden en triazines
- van elke bovenstaande fosforpesticide- en triazinecomponent wordt een afzonderlijke hoofdstandaard van 100 µg/g in tolueen gemaakt. Deze wordt bereid uit zuiver standaard materiaal
- 4.6 Stockoplossing van ^{13}C -hexachloorbenzeen (interne standaard)
- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal en bevat 100 µg/g ^{13}C -hexachloorbenzeen in tolueen
- 4.7 Stockoplossing van ^{13}C -atrazine (interne standaard)
- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal en bevat 100 µg/g ^{13}C atrazine in tolueen
- 4.8 Stockoplossing van PCB 112 (recovery standaard)
- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal en bevat 100 µg/g PCB 112 in tolueen
- 4.9 Standaard werkoplossingen van fosforpesticiden voor lineariteitscontrole
- deze worden uitgaande van de bovenstaande stockoplossingen gemaakt in tolueen
 - de oplossingen bevatten:
 - natieve componenten variërend in concentratie van 0,2 µg/g tot 20 µg/g
 - ^{13}C interne standaarden met een constante concentratie van 1 µg/g
 - PCB 112 met een constante concentratie van 1 µg/g
- 4.10 Standaard werkoplossingen van triazines voor lineariteitscontrole
- deze worden uitgaande van de bovenstaande stockoplossingen gemaakt in tolueen
 - de oplossingen bevatten:
 - natieve componenten variërend in concentratie van 0,2 µg/g tot 20 µg/g
 - ^{13}C -atrazine met een constante concentratie van 1,8 µg/g
 - PCB 112 met een constante concentratie van 1 µg/g
- 4.11 Doperingsoplossing van fosforpesticiden
- deze wordt bereid in aceton uitgaande van zuiver standaardmateriaal en bevat ongeveer 2000 µg/g per organofosforpesticidecomponent
- 4.12 Doperingsoplossing van triazinepesticiden
- deze wordt bereid in aceton uitgaande van zuiver standaardmateriaal en bevat ongeveer 1500 µg/g per triazinecomponent
- 4.13 Doperingsoplossing van fosfor- en triazinepesticiden
- deze wordt bereid in aceton uitgaande van de doperingsoplossingen van fosfor- en triazinepesticiden met een eindconcentratie van ongeveer 25 µg/g per pesticidecomponent
- 4.14 Doperingsstandaardoplossing van ^{13}C -hexachloorbenzeen en ^{13}C -atrazine
- uitgaande van de bovenstaande stockoplossingen van ^{13}C -hexachloorbenzeen en ^{13}C atrazine, wordt een verdunning van ongeveer 25 µg/g gemaakt in aceton
- 4.15 Kalibratie werkoplossing van triazines
- uitgaande van de bovenstaande stockoplossingen van triazines, ^{13}C -atrazine en PCB 112 wordt een verdunning gemaakt van 1 µg/g in tolueen
- 4.16 Kalibratie werkoplossing van fosforpesticiden
- uitgaande van de bovenstaande stockoplossingen van fosforpesticiden, ^{13}C -atrazine, ^{13}C hexachloorbenzeen en PCB 112 wordt een verdunning gemaakt van 1 µg/g in tolueen

5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

De monstervoorbehandeling is beschreven in CMA/5/B

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE DOOR SONICATIE IN ACETON

Meng het monster met Na_2SO_4 (verhouding 1/1) en weeg 20 g van het mengsel af in een erlenmeyer van 100 ml. Dopeer met interne standaarden, zodat de eindconcentratie in het meetextract ongeveer 1ppm bedraagt, voeg 25 ml aceton toe en soniceer gedurende 30 minuten. Filtreer de acetonfase af (spoel het staal 3 maal na met enkele ml aceton).

In geval van zuivering m.b.v. SPE OASIS (zie punt 6.2.1): damp de acetonfase in met N_2 tot 1 ml en voeg vervolgens 50 ml HPLC water toe

In geval van zuivering met vloeistof-vloeistof extractie (zie punt 6.2.2) wordt de acetonfase niet ingedampt

6.2 ZUIVERING VAN EXTRACTEN EN CONCENTRERING

Voor de zuivering van de extracten kan men opteren voor 2 verschillende methodes namelijk SPE met OASIS HLB patronen of vloeistof-vloeistof extractie met dichloormethaan.

6.2.1 WERKWIJZE VOOR SPE MET OASIS HLB PATROON

Plaats de OASIS HLB patronen op een vacuüm extractie eenheid en conditioneer de SPE fase met 6 ml methanol/MTBE (10/90). Reinig met achtereenvolgens 6 ml methanol en 6 ml HPLC water.

Laad het staal (mengsel van 1 ml ingedampt acetoneextract en 50 ml HPLC H_2O) en spoel na met 5 ml HPLC H_2O . Droog SPE fase gedurende ongeveer 1 uur met lucht.

Onderbreek het vacuüm en blaas gedurende enkele minuten N_2 door de patronen. Verwijder de afvalvloeistof en plaats een rek met opvangvials. Elueer met 8 ml methanol/MTBE (10/90) en droog het opgevangen eluaat over Na_2SO_4

Damp in onder N_2 tot ongeveer 1 ml en voer een solventwissel uit naar 500 μl tolueen. Dopeer met recovery standaard (eindconcentratie van ongeveer 1ppm). Meet met GC/MS methodes voor fosforpesticiden en triazines.

Het grote voordeel bij het gebruik van deze patronen is dat deze tussen het conditioneren en het laden van de stalen niet moeten vochtig gehouden worden.

Alle stappen worden met een zodanig debiet uitgevoerd dat het solvent of het staal op continue wijze uit de opstelling druppelt.

6.2.2 VLOEISTOF-VLOEISTOF EXTRACTIE MET DICHLOORMETHAAN

Breng 250 ml HPLC water in een scheidrecther van 500 ml en voeg het extract (25 ml aceton) toe aan de waterfase. Voeg 25 ml dichloormethaan toe en schud 30 minuten. Droog de dichloormethaanfase over Na_2SO_4

Extraheer een tweede maal met 25 ml dichloormethaan en droog de dichloormethaanfase over Na_2SO_4 en voeg beide extracten samen.

Damp in onder N₂ tot ongeveer 1 ml en voer een solventwissel uit naar 500 µL tolueen. Dopeer met recovery standaard (eindconcentratie ongeveer 1 ppm). Meet met GC/MS methodes voor fosforpesticiden en triazines

Indien er een emulsie gevormd wordt, kan deze worden gebroken door te centrifugeren.

6.3 GC-MS ANALYSE

Typische instellingen voor de GC-MS bepaling van OPP en triazines zijn hieronder weergegeven.

6.3.1 INSTELLINGEN VAN DE GC-MS

Kolom : DB5-XLB 30m X 0,25mm X 0,25 µm met apolaire voorkolom 1,5 m X 0,53 mm

Draaggas helium, druk 75 kPa

Interfacetemperatuur : 275°C

Brontemperatuur : 250°C

Ionisatie : electron energy 70 eV, electron current 150 µA

De massaspectrometer wordt ingesteld naar maximale respons voor de ionen 131, 219, 264 en 414 m.b.v. het referentiegas heptacosyl (PFTBA). **Alternatief wordt een automatische tuning uitgevoerd (afhankelijk van de gebruikte software).**

Meting in SIM modus

Injectie 1 µl on column met als solvent tolueen

6.3.2 GC-MS CONDITIES VOOR DE BEPALING VAN FOSFORPESTICIDEN

In de onderstaande tabel zijn de elutievolgorde van de fosforpesticiden en de respectievelijke m/z waarden weergegeven zoals bekomen met bovenstaande en volgende GC-MS condities :

injectietemp.: 115°C, isotherm gedurende 0 min

opwarmsnelheid: 10 °C/min

eindtemp.: 315 °C gedurende 2 min

solvent delay : 4 min

run tijd : 22 min

De vetgedrukte massa in de tabel is de massa van het kwantificatie-ion.

	component	massa 1	massa 2
1	Dichloorvos	79	109
2	Mevinfos	109	127
3	Ethoprofos	97	158
4	¹³ C -HCB	290	292
5	Dimethoaat	87	93
6	¹³ C -atrazine	203	218
7	Terbufos	231	233
8	Diazinon	137	179
9	Fonofos	109	137
10	Disulfoton	88	97
11	Chlorpyrifos-methyl	286	288
12	Parathion-methyl	125	263
13	Pirimifos-methyl	276	290
14	Malathion	125	173
15	Fenitrothion	125	277
16	Chlorpyrifos-ethyl	314	316
17	Fenthion	125	278
18	Parathion-ethyl	291	292
19	Bromofos-methyl	329	331
20	Chlorfenvinfos	267	269
21	Bromofos-ethyl	357	359
22	Methidiathion	85	145
23	PCB 112	326	328
24	¹³ C pp'-DDT	247	279
25	Azinfos-methyl	77	160
26	Azinfos-ethyl	77	160

Tabel 3 : Elutievolgorde van de fosforpesticiden en de respectievelijke m/z waarden

De componenten worden berekend met ¹³C hexachloorbenzeen of met ¹³C atrazine als interne standaard. Hier verdient atrazine de voorkeur door zijn meer polaire karakter. In geval van verstoring van het ¹³C -atrazine signaal kan evenwel gebruik gemaakt worden van ¹³C -hexachloorbenzeen.

De nummering voor de componenten stemt overeen met de nummering op het TIC chromatogram in bijlage 1.

PCB 112 wordt gebruikt als recovery standaard.

6.3.3 GC-MS CONDITIES VOOR DE BEPALING VAN TRIAZINES

In de onderstaande tabel zijn de elutievolgorde van de triazines en de respectievelijke m/z waarden weergegeven zoals bekomen met bovenstaande en volgende GC-MS condities:

injectietemp. 115°C, isotherm gedurende 0 min

opwarmsnelheid: 25 °C/min

eindtemp. 306 °C gedurende 0 min

solvent delay : 5 min

run tijd : 11 min

De vetgedrukte massa is de massa van het kwantificatie-ion

	component	massa 1	massa 2
1	Desisopropylatrazine Desethylatrazine	68	172
2	Simazine Atrazine	172	200
2	¹³ C atrazine	203	218
3	Propazine Terbutylazine	214	216
4	Sebutylazine	200	214
5	Prometryn	184	241
6	Terbutryn	185	226
7	Cyanazine	68	225
8	PCB 112	326	328
9	Hexazinon	83	171

Tabel 4: Elutievolgorde van de triazines en de respectievelijke m/z waarden

Alle componenten worden berekend met ¹³C atrazine als interne standaard.

De nummering voor de componenten stemt overeen met de nummering op het TIC chromatogram in bijlage 2.

PCB 112 wordt gebruikt als recovery standaard.

Alle berekeningen werden uitgevoerd met ¹³C -atrazine als interne standaard. Hierbij werd massa 218 gebruikt als kwantificatie-ion, omdat massa 203 gevoelig is voor interferentie bij toenemende atrazine-concentratie.

6.3.4 METING EN KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende pesticiden gebeurt volgens de interne standaard methode. Hierbij wordt elke pesticide verbinding gekwantificeerd ten opzichte van een ¹³C gemerkte interne standaard die bij het begin van de opwerking aan het te analyseren monster werd toegevoegd.

Minstens bij het begin en het einde van elke analysereeks en verder om de 10 preparaten wordt de kalibratie-standaardoplossing geïnjecteerd. Van elke pesticide worden de ionenchromatogrammen gegenereerd en wordt de piekoppervlakte van het kwantificatie-ion gemeten.

Relatieve responsfactoren worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten van de kwantificatie-ionen van de te bepalen pesticide componenten en de gebruikte interne standaarden (zie verder : in punt 7.1.)

Voor de interne standaarden worden relatieve responsfactoren bepaald t.o.v. de recovery standaard.

Injecteer een procedureblanco (een blanco waterstaal of een hoeveelheid Na₂SO₄ die de volledige opwerkprocedure ondergaat conform de werkwijze voor stalen), het controlestaal (zie punt 8.5) en de stalen.

6.3.5 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van pesticide componenten in de monsters wordt bevestigd op basis van onderstaande gegevens en criteria:

- de registratie van een piek bij de karakteristieke massa's van de twee geselecteerde ionen
- de retentietijd. deze mag niet meer afwijken dan 5 seconden van de retentietijd geregistreerd voor de kalibratie-oplossing eventueel vermeerderd met de verschuiving van de inwendige standaard
- de signaal/ruis verhouding, waarbij voor de betrokken ionen een piekhoogte groter dan 3 keer de ruis hoogte dient gemeten te zijn

7 BEREKENINGEN

7.1 RELATIEVE RESPONSFACTOREN (KALIBRATIE)

Op basis van de geïntegreerde piekoppervlakken van de natieve pesticide component en de bijhorende interne standaard in de respectievelijke ionenchromatogrammen van de kalibratie-oplossing wordt voor elke pesticidecomponent de relatieve responsfactor (RRF) op de volgende wijze berekend :

$$RRF_i = \frac{(A_i/C_i)}{(A_{IS}/C_{IS})}$$

met :

RRF_i = relatieve responsfactor van pesticidecomponent i

A_i = piekoppervlakte van pesticidecomponent i bij injectie van de kalibratieoplossing

C_i = concentratie (in ng/μl) van pesticidecomponent i in de kalibratieoplossing

C_{IS} = concentratie (in ng/μl) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing

A_{IS} = piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van de kalibratie-oplossing

Voor de bepaling van de pesticidegehalten in een monster wordt gebruik gemaakt van de gemiddelde RRF-waarden bekomen uitgaande van twee injecties van de kalibratie-oplossing, namelijk de laatste voorafgaand aan en de eerste volgend op het monsterpreparaat.

7.2 GEHALTE VAN DE PESTICIDE-COMPONENTEN IN HET MONSTER

Gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakten van de pesticidecomponent en de bijhorende interne standaard in de respectievelijke ionenchromatogrammen van het monsterpreparaat en rekening houdend met de relatieve responsfactor van de beschouwde pesticidecomponent, kan de concentratie van de pesticidecomponent in het monster met behulp van onderstaande formule berekend worden :

$$C_i = \frac{A_i}{A_{IS}} \times \frac{g_{IS}}{G} \times \langle RRF_i \rangle$$

met

C_i = het gehalte (in $\mu\text{g/g}$ d.s. = mg/kg d.s.) van de pesticidecomponent i in het monster

A_i = piekoppervlakte van de geïdentificeerde pesticidecomponent i bij injectie van het preparaat

A_{IS} = piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van het preparaat

g_{IS} = hoeveelheid van de overeenkomstige interne standaard toegevoegd aan het monster (in ng)

$\langle RRF_i \rangle$ = de gemiddelde relatieve responsfactor voor pesticidecomponent i uitgaande van twee injecties van de kalibratie-oplossing, nl. de laatste voorafgaand aan en de eerste volgend op het monsterpreparaat

G = hoeveelheid (in g d.s.) oorspronkelijk monster welke geëxtraheerd werd, omgerekend naar droge stof basis

Bovenstaande formules gelden enkel voor zover de procedureblanco verwaarloosbaar klein is t.o.v. het gehalte in het monsterpreparaat (zie verder in punt 8). Voor rapportering worden de gehalten afgerond tot op twee beduidende cijfers.

Rekening houdend met de Vlaamse milieuregeling wordt voor bodem en vaste afvalstoffen 0,01 mg/kg d.s. als onderste rapporteergrens gehanteerd, tenzij uit de analyse-aanvraag de noodzaak van lagere bepalingslimieten blijkt (bijv. voor vaststelling van achtergrondwaarden in bodem).

8 KWALITEITSCONTROLE

8.1 LINEARITEIT EN HERHAALBAARHEID

Voor het uitvoeren van een lineariteitstest wordt een reeks van standaardoplossingen geïnjecteerd waarin de verschillende natieve verbindingen in oplopende concentraties en de inwendige standaarden in een constante concentratie aanwezig zijn. Bij uitzetten van de verhouding van de detectorrespons van een component en de inwendige standaard in functie van de verhouding van de concentratie van de component en de interne standaard (A_i/A_{IS} i.f.v. C_i/C_{IS}) dient voor elke verbinding een rechte bekomen te worden waarvan de variatiecoëfficiënt V_{xo} (zie ISO-8466-1990:1) kleiner is dan 15% of de correlatiecoëfficiënt groter is dan 0,995.

Bijkomend zet men onderstaande verhouding uit ten opzichte van C_i .

$$\frac{(A_i \times C_{IS})}{(A_{IS} \times C_i)}$$

Het lineair bereik wordt gedefinieerd als dat gebied waarvoor de afwijking van bovenstaande verhouding t.o.v. de gemiddelde waarde maximaal 15% bedraagt.

De lineariteitstest wordt uitgevoerd voor alle in de lijsten in tabel 1 en 2 aanwezige verbindingen. De minimum detecteerbare hoeveelheid wordt bepaald uit de signaal-ruisverhouding die voor een aantal verbindingen geregistreerd werd in het chromatogram van een kalibratiestandaard uit het midden van het lineair gebied

Een typisch lineair bereik voor de fosforpesticiden en triazinen ligt tussen 0,1 en 5,5 µg/g. De V_{xo} waarden liggen voor dit gebied tussen 1 en 7%

8.2 RRF-WAARDEN

Bij herhaalde injectie van de kalibratiestandaard dienen de herhaalbaarheden van de RRF-waarden kleiner te zijn dan 10%.

Binnen een analysereeks mogen de RRF-waarden van twee opeenvolgende injecties van de kalibratiestandaard maximaal 15 % van elkaar afwijken.

8.3 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN

Minimum detecteerbare hoeveelheden (in pg) zijn een maat voor de gevoeligheid van de apparatuur en worden bepaald op basis van de signaal-ruis verhoudingen bekomen voor de kalibratiestandaard :

$$MDL = \frac{RG}{PH} \cdot C \cdot V$$

met :

RG = de "peak-to-peak" ruishoogte aan de voet van de piek van het kwantificatie-ion van de pesticidecomponent

PH = de piekhoogte van het kwantificatie-ion van de pesticidecomponent

C = concentratie van de pesticidecomponent in de kalibratiestandaard (in ng/µl)

V = het geïnjecteerde volume

De minimum detecteerbare hoeveelheden worden bepaald voor enkele componenten gekozen over het volledige retentietijdsgebied van het chromatogram.

Typische waarden zijn :

- fonofos : 0,3 pg
- fenitrothion : 0,9 pg
- bromofos-ethyl : 2,7 pg
- simazine + atrazine : 0,8 pg
- prometryn : 0,7 pg
- cyanazine : 2,0 pg

8.4 PROCEDUREBLANCO

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster. Het geregistreerde chromatogram moet vrij zijn van interfererende pieken groter dan 10% van de pieken geregistreerd voor het monster met uitzondering van monsterwaarden kleiner dan vijfmaal de gevraagde

rapporteergrens, waarvoor de interferende pieken niet groter mogen zijn dan de helft van de gevraagde rapporteergrens.

8.5 CONTROLEMONSTER

Bij elke analysereeks wordt een controlemonster meegenomen. Dopeer met dit doel blancowater of blancobodem met een aceton oplossing van pesticiden.

De gemeten gehalten dienen gelegen te zijn tussen 70 en 130% van de reële waarde met uitzondering van enkele pesticiden waarvoor te lage terugvindingswaarden worden opgetekend (zie verder onder punt 10).

Eventueel worden de waarden opgetekend in een controlekaart en moeten zij voldoen aan de voor controlekaarten geldende criteria.

Bij de validatie wordt i.f.v. de matrix gebruik gemaakt van een gecertificeerd referentiemateriaal (tenzij dit niet beschikbaar zou zijn). Voor de controle van de juistheid en reproduceerbaarheid van de dagdagelijkse analyses mag gebruik gemaakt worden van een gedopeerd monster of in het slechtste geval een onafhankelijke controlestandaard.

8.6 RECUPERATIERENDEMENT VAN DE INWENDIGE STANDAARD

Voor elk monster wordt het recuperatierendement van de inwendige standaard(en) bepaald, dit door vergelijking van de oppervlakten van de inwendige standaard(en) en de recovery standaard :

$$R\% = \frac{A_{IS} \cdot g_{RS} \cdot 100}{A_{RS} \cdot g_{IS} \cdot RRF_{IS}}$$

met

AIS = oppervlakte van de inwendige standaard in het staal

ARS = oppervlakte van de recovery standaard in het staal

gRS = toegevoegde hoeveelheid recovery standaard aan het eindextract

gIS = toegevoegde hoeveelheid inwendige standaard aan het monster voor de monsterzuivering

RRFi = relatieve responsfactor van de inwendige standaard t.o.v. de recovery standaard, bepaald aan de hand van het kalibratiemengsel

Verantwoorde kwantificering is slechts dan toegelaten indien het recuperatierendement van de inwendige standaard minimaal 40 % bedraagt voor ¹³C -atrazine en minimaal 50% voor ¹³C -hexachloorbenzeen.

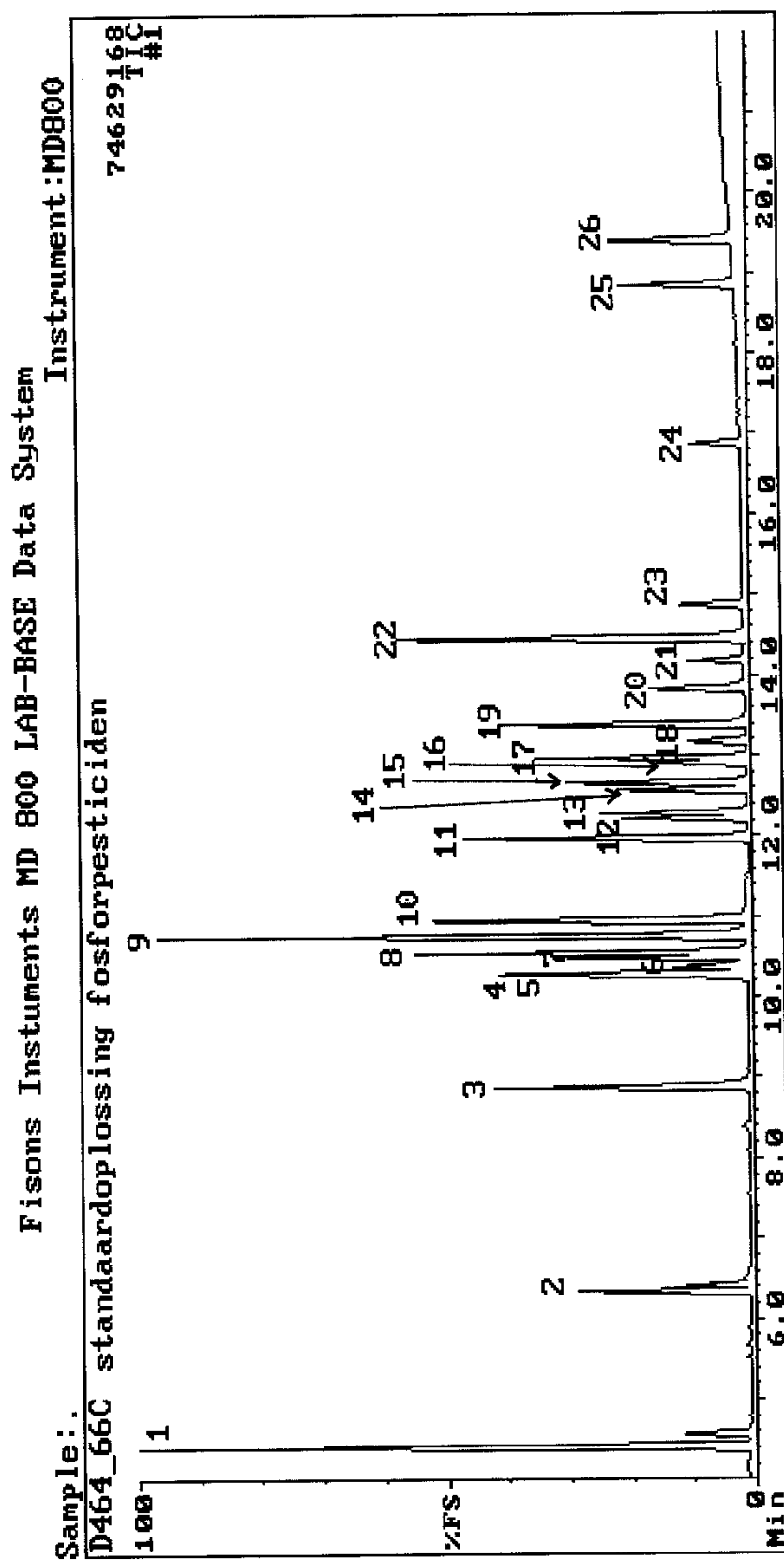
9 METHODEKARAKTERISTIEKEN

Voor een bodemstaal gedopeerd op een concentratieniveau van 0,2 mg/kg ds ligt de terugvinding van de meeste fosforpesticiden tussen 70 en 95 % met een relatieve standaarddeviatie kleiner dan 15 %. Lagere terugvindingswaarden zijn er voor disulfoton (slechts 46 %), dichloorvos (43 %), terbufos (60 %) en bromofos-ethyl (62 %).

De terugvinding van de triazines ligt tussen 80 en 100 % met een relatieve standaarddeviatie kleiner dan 10 %. Enkel voor de som van desisopropyl- en desethylatrazine ligt deze hoger (17 %).

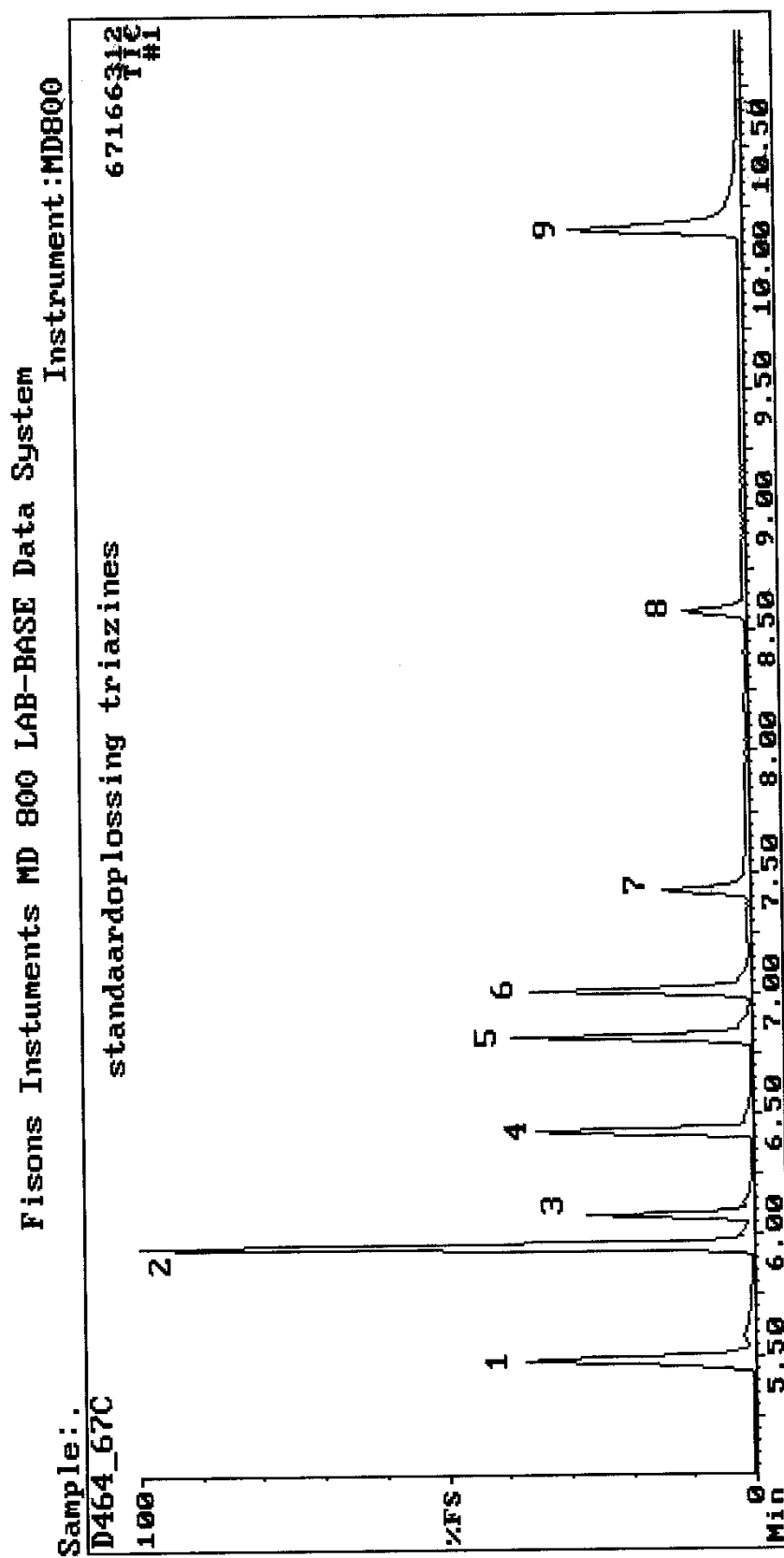
BIJLAGE A

TIC VAN ORGANOFOSFORPESTICIDEN



BIJLAGE B

TIC VAN TRIAZINE-TYPE HERBICIDEN



Organochloorpesticiden, polychloorbifenylen en hogere chloorbenzenen

INHOUD

Inhoud	2
1 Doel en toepassingsgebied	3
2 Principe	4
3 Apparatuur en materiaal	5
4 Reagentia en oplossingen	6
5 Monsterbewaring	7
6 Analyseprocedure	7
6.1 <i>Extractieprocedure</i>	7
6.1.1 bodem, slib en vast afval	7
6.1.2 Waterstalen	10
6.2 <i>Zuivering van het extract</i>	11
6.2.1 Zuivering op alumina	12
6.2.2 Zuivering op een zuur/base silicakolom (PCB's en chloorbenzenen)	12
6.2.3 Zuivering op een zuur/base silicakolom met hoge capaciteit (PCB in shredder)	12
6.2.4 Verwijdering van zwavel met koper	12
6.2.5 Verwijdering van zwavel met TBA reagens	13
6.3 <i>Analyse</i>	13
6.3.1 analysetechniek	13
6.3.2 kalibratie	13
6.3.3 identificatie	15
6.3.4 kwantificatie	17
7 Kwaliteitscontrole	17
7.1 <i>RESPONSLINEARITEIT</i>	17
7.2 <i>CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING</i>	17
7.3 <i>CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING van PCB-28 en PCB-31</i>	18
8 Prestatiekenmerken	18
9 Rapportering	18
10 Referenties	18
TYPISCHE GCMS-WERKVOORWAARDEN VOOR DE BEPALING VAN MATIG VLUCHTIGE CHLOORKOOLWATERSTOFFEN	19

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/I van september 2019.

In deze procedure wordt een methode beschreven voor de extractie, zuivering en analyse van een aantal matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen zoals polychloorbifenyilverbindingen (PCB's), organochloorpesticiden (OCP's) en chloorbenzenen in bodem, sediment, slib, en afvalstoffen, en water.

Opmerkingen:

- deze methode geldt niet voor de bepaling van PCB en chloorbenzenen in afvalstoffen die in of als meststof of bodemverbeterend middel worden gebruikt zoals compost, digestaten, aanverwante input- en outputstromen van de verwerking van biologisch afval, zuiveringsslib. Hiervoor geldt de methode CMA/3/X.
- deze methode geldt niet voor de bepaling van OCP in waterbodem en bagger- en ruimingsspecie. Hiervoor wordt verwezen naar CMA/3/Y.

De lijst van verbindingen is hieronder weergegeven:

Polychloorbifenylen

2,4,4'-trichloorbifenyyl (PCB 28)	2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyyl (PCB 138)
2,2',5,5'-tetrachloorbifenyyl (PCB 52)	2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl (PCB 153)
2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyyl (PCB 101)	2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl (PCB 180)
2,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl (PCB 118)	

Organochloorpesticiden

α -HCH (hexachloorcyclohexaan)*	α -endosulfan*
β -HCH*	β -endosulfan*
γ -HCH (lindaan)*	endosulfansulfaat*
δ -HCH	dieldrin*
heptachloor	endrin
aldrin*	o,p'-DDE*
isodrin	p,p'-DDE*
alfa-heptachloorepoxide (trans-, endo-)	o,p'-DDD*
beta-heptachloorepoxide (cis, exo)	p,p'-DDD*
trans-chloordaan*	o,p'-DDT*
cis-chloordaan*	p,p'-DDT*

Opmerking : organochloorpesticiden gemerkt met een * zijn van toepassing voor grondwater geanalyseerd in het kader van Vlarebo.

Chloorbenzenen

1,2,3-trichloorbenzeen
 1,2,4-trichloorbenzeen
 1,3,5-trichloorbenzeen
 1,2,3,4-tetrachloorbenzeen
 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
 1,2,3,5-tetrachloorbenzeen

pentachloorbenzeen
hexachloorbenzeen

Andere

hexachloorethaan
hexachloorbutadieen
1-chloornaftaleen
2-chloornaftaleen

De meer vluchtige chloorbenzenen (monochloorbenzeen en de dichloorbenzeenisomeren) worden bepaald met de procedure CMA/3/E, die een purge&trap of headspace preconcentreringsstap inhoudt. Ook trichloorbenzenen kunnen met deze laatste methode bepaald worden.

De in de bovenstaande lijst opgenomen PCB's omvatten de zogenaamde "marker" of standaard PCB congenen.

Richtlijn 96/59/EG van de Raad van 16 september 1996 betreffende de verwijdering van polychloorfifylen en polychoorterfifylen (PCB's/PCT's) en bijhorend normenkader.

Het totaal PCB-gehalte wordt - zoals omschreven in CMA/3/A - gedefinieerd als 5 maal de som van de gehalten van PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 en PCB-180 (6 congenen).

Een bodem, sediment, afvalstof of water is PCB-houdend indien het voornoemde totaal PCB-gehalte hoger is dan de grenswaarde van 50 ppm, zoals opgenomen in de Europese Richtlijn 96/59/EG en de daaruit omgezette vigerende Vlaamse wetgeving.

Opmerking : voor andere milieuwetgeving dan de voormelde Richtlijn 96/59/EG wordt het totaal PCB-gehalte gedefinieerd als de som van de 7 PCB-congenen. Bijgevolg wordt de normwaarde voor totaal PCB gelijkgesteld aan de normwaarde voor de som van de 7 PCB-congenen. De som wordt berekend volgens het "lower bound" principe (concentraties kleiner dan de rapporteergrens worden gelijk gesteld aan nul).

2 PRINCIPE

Extractie

Bodem-, slib- en vaste afvalmonsters worden vermengd met Na₂SO₄ en na dopering met inwendige standaard aan een soxhlet extractie met aceton en hexaan onderworpen. Alternatief kan men het monster vermengen met diatomeeënaarde (Celite) en na dopering met inwendige standaard onderwerpen aan een versnelde solvent extractie (PLE) met aceton/hexaan.

Watermonsters worden geëxtraheerd met dichloormethaan of hexaan of een ander alkaan. De extractie van watermonsters kan ook gebeuren dmv vaste fase extractie (SPE).

Zuivering

De extracten worden gezuiverd door kolomchromatografie. Dienen alleen PCB's en chloorbenzenen geanalyseerd te worden dan kan de zuivering gebeuren op een gecombineerde zuur-base silicakolom. Dienen chloorpesticiden bepaald te worden dan gebeurt de zuivering op een kolom gevuld met gedesactiveerde alumina.

In geval van watermonsters en propere bodemmonsters kan in de meeste gevallen de zuiveringsstap achterwege gelaten worden.

Wordt een storende invloed van zwavel waargenomen, dan wordt een bijkomende zuiveringsstap voor de verwijdering van zwavel uitgevoerd.

Analyse

Aan de ingedampde extracten wordt een recovery standaard toegevoegd. De extracten worden geanalyseerd met een gaschromatograaf uitgerust met een massaspectrometrische detector (GC-MS). De detectie gebeurt in SIM of full scan modus. De identificatie gebeurt aan de hand van de retentietijden in de ionenchromatogrammen en door vergelijking van de relatieve intensiteiten van de m/z signalen van chloorisotoopclusters. De kwantificering gebeurt door integratie van de piekoppervlakken behorend bij de chromatogrammen van de meest intense ionen. Er wordt gebruik gemaakt van de inwendige standaard methode. Alternatief kan de meting met GC-MS/MS gebeuren (SRM).

Voor de analyse van de extracten mag ook GC-ECD aangewend worden; voor de juiste werkwijze wordt verwezen naar WAC/IV/A/015.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 mortier en stamper (porcelein)
- 3.4 in geval van PLE-extractie: PLE-toestel, bv. Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor met extractiecellen van 11 tot 33 ml en opvangvials van 40 tot 60 ml
- 3.5 in geval van soxhlet extractie: soxhletapparaat van 100-250 ml, extractiehulsen, elektrische verwarmingsmantel met temperatuurs-regeling
- 3.6 in geval van vloeistof-vloeistofextractie: scheitrechter (500-1000 ml)
- 3.7 injectiespuiten van 50-250 μ l voor het doperen met resp. interne standaard en recovery' standaard
- 3.8 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.9 glazen chromatografische kolommen, i.d. 10-15 mm, met gefritteerde basis en teflonkraan; de kolommen zijn voorzien van een slijpstuk bovenaan waarop een broomtrechter geplaatst kan worden
- 3.10 erlenmeyers (100 en 250 ml)
- 3.11 maatcilinder (100 ml)
- 3.12 GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadrupool-type en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur.
De GC is eventueel uitgerust met een PTV (programmed temperature vaporiser) of on-column groot-volume injector.
- 3.13 fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase bv. HT-5, 25 m x 0,22 mm x 0,10 μ m
- 3.14 injectiespuit van 10 μ l
- 3.15 glazen amberkleurige monsterflesjes (penicillineflesjes) van 5 ml

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 dichloormethaan, hexaan, isohexaan, cyclohexaan, petroleumether, aceton, nonaan: voor residu-analyse
- 4.2 nonaan: voor synthese
- 4.3 natriumsulfaat (Na_2SO_4): poeder, watervrij. Na_2SO_4 wordt in de droogoven bewaard bij 130°C
- 4.4 diatomeeënaarde: korrelgrootte 0,01-0,04 mm (Merck Celite 545)
- 4.5 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid (Merck p.a.)
- 4.6 alumina, gedesactiveerd:
- activeer basische of neutrale aluminiumoxide W200 met activiteit Super I gedurende 16 u bij 150°C; laat vervolgens afkoelen in een exsiccator en voeg water toe tot het gewenste watergehalte (typisch tussen 10% en 20%); schud tot alle klonters verdwenen zijn en laat voor gebruik gedurende tenminste 16 u conditioneren in een van de lucht afgesloten vat
- 4.7 silica:
- een laag van ongeveer 25 mm silicagel 100 mesh wordt in een schaal verwarmd gedurende minstens 16 u op 130 °C. Voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen
- 4.8 silica/ H_2SO_4 44%:
- giet 28 g geactiveerde silica en 22 g gekoncentreerd zwavelzuur in een erlenmeyer en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn
- 4.9 silica/ NaOH 1 N 33 %:
- aan 33,5 g geactiveerde silica wordt 16,5 g 1 N NaOH oplossing toegevoegd en de erlenmeyer wordt luchtdicht afgesloten. Het geheel wordt geschud tot alle agglomeraten verdwenen zijn. Alternatief kunnen afzonderlijke standaarden van PCB congenen ofwel een mengstaandaard in de handel aangekocht worden
- 4.10 tetrabutylammoniumwaterstofsulfietreagens (TBA-reagens):
- verzadig een mengsel van gelijke volumes van water en een 0,1M oplossing van tetrabutylammoniumwaterstofsulfaat in isopropanol met natriumsulfiet (ca 25 g voor 100 ml mengsel)

Alternatief aan de onderstaande werkwijze waar standaardoplossingen worden bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal kunnen reeds bereide standaardoplossingen in de handel aangekocht worden.

- 4.11 hoofdstandaardoplossingen van polychloorbifenylen:
- van elke bovenstaande PCB congeneer wordt een afzonderlijke hoofdstandaard van 100 µg/g in nonaan of een ander alkaan gemaakt. Deze wordt bereid uit zuiver standaard-materiaal
- 4.12 hoofdstandaardoplossingen van organochloorpesticiden:
- van elke bovenstaande chloorpesticide wordt een afzonderlijke hoofdstandaard van 100 µg/g in nonaan of een ander alkaan gemaakt. Deze wordt bereid uit zuiver standaard-materiaal
- 4.13 hoofdstandaardoplossingen van chloorbenzenen:
- van elke bovenstaande chloorbenzeen wordt een afzonderlijke hoofdstandaard van 100 µg/g in nonaan of een ander alkaan gemaakt. Deze wordt bereid uit zuiver standaard-materiaal
- 4.14 hoofdstandaardoplossingen van ^{13}C -gemerkte PCB congenen:
- deze standaardoplossingen zijn in de handel verkrijgbaar als 40 µg/ml oplossingen in nonaan
- 4.15 hoofdstandaardoplossing van ^{13}C -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen:
- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal. De oplossing bevat 100 µg/g ^{13}C -1,2,4,5-tetrachloorbenzeen in nonaan of een ander alkaan
- 4.16 hoofdstandaardoplossing van ^{13}C -hexachloorbenzeen:

- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal. De oplossing bevat 100 µg/g 13C-hexachloorbenzeen in nonaan of een ander alkaan
- 4.17 hoofdstandaardoplossing van 13C-p,p'-DDT:
- deze standaardoplossing wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal. De oplossing bevat 100 µg/g 13C-p,p'-DDT in nonaan of een ander alkaan
- 4.18 hoofdstandaardoplossing van 13C-2,2',3,3',5,5',6-heptachloorbifenyl (PCB 178):
- een oplossing in nonaan van 40 µg/ml is in de handel verkrijgbaar
- 4.19 doperingsstandaardoplossing van 13C-gemerkte PCB congenen:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van 13C-gemerkte PCB congenen wordt een verdunning in nonaan gemaakt die elke congener in een concentratie van ongeveer 3 µg/g bevat
- 4.20 doperingsstandaardoplossing van 13C-hexachloorbenzeen en 13C-p,p'-DDT:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van 13C-hexachloorbenzeen en 13C-p,p'-DDT wordt een verdunning van ongeveer 20 µg/g in nonaan gemaakt
- 4.21 doperingsstandaardoplossing van 13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaard van 13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen wordt een verdunning van ongeveer 20 µg/g in nonaan gemaakt
- 4.22 kalibratiestandaard werkoplossing van PCB's, OCP's en chloorbenzenen:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van natieve en 13C-gemerkte verbindingen en van de recoverystandaard wordt een verdunning in nonaan gemaakt die elke verbinding in een concentratie van ongeveer 1 µg/g bevat
- 4.23 standaard werkoplossingen voor lineariteitscontrole:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van natieve en 13C-gemerkte verbindingen worden verdunningen in nonaan gemaakt, waarbij de concentratie van elke natieve component varieert van 20 ng/g tot 20 µg/g en de concentratie van de inwendige standaard constant gehouden wordt op ongeveer 1 µg/g

5 MONSTERBEWARING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Waterstalen worden in de regel niet vooraf gefiltreerd! Alleen in geval van grondwaterstalen worden de stalen onmiddellijk na aankomst in het labo opgeschud. Men laat de stalen gedurende minstens 4 uur rusten zodat de deeltjes kunnen uitzakken. Aansluitend worden de stalen voorzichtig gedecanteerd. Niet meer dan de helft van de bovenstaande waterlaag wordt gedecanteerd om zo weinig mogelijk deeltjes in bewerking te nemen.

Bodem en afvalstoffen worden voorbehandeld zoals beschreven in CMA/5/B.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIEPROCEDURE

6.1.1 BODEM, SLIB EN VAST AFVAL

Het monster wordt eerst gehomogeniseerd door omroeren, langdurig schudden of desnoods cryogeen vermalen (zie hiervoor NVN 5730). De extractie gebeurt met warme extractietechnieken. Voor stalen met gering watergehalte zoals bodemstalen wordt standaard een PLE-extractie met hexaan/acetone toegepast. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende

monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone soxhletextractie met hexaan/aceton.

Voor stalen met hoog watergehalte (30% water of meer) is enkelvoudige PLE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de PLE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag.

Stalen baggerspecie en waterbodem kunnen ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C alvorens de PLE-extractie uit te voeren. Voor bodemstalen met een watergehalte van minder dan 40% kan ook een dubbele PLE-extractie uitgevoerd worden. Ook bij onvoldoende aantoonbaarheid omwille van een te laag droge stof gehalte (bv. slibstalen met minder dan 5% droge stof), kan het monster ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C. Alternatief wordt een meervoudige soxhletextractie uitgevoerd.

Voor waterbodem, en bagger- en ruimingsspecie is het eveneens toegestaan om de stalen in te dikken of te drogen door middel van vriesdrogen. Worden stalen ingedikt dan dient dit vermeld te worden op het analyseverslag.

Shreddermaterialen kunnen problemen geven bij warme extractie met acetone/hexaan; shreddermaterialen worden daarom steeds geëxtraheerd met hexaan alleen.

Werkwijze voor PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig
- weeg een hoeveelheid diatomeeënaarde af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- breng in de extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vul de extractiecel verder op met zeezand
- voeg met behulp van een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen (in geval van grootvolume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; doorgaans wordt 1 ng van elke gemerkte verbinding geïnjecteerd)
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap'
- voer de extractie uit met onderstaande PLE-instellingen (ipv hexaan kan ook petroleumether, isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden)

HEAT	5 min	PRESSURE	70-100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	acetone 50 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	n-hexaan 50 %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- damp het extract (ca. 20-40 ml) in onder stikstofstroom tot 2 à 3 ml (niet in het geval van groot-volume injectie; in dat geval wordt de acetone uit het extract weggewassen met water). Indien op het niet ingedampde extract andere bepalingen dienen uitgevoerd te worden (minerale olie, EOX, ...) dan wordt eerst hiervan een hoeveelheid afgenomen.

Werkwijze voor dubbele PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig;
- weeg een hoeveelheid droogmiddel (diatomeeënaarde of natriumsulfaat) af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- breng in de extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig (indien nodig wordt het monster verdeeld over 2 cellen); vul de extractiecel verder op met zeezand;
- voeg m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen (in geval van grootvolume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; doorgaans wordt 1 ng van elke gemerkte verbinding geïnjecteerd);
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap';
- voer een eerste extractie uit met aceton, met onderstaande typische PLE instellingen (ipv hexaan kan ook petroleumether, isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden)

HEAT	5 min	PRESSURE	70 - 100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Aceton 100 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	- %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- voer een tweede extractie uit met aceton/hexaan, met onderstaande typische PLE instellingen;

HEAT	5 min	PRESSURE	70 - 100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Aceton/Hexaan 50/50
PURGE	150 sec	SOL # 2	- %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- Voeg beide extracten samen en homogeniseer
- Was de aceton uit het extract weg met water
- Droog het extract met natriumsulfaat en damp in tot 2-3ml (niet in geval van LV-GC)

Werkwijze voor soxhletextractie:

- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen van een mengsel aceton/hexaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof
- voer, in geval van een slibmonster of soortgelijk vrij nat monster, eerst een chemische droging van het monster met natriumsulfaat uit door afwegen in een mortier van een hoeveelheid (ca. 10 g) van het homogene monster tot op 0.01 g nauwkeurig, afwegen van minstens een equivalente hoeveelheid natriumsulfaat tot op 0.01 g nauwkeurig, en vermengen met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt.
- weeg, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, 1 - 30 g van het (desgevallend vooraf met natriumsulfaat vermengde) monster af tot op 0,01 g nauwkeurig, breng in de extractiehuls van de vooraf gereinigde soxhlet-opstelling, en dicht af met een voorgereinigde glaswolprop

- voeg met behulp van een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen. In geval van groot-volume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; doorgaans wordt 1 ng van elke standaard geïnjecteerd)
- extraheer met een gekende hoeveelheid aceton gedurende ca. 3 uur
- voeg n-hexaan toe aan de rondbodemkolf (evenveel als er aceton toegevoegd werd) (ipv hexaan kan ook petroleumether, isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden)
- extraheer met het n-hexaan/aceton mengsel gedurende ca. 16 uur
- vervang de koeler van de soxhletopstelling door een destillatie-opstelling en damp het extract in tot ca. 20 ml; damp het extract daarna verder in onder stikstofstroom tot ca. 2-3 ml (niet in het geval van groot-volume injectie; in dat geval wordt de aceton uit het extract weggewassen met water). Indien op het niet ingedampte extract andere bepalingen dienen uitgevoerd te worden (minerale olie, EOX, ...) dan wordt eerst hiervan een hoeveelheid afgenomen

Werkwijze voor PCB in shreddermaterialen (soxhletextractie met n-hexaan):

- droog het shreddermateriaal in een oven bij 40°C
- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen met hexaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof
- weeg ongeveer 10g van het gedroogd monster af in de soxhlethuls
- extraheer met n-hexaan gedurende 16 uur (ipv hexaan kan ook petroleumether, isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden)
- neem van het soxhletextract een deel af overeenkomend met ongeveer 1 g staal (of minder, afhankelijk van het verwachte PCB-gehalte) en voeg hieraan een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen. In geval van groot-volume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd; doorgaans wordt 1 ng van elke standaard geïnjecteerd)
- damp het extract in tot 1 ml en zuiver over een zuur/base-kolom met hoge capaciteit (zie 6.2.3).

6.1.2 WATERSTALEN

- weeg de monsterfles tot op 0,1 g nauwkeurig
- breng de volledige inhoud van de monsterfles over in een geschikte scheitrechter

Opmerking:

Deelmonstername (waarbij slechts een deel van de flesinhoud gebruikt wordt) is toegestaan, zowel bij vloeistof/vloeistof-extractie als bij vaste-fase extractie, op voorwaarde dat aan het waterstaal een niet-schuimend detergent (bv. 0.05% Brij 35) of een watermengbaar solvent (methanol >5% of isopropanol >15%) als additief toegevoegd wordt om de componenten van de glaswand en van de eventueel aanwezige gesuspendeerde deeltjes te verwijderen. Indien Brij35 gebruikt wordt, wordt aanbevolen om een 'backflush' injectie toe te passen bij de GC-meting, om vervuiling van de chromatografische kolom te voorkomen. Belangrijk bij deelstaalname is dat de toegepaste werkwijze vooraf gevalideerd wordt; de terugvinding van de componenten kan immers beïnvloed worden door o.a. de contacttijd tussen staal en additief, het volume ingenomen staal, het aantal extracties, etc.

- breng ca 1 ml aceton in een penicillineflesje; voeg met behulp van een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard-werkoplossing toe aan de aceton, zodanig dat

de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract ca. 1 µg/g zal bedragen; breng met behulp van een pasteurpipet de bovenstaande acetonoplossing met interne standaarden over naar de scheitrechter; spoel het penicillineflesje enkele malen na met DCM of hexaan (of een ander alkaan) en breng de spoelvroestof over naar de scheitrechter

- spoel de monsterfles na met DCM of hexaan en breng de spoelvroestof over naar de scheitrechter. Dient op het waterstaal ook een minerale olie bepaling te gebeuren dan wordt als extractievroestof hexaan (of een ander alkaan); de hoeveelheid extractievroestof dient minstens 1/20 van de monsterhoeveelheid te bedragen
- schud het geheel krachtig gedurende ca 3 min
- laat de organische fase af over een filter gevuld met Na₂SO₄
- herneem de spoel- en extractiestap minstens 1 keer
- damp de verzamelde extracten in onder een stikstofstroom tot een eindvolume van ca 2-3 ml (niet in geval van LV-GC)
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud

6.2 ZUIVERING VAN HET EXTRACT

De onderstaande zuivering is in de regel niet nodig voor extracten van watermonsters en van zuivere bodemonsters. Voor deze monsters kan vervolgd worden met het indampen van het extract zoals hieronder beschreven.

De zuivering van extracten van bodem-, sediment-, slib- en afvalstalen gebeurt standaard door elutie van het ingedampte extract doorheen een kolom gevuld met gedesactiveerde alumina, conform NEN 5734. Dienen alleen PCB's en chloorbenzenen geanalyseerd te worden dan kan de De zuivering kan ook gebeuren op een gecombineerde zuur-base silicakolom. Sommige chloorpesticiden (endrin, aldrin, isodrin, dieldrin, alfa-endosulfan, beta-endosulfan, endosulfansulfaat, methoxychloor en heptachloorepoxides) zijn niet zuurbestendig en kunnen dus niet aan de zuiveringsprocedure met de gecombineerde zuur-base kolom onderworpen worden

Bij de zuivering met gedesactiveerde alumina worden, afhankelijk van het watergehalte van de alumina, sommige OCP niet goed teruggevonden. Bij een watergehalte rond 10% is dit het geval voor beta-endosulfan, endosulfansulfaat en delta-HCH. De terugvinding van de OCP is beter bij hogere watergehaltes (15-20%), maar daarbij neemt mogelijk de zuiveringsefficiëntie af.

Alternatieve zuiveringsprocedures zijn beschreven: zie bv. de zuivering door fractionatie op florisil met hexaan-diethylether mengsels (EPA 3620) of door fractionatie op silica-3%H₂O met hexaan-tolueen-diethylether mengsels (zie ISO 6468).

Onafhankelijk van de gekozen zuiveringsprocedure dient aan de hand van een controlestandaard op regelmatige basis (bv. bij ingebruikname van een nieuw lot adsorbens) de terugvinding van de verbindingen gecontroleerd te worden.

Indien in het eindextract een neerslag van zwavelkristallen of in het chromatogram een storende invloed van zwavel wordt waargenomen dan wordt zwavel verwijderd met behulp van koperpoeder ofwel met het TBA reagens.

Bij stalen die in sterke mate verontreinigd zijn met minerale koolwaterstoffen kan een verstoring van de chromatografie optreden. In dat geval kan het extract verder gezuiverd worden door DMSO/hexaan partitie: zie hiervoor de procedure CMA/3/A.

6.2.1 ZUIVERING OP ALUMINA

Bereid een adsorptiekolom door op de gefritteerde basis van een chromatografiekolom achtereenvolgens 2 g gedesactiveerde alumina en 1 cm Na₂SO₄ te brengen. Breng het ingedampte extract op de kolom en laat de vloeistof in de kolom dringen tot de vloeistofspiegel het oppervlak van de kolomvulling heeft bereikt. Spoel de extractiekolf enkele malen na met enkele ml hexaan en breng de hexaanfracties bovenaan de adsorptiekolom. Elueer met ca 12 ml hexaan en vang de volledige hexaanfractie op in een erlenmeyer.

Het extract wordt door voorzichtig afblazen met stikstof geconcentreerd tot enkele ml, waarna 1 ml nonaan als keeper wordt toegevoegd. Het geheel wordt verder ingedampt tot 1 ml. Aan het eindextract wordt 25 µl van de recoverystandaard (13C-PCB178) toegevoegd om een eindconcentratie van ongeveer 1 µg/ml te bekomen.

Opmerking: in geval van groot-volume injectie wordt het extract niet ingedampt en wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid van de recovery standaard toegevoegd (doorgaans wordt ongeveer 1 ng geïnjecteerd).

6.2.2 ZUIVERING OP EEN ZUUR/BASE SILICAKOLOM (PCB'S EN CHLOORBENZENEN)

Bereid een adsorptiekolom door op de gefritteerde basis van een chromatografiekolom achtereenvolgens 1 g base gemodificeerde silica, 5 g zuur gemodificeerde silica en 2 g Na₂SO₄ te brengen.

Breng het extract met een pipet over op de adsorptiekolom. Laat de vloeistof in de kolom dringen tot de vloeistofspiegel de bovenkant van de kolomvulling heeft bereikt. Spoel de extractiekolf enkele malen na met enkele ml hexaan en breng de hexaanfracties bovenaan de adsorptiekolom. Elueer met 60 ml hexaan en vang de volledige hexaanfractie op in een erlenmeyer.

Damp het extract in zoals beschreven onder 6.2.1.

6.2.3 ZUIVERING OP EEN ZUUR/BASE SILICAKOLOM MET HOGE CAPACITEIT (PCB IN SHREDDER)

Bereid een adsorptiekolom door op de gefritteerde basis van een chromatografiekolom achtereenvolgens 2 g base gemodificeerde silica, 10 g zuur gemodificeerde silica en 2 g Na₂SO₄ te brengen.

Breng het shredderextract met een pipet over op de adsorptiekolom. Laat de vloeistof in de kolom dringen tot de vloeistofspiegel de bovenkant van de kolomvulling heeft bereikt. Spoel na met enkele ml hexaan en breng de hexaanfracties bovenaan de adsorptiekolom. Elueer met 60 ml hexaan en vang de volledige hexaanfractie op in een erlenmeyer.

Damp het extract in zoals beschreven onder 6.2.1.

6.2.4 VERWIJDERING VAN ZWAVEL MET KOPER

Het koperpoeder wordt voor gebruik geactiveerd door een behandeling met verdund salpeterzuur, gevolgd door overvloedig wassen met water en nadien aceton. De aceton wordt verwijderd door droogblazen met stikstof. Geactiveerd koperpoeder is 2 maanden houdbaar indien bewaard onder een apolair solvent. 2 g koperpoeder wordt toegevoegd aan 1 ml eindextract (ontdaan van eventuele kristallijne zwavel) en het geheel wordt gedurende 1 minuut geschud. Onmiddellijk hierna wordt met behulp van een wegwerppipet het extract van het koperpoeder gescheiden. Koper kan immers bij langdurig contact de degradatie van gechloreerde koolwaterstoffen bevorderen.

Damp het extract in zoals beschreven onder 6.2.1.

6.2.5 VERWIJDERING VAN ZWAVEL MET TBA REAGENS

Voeg aan het ingedamppte extract achtereenvolgens 1 ml isopropanol, 1 ml TBA reagens en een spatelpunt natriumsulfiet toe; sluit af en schud gedurende 1 min; voeg 5 ml water toe en schud gedurende 2 min; scheid de organische fase af en was de waterfase tweemaal na met 1 ml hexaan; voeg de hexaanfases samen en droog met Na₂SO₄.

Damp het extract in zoals beschreven onder 6.2.1.

6.3 ANALYSE

6.3.1 ANALYSETECHNIEK

Van de preparaten en van de standaard-werkoplossing voor GC-MS kalibratie wordt standaard 1 µl splitless of on-column in de gaschromatograaf geïnjecteerd. On column injectie verdient de voorkeur, aangezien endrin en p,p'-DDT ontbinden in een vervuilde liner van een split/splitless injector. Voor deze laatste bedraagt de maximum temperatuur 210°C. Alternatief kan groot-volume injectie met een PTV injector of een on-column injector met solvent vapour exit toegepast worden.

De chromatografische scheiding van de componenten wordt normaal 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 met behulp van het referentiegas PFTBA. Alternatief wordt een automatische tuning uitgevoerd (afhankelijk van de gebruikte software). De opname van het chromatogram gebeurt, afhankelijk van de gewenste gevoeligheid, in SIM of in SCAN modus. De typische GC-MS werkvoorwaarden voor de analyse zijn weergegeven in tabel 1 in bijlage.

Uit het totale geregistreerde signaal worden specifieke ionenchromatogrammen van de te analyseren chloorkoolwaterstoffen, de isotoop-gemerkte interne standaarden en de 'recovery'-standaard geëxtraheerd. Voor elke verbinding worden 3 ionen gekozen. Typische ionenchromatogrammen zijn voor de kalibratie-oplossing weergegeven in figuur 1 in bijlage.

6.3.2 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende chloorkoolwaterstoffen gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij wordt elke verbinding gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde isotoop-gemerkte verbinding die bij het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd. Voor de keuze van de inwendige standaarden zie tabel 1.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

- aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met minstens één kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten minstens één kalibratie-oplossing geïnjecteerd. De RRFen voor elke te bepalen component worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

$$RRF_i = \frac{A_i \times C_{IS}}{A_{IS} \times C_i}$$

met

RRFi	=	relatieve responsfactor van natieve component i
Ai	=	piekoppervlakte van natieve component i bij injectie van de kalibratieoplossing
Ci	=	concentratie (in ng/μl) van de natieve component i in de kalibratieoplossing
CIS	=	concentratie (in ng/μl) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing
AIS	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratieoplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd.

- aan de hand van 'bracketing'. De kalibratiereeks wordt geïnjecteerd minstens bij het begin en bij het einde van de meetreeks. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.
- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.
- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.

Opmerking:

Voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard bepaald wordt t.o.v. de overeenkomstige 'recovery'-standaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \times C_{RS}}{A_{RS} \times C_{is}}$$

met		
RRF _i	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
A _i	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing
C _i	=	concentratie (in ng/μl) van de interne standaard in de kalibratieoplossing
CRS	=	concentratie (in ng/μl) van de recoverystandaard in de kalibratieoplossing
ARS	=	piekoppervlakte van de recoverystandaard bij injectie van de kalibratieoplossing

6.3.3 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van natieve PCB's, OCP's en chloorbenzenen in de monsters wordt bevestigd op basis van de criteria voor retentietijden en ionenratio's vermeld in CMA/6/D.

De identificatie van interne standaarden is eveneens gebaseerd op de criteria vermeld in CMA/6/D. In tabel 1 zijn bij wijze van voorbeeld enkele karakteristieke m/z van de natieve en gemerkte chloorkoolwaterstoffen weergegeven, en staat voor elke natieve verbinding de overeenkomstige interne standaard vermeld.

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

Verbinding	m/z(1)	m/z(2)	m/z (3)	overeenkomstige IS
hexachloorethaan	199	201	166	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
hexachloorbutadieen	223	225	227	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3-trichloorbenzeen	180	182	184	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4-trichloorbenzeen	180	182	184	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,3,5-trichloorbenzeen	180	182	184	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen	214	216	218	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	214	216	218	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	214	216	218	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
pentachloorbenzeen	250	252	248	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
hexachloorbenzeen	284	286	282	13C-hexachloorbenzeen
1-chloornaftaleen	162	164	127	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
2-chloornaftaleen	162	164	127	13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
α-HCH	181	183	219	13C-PCB 28
γ-HCH (lindaan)	181	183	219	13C-PCB 28
β-HCH	181	183	219	13C-PCB 28
δ-HCH	181	183	219	13C-PCB 28
heptachloor	272	274		13C-PCB 28
aldrin	263	265		13C-PCB 52
isodrin	193	195		13C-PCB 52
heptachloorepoxide	353	355		13C-PCB 52
α-endosulfan	239	241		13C-PCB 52
transchloordaan	373	375		13C-PCB 52

Verbinding	m/z(1)	m/z(2)	m/z (3)	overeenkomstige IS
dieldrin	263	265		13C-PCB 101
endrin	263	265		13C-PCB 52
DDE	246	248	318	13C-PCB 52
DDD	235	237	165	13C-PCB 101
DDT	235	237	165	13C-PCB 101
PCB 28	256	258	260	13C-PCB 28
PCB 52	290	292	294	13C-PCB 52
PCB 101	326	328	324	13C-PCB 101
PCB 118	326	328	324	13C-PCB 118
PCB 153	360	362	358	13C-PCB 153
PCB 138	360	362	358	13C-PCB 138
PCB 180	394	396	398	13C-PCB 180
inwendige standaarden				
13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	224	226		
13C-hexachloorbenzeen	290	292		
13C-p,p'DDT	247	249		
13C-PCB 28	268	270		
13C-PCB 52	302	304		
13C-PCB 101	338	340		
13C-PCB 118	338	340		
13C-PCB 153	372	374		
13C-PCB 138	372	374		
13C-PCB 180	406	408		
recovery standaard				
13C-PCB 178	406	408		

Tabel 1 : Specifieke ionen voor de chloorkoolwaterstoffen en isotoopverhouding

1,2,3,5-tetrachloorbenzeen en 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen coëluëren op een apolaire kolom en kunnen ook massaspectrometrisch niet onderscheiden worden. Zij worden dan ook niet individueel maar als som van beide isomeren gerapporteerd.

Voor C13-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen worden massa's gekozen die niet overeenstemmen met de meest intense massa's van de isotoopcluster. Om de bijdrage van ionen behorende bij de chloorisotoopcluster van de overeenkomstige natieve chloorbenzeen bij de ionen van de C13-gemerkte verbinding te voorkomen, worden voor de gemerkte verbinding de massa's behorende bij het M+4 en M+6 ion genomen.

Bij de bepaling van PCB's worden de beste resultaten bekomen indien met isotoop dilutie gewerkt wordt (elke natieve PCB congeneer wordt gekwantificeerd t.o.v. de overeenkomstige isotoop gemerkte verbinding). De kwantificatie kan echter ook gebeuren t.o.v. een geringer aantal C13-PCB congenen.

Voor de bepaling van de OCP in grondwater mogen andere interne standaarden gebruikt worden dan de ¹³C-PCB's. De kwantificering van de OCP mag gebeuren tov isotoop gemerkt DDE en isotoop gemerkt DDT (zie WAC/IV/A/015).

De m/z-waarden gebruikt voor kwantificatie zijn in de bovenstaande tabel in vet weergegeven.

6.3.4 KWANTIFICATIE

Voor de monsterextracten worden op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen de ionenchromatogrammen geregistreerd. Van de geïdentificeerde chloorkoolwaterstoffen worden de piekoppervlakten behorende bij het meest intense ion berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend. De terugvindingen van de inwendige standaarden worden berekend aan de hand van hun relatieve responsfactor.

7 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

7.1 RESPONSLINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6.

Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreeerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een met nonaan verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de inwendige standaard nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

7.2 CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard. Het aantal platen N_{th} wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left(\frac{t_{Ri}}{w_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is t_{Ri} de waargenomen retentietijd voor de verbinding i en $w_{1/2}$ de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Alternatief kan men, indien voorhanden, gebruik maken van een kritisch paar waaraan een minimum scheidingspercentage kan toegekend worden: bv. voor een HT-5 kolom met specificaties vermeld in bijlage kan voor het kritisch paar PCB 28 en PCB 31 een scheidingspercentage van 50% geeist worden. Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

7.3 CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

Er blijken geen GC-kolommen beschikbaar te zijn waarmee alle kritische PCB-paren gescheiden zijn. Daarom dient ofwel het koppel PCB-28/PCB-31 gescheiden te zijn, ofwel het koppel PCB-138/PCB163.

De scheiding kan op 3 manieren gecontroleerd worden:

- (1) Aan de hand van de piekresolutie. De resolutie dient minsten 0.5 te bedragen. De resolutie wordt gedefinieerd als de verhouding van de afstand tussen de maxima van twee pieken enerzijds en hun gemiddelde piekbreedte aan de basis anderzijds.
- (2) Aan de hand van de piekhoogte en de valleihoogte : de verhouding tussen de valleihoogte enerzijds en de hoogte van de piek met de laagste respons dient kleiner te zijn dan ~~0,7~~ 0,5.
- (3) Alternatief kan gebruik gemaakt worden van de verhouding tussen enerzijds (piekhoogte laagste piek – valleihoogte) en anderzijds de piekhoogte van de laagste piek, deze verhouding dient groter te zijn dan 0,5.

8 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

9 RAPPORTERING

Voor stalen geanalyseerd onder erkenning wordt voor de rapportering (eenheden en maximale rapportagegrenzen) verwezen naar CMA/6/A.

10 REFERENTIES

- Interlaboratoriumvergelijking voor bodem- en grondwateranalyse, VITO rapport 1998/DIA/R/40-1
- M&T-BCR Meeting on chlorobenzenes and chlorophenols in industrial soil on 22/23.05.95
- NEN 5734, Bodem – Gaschromatografische bepaling van de gehalten aan organochloorbestrijdingsmiddelen, chloorbenzenen en polychloorbifenylen, 1999.
- ISO 6468, Water Quality, Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes.

TYPISCHE GCMS-WERKVOORWAARDEN VOOR DE BEPALING VAN MATIG VLUCHTIGE CHLOORKOOLWATERSTOFFEN

Kolomspecificaties : HT-5, 25 m x 0.22 mm x 0.1 µm

Draaggas en druk : Helium, 70 kPa

Injectie :

Modus : on column

Injectievolume : 1 µl, nonaan eindextrakt

GC-oven programmatie :

155°C :	1 min
155°C -> 260°C :	5°C/min
260°C -> 320°C :	20°C/min
320°C:	5 min
totale duur :	30 min

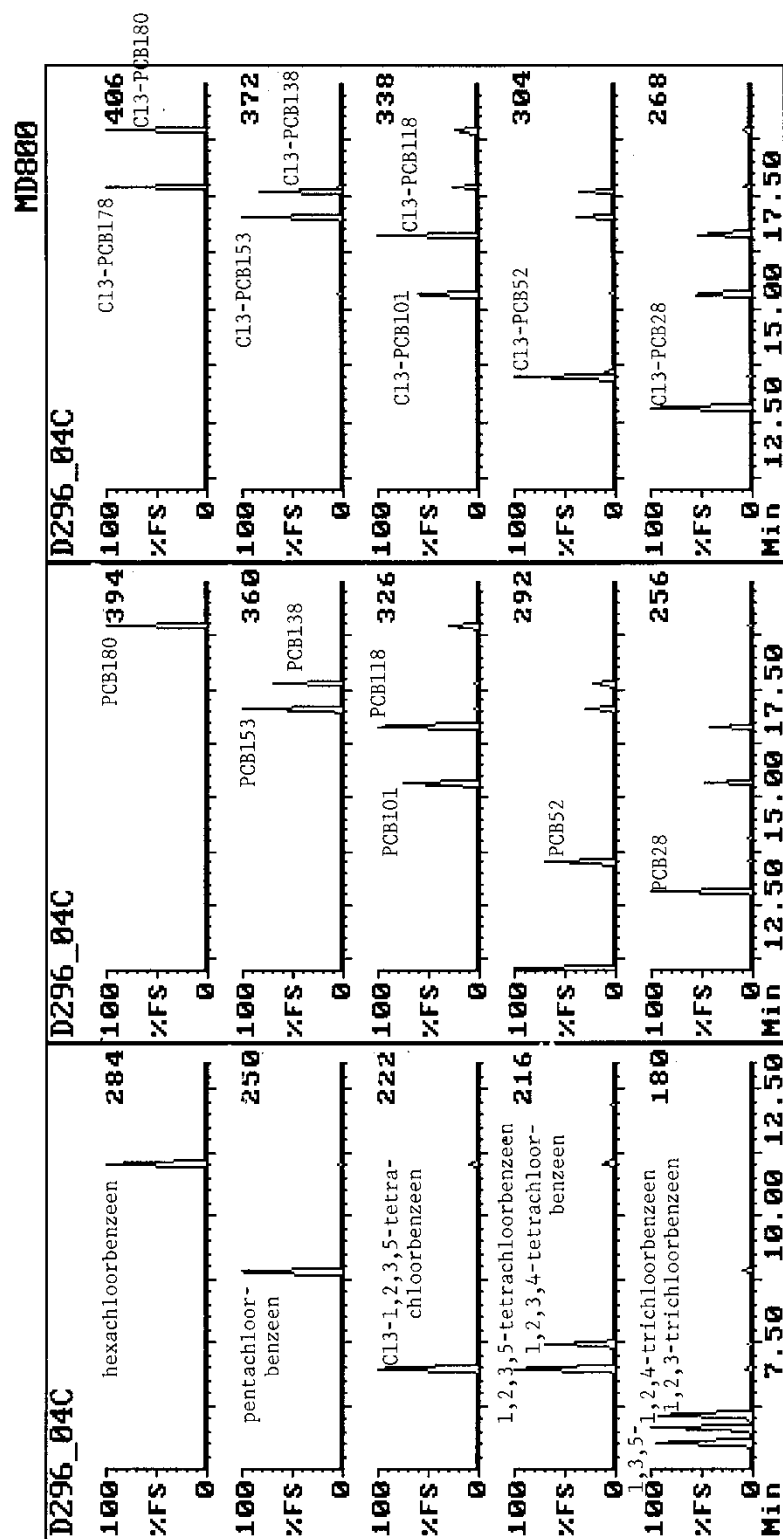
MS-instellingen :

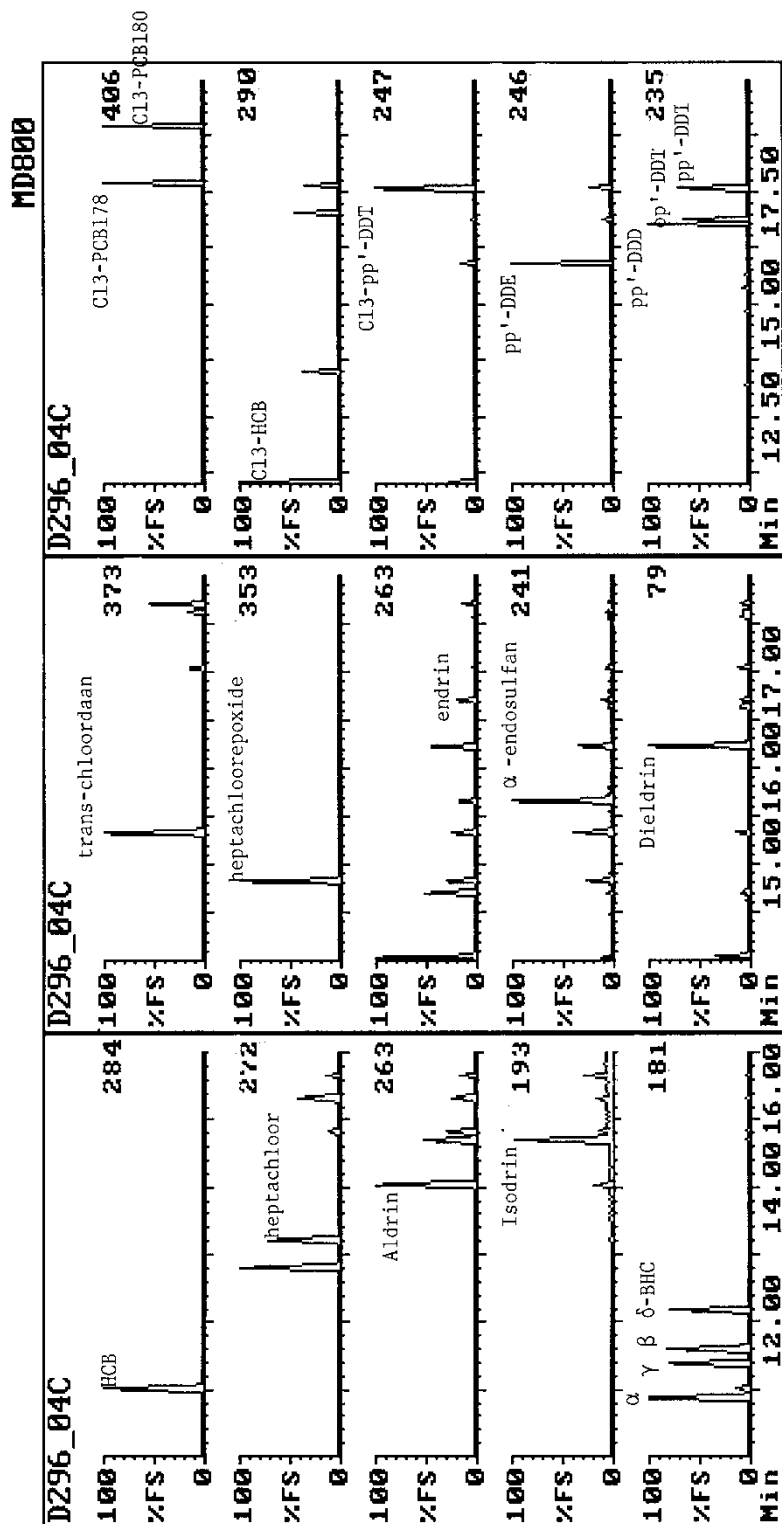
Interfacetemperatuur : 275°C

Brontemperatuur : 250°C

Ionen : zie tekst

Figuur 1 : ionchromatogrammen voor een kalibratiestandaard van matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen





Fenol en fenolische koolwaterstoffen

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
2.1	<i>Extractie</i>	3
2.2	<i>Derivatisering</i>	4
2.3	<i>Zuivering</i>	4
	<i>Staalopwerking Methode B (enkel voor waterstalen)</i>	4
2.3.1	<i>Extractie</i>	4
2.3.2	<i>Derivatisering</i>	4
2.3.3	<i>Zuivering</i>	4
2.4	<i>Analyse</i>	4
3	Apparatuur en materiaal	5
4	Reagentia en oplossingen	5
5	Monsterbewaring en -voorbehandeling	6
6	Analyseprocedure	7
6.1.3	<i>Derivatisering na extractie</i>	10
6.2	<i>METHODE B</i>	11
6.2.2	<i>Derivatisering</i>	11
6.3	<i>GC-MS analyse</i>	11
7	Kwaliteitsparameters	14
7.1	<i>Responslineariteit</i>	14
7.2	<i>Gaschromatografische scheiding</i>	14
8	Rapportage	14
9	Prestatiekenmerken	14
10	Referenties	15
	BIJLAGE A Specifieke ionen voor de fenylacetaat testers	16
	BIJLAGE B Typische GC/MS werkvoorwaarden voor de bepaling van fenolen	18
	BIJLAGE C Ionenchromatogrammen van het kalibratie-extract	19
	BIJLAGE C (vervolg)	20
	BIJLAGE C (vervolg)	21

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/K van november 2018.

In deze procedure wordt een methode beschreven voor de extractie, derivatisering, zuivering en analyse van fenolen in bodem, afvalstoffen, sediment en water.

De lijst van verbindingen is hieronder weergegeven:

Fenol	2-Chloorfenol
2-Methylfenol (o-Cresol)	3-Chloorfenol
3-Methylfenol (m-Cresol)	4-Chloorfenol
4-Methylfenol (p-Cresol)	2,6-Dichloorfenol
2,3-Dimethylfenol	2,5-Dichloorfenol
2,4-Dimethylfenol	2,4-Dichloorfenol
2,5-Dimethylfenol	3,5-Dichloorfenol
2,6-Dimethylfenol	2,3-Dichloorfenol
3,4-Dimethylfenol	3,4-Dichloorfenol
3,5-Dimethylfenol	2,4,6-Trichloorfenol
2-Ethylfenol	2,3,6-Trichloorfenol
3-Ethylfenol	2,3,5-Trichloorfenol
4-Ethylfenol	2,4,5-Trichloorfenol
4-Chloor-3-methylfenol	2,3,4-Trichloorfenol
2-Isopropylfenol	3,4,5-Trichloorfenol
2,3,5-Trimethylfenol	2,3,5,6-Tetrachloorfenol
	2,3,4,6-Tetrachloorfenol
	2,3,4,5-Tetrachloorfenol
	Pentachloorfenol

De hier beschreven methode is gevalideerd voor de bovenstaande verbindingen. Het toepassingsgebied is mogelijk uit te breiden tot andere fenolverbindingen zoals nitrofenolen.

2 PRINCIPE

De fenolen worden bepaald met GC-MS. Voor waterstalen kan de staalopwerking op 2 manieren uitgevoerd worden. Methode A is gebaseerd op vloeistof/vloeistof-extractie. Methode B is een SPE-extractie gevolgd door een dubbele derivatisering.

2.1 STAALOPWERKING METHODE A

2.1.1 EXTRACTIE

Bodem-, sediment- en vaste afvalmonsters worden na dopering met interne standaard ultrasoon geëxtraheerd met methanol. Watermonsters worden direct gede-derivatiseerd, behalve sterk verontreinigde stalen : deze worden eerst geëxtraheerd met dichloormethaan in zuur midden en daarna teruggeëxtraheerd in waterig milieu met base.

2.1.2 DERIVATISERING

De basisch gemaakte waterstalen of de waterige basische extracten van vaste stalen en van verontreinigde waterstalen worden gederivatiseerd met azijnzuuranhydride, na toevoeging van K_2CO_3 als katalysator. De gevormde fenylacetaatesters worden met hexaan geëxtraheerd.

2.1.3 ZUIVERING

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

2.2 STAALOPWERKING METHODE B (ENKEL VOOR WATERSTALEN)

2.2.1 EXTRACTIE

Watermonsters worden aangezuurd en na toevoeging van inwendige standaard geëxtraheerd dmv vaste fase extractie (SPE). De fenolen worden geëluëerd met aceton.

2.2.2 DERIVATISERING

Het acetonextract wordt gederivatiseerd met azijnzuuranhydride in 2 stappen (bij verschillende pH), na toevoeging van K_2CO_3 als katalysator. De gevormde fenylacetaatesters worden met hexaan geëxtraheerd.

2.2.3 ZUIVERING

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

2.3 ANALYSE

Aan de ingedampde extracten wordt een recovery standaard toegevoegd. De extracten worden 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 retentietijden in de ionenchromatogrammen en door vergelijking van de relatieve intensiteiten van de m/z signalen van de isotoopclusters. De kwantificering gebeurt door integratie van de piekoppervlakken behorend bij de chromatogrammen van de meest intense ionen. Er wordt gebruik gemaakt van de inwendige standaard methode, waarbij gekende hoeveelheden van koolstof-13 of deuterium gemerkte componenten als interne standaard voor de extractie aan het staal worden toegevoegd. De meting kan ook met GC-MS/MS gebeuren.

Gezien het sterk uiteenlopend extractierendement van de alkylfenolen en de beperkte keuze aan gemerkte alkylfenolen moet de kalibratiestandaard de volledige analyse doorlopen. Bij de analyse van vaste matrices en van verontreinigde waterstalen die eerst aan extractie onderworpen worden (methode A), kan het recuperatierendement van de interne standaarden berekend worden ten opzichte van een zogenaamde controlestandaard. Dit is een standaard die bekomen wordt door een mengsel van de gebruikte interne standaarden te derivatiseren zonder voorafgaandelijke extractie. Minstens vier isotoop-gemerkte fenolen worden als interne standaard gebruikt waarbij de volgende steeds aanwezig zijn : $^{13}C_6$ - of D_5 - of D_6 -fenol, D_3 -2,4-dimethylfenol, $^{13}C_6$ -pentachloorfenol en een andere gemerkte gechloreerde fenol.

Bijkomend kan gebruik gemaakt worden van o.a. $^{13}\text{C}_6$ -4-chloorfenol, D_5 -2-chloorfenol, $^{13}\text{C}_6$ -2,4-dichloorfenol, $^{13}\text{C}_6$ -2,4,5-trichloorfenol, $^{13}\text{C}_6$ -2,4,6-trichloorfenol, $^{13}\text{C}_6$ -2,3,4,5-tetrachloorfenol, D_8 -o-cresol.

Als recovery standaard komt elke apolaire verbinding in aanmerking die niet in de stalen aanwezig is en vergelijkbare retentietijd heeft als de fenolderivaten. Voorbeelden zijn :

$^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-dichloorbifenyyl (= $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB-15), D10-bifenyyl en $^{13}\text{C}_6$ -dichloorbenzeen.

Het gebruik van verbindingen zoals D4-dichloorfenol (als interne standaard) of D4-dichloorbenzeen (als recovery standaard) moet vermeden worden wegens interferentie op de ionenclusters door eventueel aanwezige natieve componenten.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 mortier en stamper (porcelein)
- 3.4 ultrasoonbad
- 3.5 scheitrechters (100-250-500-1000 ml)
- 3.6 injectiespuiten van 50 μl voor het doperen met interne standaard en 'recovery' standaard
- 3.7 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.8 gegradueerde puntbuizen
- 3.9 pipetten van 1 en 5 ml (Eppendorf)
- 3.10 maatcilinder (50 ml)
- 3.11 trechters
- 3.12 GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadrupool-type en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur
- 3.13 fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase, bv. DB-XLB, 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm
- 3.14 injectiespuit van 10 μl
- 3.15 glazen monsterflesjes (penicillineflesjes) van 2 ml
- 3.16 glazen monsterflesjes van 20 ml
- 3.17 opstelling voor elutie van SPE-patronen
- 3.18 SPE-patronen : ENVI-Chrom P (6 ml, 250 mg) of gelijkwaardig

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 dichloormethaan: voor residu-analyse
- 4.2 n-hexaan: voor residu-analyse
- 4.3 methanol: pro analyse
- 4.4 iso-octaan: pro analyse
- 4.5 iso-propanol: pro analyse
- 4.6 azijnzuuranhydride: pro analyse
- 4.7 natriumhydroxide (NaOH): pro analyse 1N en 10N
- 4.8 zwavelzuur (H_2SO_4): pro analyse 1N en 10N
- 4.9 zoutzuur : pro analyse 6N
- 4.10 kaliumcarbonaat (K_2CO_3): pro analyse, poeder
- 4.11 natriumsulfaat (Na_2SO_4): pro analyse, poeder, watervrij. Na_2SO_4 wordt in de droogoven bewaard bij 130°C
- 4.12 blanco water: water dat geen fenolische of andere interfererende componenten bevat

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.

4.13 natieve fenolen:

- van elke fenolverbinding wordt vanuit zuiver standaardmateriaal een afzonderlijke hoofdstandaard van bv. 1000 µg/g bereid in iso-octaan

4.14 deuterium en koolstof-13 gemerkte fenolen:

- er wordt een afzonderlijke hoofdstandaard bereid van bv. 200 µg/g in iso-octaan, uitgaande van zuiver standaardmateriaal of van oplossingen die verkrijgbaar zijn in de handel

4.15 doperingsoplossing interne standaarden:

- uit de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van deuterium en koolstof-13 gemerkte fenolen wordt een verdunning gemaakt in iso-octaan die elke component bevat in een concentratie van bv. 25 µg/g

4.16 doperingsoplossing kalibratiestandaard:

- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van natieve fenolen wordt een verdunning gemaakt in iso-octaan die elke verbinding bevat in een concentratie van bv. 25 µg/g

4.17 recovery-standaard:

- ¹³C₁₂-4,4'-dichloorbifenyyl is in de handel te verkrijgen als in oplossing. Deze wordt verdund tot bv. 20 µg/g in iso-octaan

5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor de monsterverwerking en -bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

De monstervoorbehandeling is beschreven in CMA/5/B.

Grondwaterstalen (gewoonlijk bemonsterd in het kader van bodemonderzoek) worden bij aankomst in het labo opgeschud en men laat de stalen gedurende minstens 4 uur rusten zodat de deeltjes kunnen uitzakken. Aansluitend worden de stalen voorzichtig gedecanteerd. Niet meer dan de helft van de bovenstaande waterlaag wordt gedecanteerd om zo weinig mogelijk deeltjes in bewerking te nemen.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 METHODE A

6.1.1 Extractieprocedure

Waterstalen: directe derivatisering

Weinig verontreinigd water (drinkwater, proper grondwater) kan zonder voorafgaandelijk extractie gederiviseerd worden. Eerst worden de gemerkte interne standaarden toegevoegd en de pH wordt op 11-12 gebracht met NaOH 10N :

- leg de scheitrechter plat en breng enkele milliliters iso-propanol in de bol van de scheitrechter; voeg vervolgens met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de doeringsoplossing interne standaarden toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte fenol in het eindextract ca. 500 ng/g zal bedragen; voeg enkele ml blanco water toe
- weeg de monsterfles tot op 0,1 g nauwkeurig
- breng de volledige inhoud van de monsterfles over in de scheitrechter
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud
- breng het monster op pH 7-12 met H₂SO₄ 10N of NaOH 10N

Opmerking:

pH 7 bevordert de derivatisering van chloorfenolen, terwijl pH 11-12 de derivatisering van alkylfenolen bevordert. De pH-waarde mag gekozen worden in functie van de beoogde parameters

- behandel verder zoals beschreven in 6.1.2

Sterk verontreinigde waterstalen

Waterstalen die niet direct gederiviseerd kunnen worden omwille van matrixinterferenties worden eerst zuur geëxtraheerd met dichloormethaan, waarna de fenolen teruggeëxtraheerd worden met een NaOH-oplossing:

- leg de scheitrechter plat en breng enkele milliliters iso-propanol in de bol van de scheitrechter; voeg vervolgens met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de doeringsoplossing interne standaarden toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte fenol in het eindextract ca. 500 ng/g zal bedragen; voeg enkele ml blanco water toe
- weeg de monsterfles tot op 0,1 g nauwkeurig
- breng de volledige inhoud van de monsterfles over in de scheitrechter
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud
- zuur het water aan tot een pH tussen 1 en 2 met H₂SO₄ 10N
- spoel de monsterfles na met 40 ml dichloormethaan en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter
- schud het geheel krachtig gedurende ca. 2 min; laat de fasen ontmengen en vang de dichloormethaanfase op in een tweede scheitrechter
- extraheer de waterfase opnieuw met 30 ml dichloormethaan
- extraheer de fenolen terug uit de verzamelde dichloormethaanfasen met drie keer 20 ml NaOH 1N
- behandel de NaOH-oplossing verder zoals beschreven in 6.1.3

Opmerking

Alternatief kunnen sterk verontreinigde waterstalen vooraf gewassen worden met dichloormethaan :

- leg de scheitrechter plat en breng enkele milliliters iso-propanol in de bol van de scheitrechter; voeg vervolgens met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de doeringsoplossing interne standaarden toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte fenol in het eindextract ca. 500 ng/g zal bedragen; voeg enkele ml blanco water toe
- weeg de monsterfles tot op 0,1 g nauwkeurig
- breng de volledige inhoud van de monsterfles over in de scheitrechter
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud
- breng het monster op een pH tussen 12 en 13 met NaOH 10N
- spoel de monsterfles na met 40 ml dichloormethaan en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter
- schud het geheel krachtig gedurende ca. 2 min; laat de fasen ontmengen en vang de waterfase op in een tweede scheitrechter
- breng de waterfase op pH 7-12 met H₂SO₄ 10N en behandel verder zoals beschreven in 6.1.2

Opmerking:

pH 7 bevordert de derivatisering van chloorfenolen, terwijl pH 11-12 de derivatisering van alkylfenolen bevordert. De pH-waarde mag gekozen worden in functie van de beoogde parameters

Bodem en vast afval

Het monster wordt eerst gehomogeniseerd door omroeren en/of langdurig schudden.

- weeg 1 tot 5 gram bodem af in een vial van 20 ml en voeg een gekende hoeveelheid interne standaardoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte fenol in het eindextract ca. 500 ng/g zal bedragen (indien hoge concentraties fenolen verwacht worden kan minder staal ingewogen worden)
- voeg 10 ml methanol toe en soniceer de vial gedurende 1 uur; schud de oplossing af en toe op
- laat bezinken en breng de bovenstaande methanolfase over in een scheitrechter die 60 ml NaOH (1N) bevat
- was de NaOH-oplossing met 20 ml dichloormethaan
- behandel de NaOH-oplossing verder zoals beschreven in 6.1.3

Kalibratiestandaard voor waterstalen (directe derivatisering)

- leg de scheitrechter plat en breng enkele ml iso-propanol in de bol van de scheitrechter; voeg met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de doeringsoplossing interne standaarden toe aan de iso-propanol, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte fenol in het eindextract ca. 500 ng/g zal bedragen
- voeg daarna met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de doeringsoplossing kalibratiestandaard toe aan de iso-propanol, zodanig dat de concentratie van elke natieve fenol in het eindextract ca. 1000 ng/g zal bedragen
- voeg 500 ml blanco water toe
- breng de waterfase op pH 7-12 met H₂SO₄ 10N of NaOH 10N

Opmerking:

pH 7 bevordert de derivatisering van chloorfenolen, terwijl pH 11-12 de derivatisering van alkylfenolen bevordert. De pH-waarde mag gekozen worden in functie van de beoogde parameters

- behandel verder zoals beschreven in 6.1.2

Kalibratiestandaard voor waterstalen (derivatisering na extractie)

- leg de scheitrechter plat en breng enkele ml iso-propanol in de bol van de scheitrechter; voeg met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de doeringsoplossing interne standaarden toe aan de iso-propanol, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte fenol in het eindextract ca. 500 ng/g zal bedragen
- voeg daarna met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de doeringsoplossing kalibratiestandaard toe aan de iso-propanol, zodanig dat de concentratie van elke natieve fenol in het eindextract ca. 1000 ng/g zal bedragen
- zuur het water aan tot een pH tussen 1 en 2 met H_2SO_4 10N
- spoel de monsterfles na met 40 ml dichloormethaan en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter
- schud het geheel krachtig gedurende ca 2 min; laat de fasen ontmengen en vang de dichloormethaanfase op in een tweede scheitrechter
- extraheer de waterfase opnieuw met 30 ml dichloormethaan
- extraheer de fenolen terug uit de verzamelde dichloormethaanfasen met drie keer 20 ml NaOH 1N
- behandel de resulterende NaOH-oplossing zoals beschreven in 6.1.3

Opmerking

Indien de alternatieve procedure voor sterk verontreinigde waterstalen toegepast werd (wassing met dichloormethaan), wordt de kalibratiestandaard aangemaakt als volgt :

- leg de scheitrechter plat en breng enkele milliliters iso-propanol in de bol van de scheitrechter; voeg vervolgens met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de doeringsoplossing interne standaarden toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte fenol in het eindextract ca. 500 ng/g zal bedragen; voeg enkele ml blanco water toe
- voeg daarna met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de doeringsoplossing kalibratiestandaard toe aan de iso-propanol, zodanig dat de concentratie van elke natieve fenol in het eindextract ca. 1000 ng/g zal bedragen
- breng het monster op een pH tussen 12 en 13 met NaOH 10N
- breng 40 ml dichloormethaan over naar de scheitrechter
- schud het geheel krachtig gedurende ca. 2 min; laat de fasen ontmengen en vang de waterfase op in een tweede scheitrechter
- breng de waterfase op pH 7-12 met H_2SO_4 10N of NaOH 10N en behandel verder zoals beschreven in 6.1.2

Opmerking:

pH 7 bevordert de derivatisering van chloorfenolen, terwijl pH 11-12 de derivatisering van alkylfenolen bevordert. De pH-waarde mag gekozen worden in functie van de beoogde parameters

Kalibratiestandaard voor vaste stalen

- breng 10 ml methanol in een vial van 20 ml
- voeg met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de natieve fenolen en interne standaarden toe, zodanig dat de concentratie van elke fenol in het eindextract ca. 500 ng/g zal bedragen
- soniceer de vial gedurende 1 uur; schud de oplossing af en toe op
- breng de methanolfase over in een scheitrechter die 60 ml NaOH (1N) bevat
- was de NaOH-oplossing met 20 ml dichloormethaan
- behandel de NaOH-oplossing verder zoals beschreven in 6.1.3

Controlestandaard

- de controlestandaard laat toe de terugvinding van de interne standaarden te bepalen voor waterstalen (in geval van derivatisering na extractie) en voor vaste stalen
- leg de scheitrechter plat en breng enkele ml iso-propanol in de bol van de scheitrechter; voeg met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de doeringsoplossing interne standaarden toe aan de iso-propanol, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte fenol in het eindextract ca. 500 ng/g zal bedragen
- voeg 60 ml NaOH 1N toe
- behandel verder zoals beschreven onder 6.1.3

6.1.2 Directe derivatisering

- voeg aan het monster 2,5 g K_2CO_3 toe (0,5g/100 ml)
- derivatiseer de fenolen door aan de waterfase 1 ml azijnzuuranhydride toe te voegen
- schud krachtig gedurende 4 min en laat 10 min rusten
- extraheer de fenolderivaten met 50 ml hexaan; schud krachtig gedurende 4 min
- laat de waterfase af en was de hexaanfase met enkele ml blanco water
- laat de hexaanfase af over een filter gevuld met Na_2SO_4 in een geïnduceerde puntbuis
- damp in onder een stikstofstroom tot 1 ml
- voeg met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de werkoplossing recovery-standaard toe, zodanig dat de concentratie in het eindextract ongeveer 500 ng/g zal bedragen

6.1.3 DERIVATISERING NA EXTRACTIE

- breng de NaOH-oplossing op pH 7 - 12 met H_2SO_4

Opmerking:

pH 7 bevordert de derivatisering van chloorfenolen, terwijl pH 11-12 de derivatisering van alkylfenolen bevordert. De pH-waarde mag gekozen worden in functie van de beoogde parameters

- voeg 60 ml K_2CO_3 (0,1M) oplossing toe toe
- derivatiseer de fenolen door aan de waterfase 1 ml azijnzuuranhydride toe te voegen
- schud krachtig gedurende 4 min en laat 10 min rusten
- extraheer de fenolderivaten met 5 ml hexaan; schud krachtig gedurende 4 min
- laat de waterfase af en was de hexaanfase met enkele ml blanco water
- laat de hexaanfase af over een filter gevuld met Na_2SO_4 in een geïnduceerde puntbuis
- damp in onder een stikstofstroom tot 1 ml

- voeg met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de werkoplossing recovery-standaard toe, zodanig dat de concentratie in het eindextract ongeveer 500 ng/g zal bedragen.

6.2 METHODE B

6.2.1 Extractieprocedure

- homogeniseer het staal en neem een deelstaal van 250 ml
- breng het deelstaal op pH 3.5 met HCl 6N
- conditioneer het SPE-patroon met 2 keer 10 ml aceton
- conditioneer het SPE-patroon met 10 ml water op pH 3.5 (met HCl 6N)
- breng het deelstaal op het SPE-patroon (5 tot 10 ml per minuut)
- spoel het patroon met 10 ml water op pH 3.5 (met HCl 6N)
- droog de cartridges dmv centrifugeren (bv. 15 min aan 3000 rpm)
- breng 2 ml aceton op het patroon en laat 10 min inwerken
- elueer verder met nog 2 keer 2 ml aceton

6.2.2 DERIVATISERING

- voeg aan het acetoneextract (6 ml) 1 ml K_2CO_3 10% toe
- damp in onder stikstofstroom tot 1 ml
- derivatiseer door toevoeging van 100 μ l azijnzuuranhydride, schud krachtig en laat 10 min rusten
- voeg 1 ml K_2CO_3 40% toe
- derivatiseer opnieuw door toevoeging van 100 μ l azijnzuuranhydride, schud krachtig en laat 10 min rusten
- voeg 0.5 ml hexaan toe en extraheer de fenolderivaten door 30 sec te schudden
- zonder de hexaanfase af en was met 1 ml NaCl 20%
- zonder de hexaanfase af, droog over een weinig natriumsulfaat en voeg de recoverystandaard toe

6.3 GC-MS ANALYSE

Meting

De staalectracts, de extracten van de kalibratiestandaarden en het extract van de controlestandaard worden geanalyseerd met GC-MS. Daarbij wordt 1 μ l 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 normaal 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. **Alternatief wordt een automatische tuning uitgevoerd (afhankelijk van de gebruikte software).** De opname van het chromatogram gebeurt in SIM met selectie en registratie van de karakteristieke ionen (bijlage A). De typische GC-MS werkvoorwaarden voor de analyse zijn weergegeven in bijlage B.

Uit het totale geregistreerde signaal worden specifieke ionenchromatogrammen van de te analyseren fenolen, de isotoop-gemerkte interne standaarden en de 'recovery'-standaard geëxtraheerd. Voor elke verbinding worden 3 ionen gekozen behorende bij de isotoop cluster van het moleculaire ion of een meer intens fragmention. Typische ionenchromatogrammen voor de kalibratieoplossing zijn weergegeven in bijlage C.

Kalibratie

De kwantitatieve bepaling van de verschillende fenolen gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij wordt elke verbinding gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde isotoop-gemerkte verbinding die bij het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd. Voor de keuze van de inwendige standaarden zie bijlage A.

De kalibratie kan op verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

- aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met minstens één kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. De RRFen voor elke te bepalen component worden bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

$$RRF_i = \frac{A_i \times C_{IS}}{A_{IS} \times C_i}$$

met

RRF_i	=	relatieve responsfactor van natieve component i
A_i	=	piekoppervlakte van natieve component i bij injectie van de kalibratieoplossing
C_i	=	concentratie (in ng/ μ l) van de natieve component i in de kalibratie oplossing
C_{IS}	=	concentratie (in ng/ μ l) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing
A_{IS}	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratieoplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd.

- aan de hand van 'bracketing'. Daarbij wordt de kalibratiereeks geïnjecteerd minstens bij het begin en bij het einde van de meetreeksen. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.
- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.

- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.

Opmerking:

Voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard bepaald wordt t.o.v. de overeenkomstige 'recovery'-standaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \times C_{RS}}{A_{RS} \times C_{is}}$$

met

RRF_{is}	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
A_{is}	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing
C_{is}	=	concentratie (in ng/ μ l) van de interne standaard in de kalibratieoplossing
C_{RS}	=	concentratie (in ng/ μ l) van de recoverystandaard in de kalibratieoplossing
A_{RS}	=	piekoppervlakte van de recoverystandaard bij injectie van de kalibratieoplossing

Opmerking :

In geval van derivatisering na extractie (Methode A) worden de RRFen van de interne standaarden niet berekend ahv de kalibratiestandaard maar ahv de controlestandaard die geïnjecteerd wordt aan het begin van de meetreeks.

Identificatie

Identificatie van de natieve fenolen en de interne standaarden is gebaseerd op de retentietijden en op de ionenratio's; deze moeten voldoen aan de criteria vermeld in CMA/6/D.

In bijlage A zijn de karakteristieke m/z van de natieve en gemerkte fenolen weergegeven, en staat voor elke natieve verbinding de overeenkomstige interne standaard vermeld.

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

Kwantificering

Voor de monsterextracten worden de ionenchromatogrammen geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Van de geïdentificeerde fenolen worden de piekoppervlakten behorende bij het meest intense ion berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

De terugvindingen van de inwendige standaarden worden berekend aan de hand van hun relatieve responsfactor.

7 KWALITEITSPARAMETERS

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

7.1 RESPONSILINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA deel 6.

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

7.2 GASCHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van de scheiding van een kritisch paar, bijvoorbeeld 2,3,5,6-tetrachloorfenylacetaat en 2,3,4,6-tetrachloorfenylacetaat in het chromatogram van het kalibratie-extract. De scheiding dient volledig te zijn tot aan de basislijn. Alternatief kan de kolomkwaliteit geverifieerd worden aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard. Het aantal platen N_{th} wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left(\frac{t_{Ri}}{w_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is t_{Ri} de waargenomen retentietijd voor de verbinding i en $w_{1/2}$ de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

8 RAPPORTAGE

Voor stalen geanalyseerd onder erkenning wordt voor de rapportering (eenheden en maximale rapportagegrenzen) verwezen naar CMA/6/A.

9 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

10 REFERENTIES

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

BIJLAGE A

SPECIFIEKE IONEN VOOR DE FENYLACETAATTESTERS

Komponent	m/z(1)	m/z(2)	m/z(3)	Overeenkomstige IS	m/z(1)	m/z(2)
fenol	94	66		¹³ C ₆ -fenol	100	70
2-methylfenol	107	108		D ₈ -2-methylfenol	113	115
3-methylfenol	107	108		"	"	"
4-methylfenol	107	108		"	"	"
2,3-dimethylfenol	107	108		D ₃ -2,4-dimethylfenol	109	110
2,4-dimethylfenol	107	108		"	"	"
2,5-dimethylfenol	107	108		"	"	"
2,6-dimethylfenol	107	108		"	"	"
3,4-dimethylfenol	107	108		"	"	"
3,5-dimethylfenol	107	108		"	"	"
2-ethylfenol	107	108		"	"	"
3-ethylfenol	107	108		"	"	"
4-ethylfenol	107	108		"	"	"
4-chloor-3-methylfenol	142	144	107	"	"	"
2-isopropylfenol	121	136		"	"	"
2,3,5-trimethylfenol	121	136		"	"	"
2-chloorfenol	128	130	64	¹³ C-4-chloorfenol	134	136
3-chloorfenol	128	130	64	"	"	"
4-chloorfenol	128	130	64	"	"	"
2,6-dichloorfenol	162	164	98	¹³ C-2,4-dichloorfenol	168	170
2,5-dichloorfenol	162	164	98	"	"	"
2,4-dichloorfenol	162	164	98	"	"	"
3,5-dichloorfenol	162	164	98	"	"	"
2,3-dichloorfenol	162	164	98	"	"	"
3,4-dichloorfenol	162	164	98	"	"	"
2,4,6-trichloorfenol	196	198	200	¹³ C-2,4,5-trichloorfenol	202	204
2,3,6-trichloorfenol	196	198	200	"	"	"
2,3,5-trichloorfenol	196	198	200	"	"	"
2,4,5-trichloorfenol	196	198	200	"	"	"
2,3,4-trichloorfenol	196	198	200	"	"	"
3,4,5-trichloorfenol	196	198	200	"	"	"
2,3,5,6-tetrachloorfenol	232	230	234	¹³ C-2,3,4,5-tetrachloorfenol	236	238
2,3,4,6-tetrachloorfenol	232	230	234	"	"	"
2,3,4,5-tetrachloorfenol	232	230	234	"	"	"
pentachloorfenol	266	268	264	¹³ C-pentachloorfenol	272	274
Recovery standaard	234	236				
bvb. ¹³ C-PCB 15						

Opmerkingen

- Voor $^{13}\text{C}_6$ -2,4,5-trichloorfenol, $^{13}\text{C}_6$ -2,3,4,5-tetrachloorfenol en $^{13}\text{C}_6$ -pentachloorfenol worden massa's gekozen die niet overeenstemmen met de meest intense massa's van de isotoopcluster. Om de bijdrage van ionen behorende bij de isotoopcluster van de overeenkomstige natieve fenol bij de ionen van de koolstof-13 gemerkte verbinding te voorkomen, worden voor de gemerkte verbinding de massa's behorende bij het M+2 ion genomen.
- De m/z-waarden gebruikt voor kwantificatie zijn in de bovenstaande tabel in vet weergegeven.

BIJLAGE B

TYPISCHE GC/MS WERKVOORWAARDEN VOOR DE BEPALING VAN FENOLEN

Kolomspecificaties : DB-XLB, 30 m x 0,25 mm x 0,25 mm

Draaggas en druk : Helium, 75 kPa

Injectie :

Modus : splitless
Injectievolume : 1 µl hexaan eindextract
Injectietemperatuur: 250°C

GC-oven programmatie :

55°C : 1 min
55°C --> 205°C : 6°C/min
205°C --> 305°C : 25°C/min

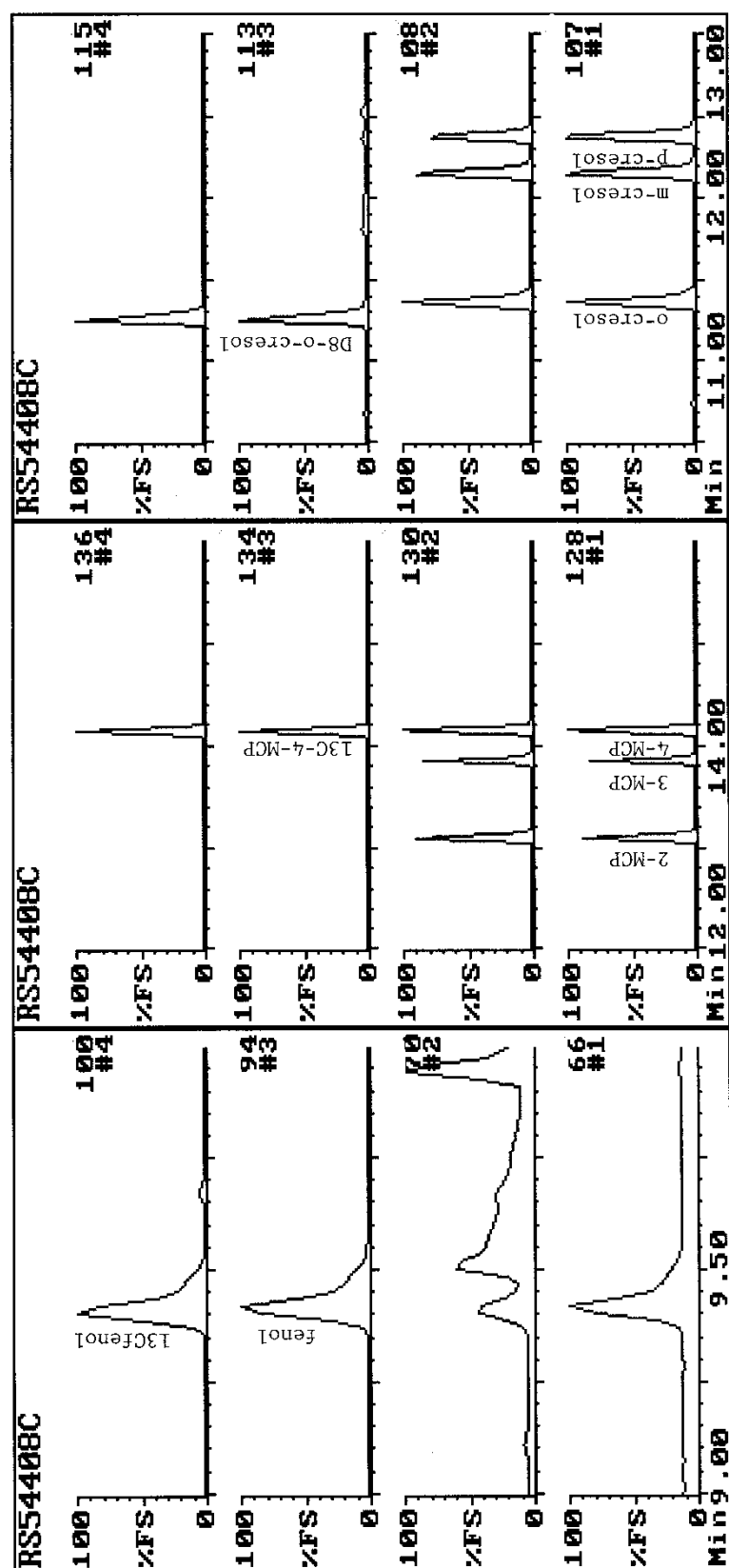
totale duur : 30 min

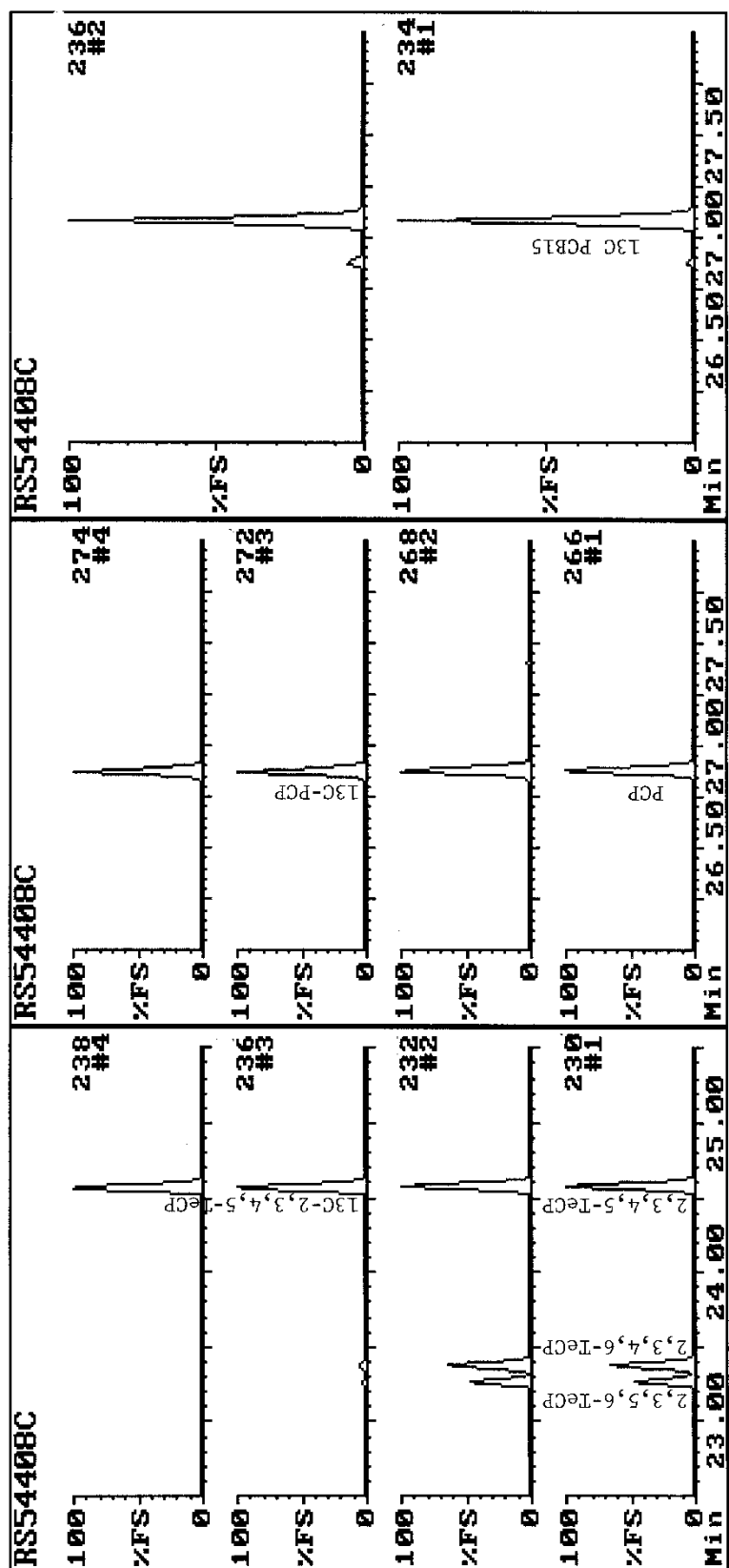
MS-instellingen :

Interfacetemperatuur : 280°C
Brontemperatuur : 230°C
Ionen : zie bijlage 1

BIJLAGE C

IONENCHROMATOGRAMMEN VAN HET KALIBRATIE-EXTRACT



BIJLAGE C
(VERVOLG)

Tributyltin in bodem, waterbodem, sediment, bagger- en ruimingsspecie

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
2.1	<i>Voorbehandeling en extractie</i>	3
2.2	<i>Zuivering</i>	3
2.3	<i>Identificatie en kwantificering van TBT</i>	3
3	Apparatuur en materiaal	4
4	Reagentia en oplossingen	4
5	Monsterbewaring en -voorbehandeling	5
6	Analyseprocedure	5
6.1	<i>Staalvoorbehandeling</i>	5
6.2	<i>Extractie</i>	5
6.3	<i>Derivatisering</i>	6
6.4	<i>Zuivering</i>	6
6.5	<i>Meting</i>	7
6.5.1	Toestelinstellingen	7
6.5.2	Kalibratie	7
6.5.3	Kwantificering	8
7	Kwaliteitscontrole	8
7.1	<i>Responslineariteit</i>	8
7.2	<i>Chromatografische scheiding</i>	9
7.3	<i>Recuperatierendement van de interne standaard en surrogaat</i>	9
8	Prestatiekenmerken	9
9	Rapportering	9
10	Referenties	9
BIJLAGE A Karakteristieke ionen (MS)		10
BIJLAGE B Karakteristieke transitie (MS/MS)		11

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

~~Deze procedure is nieuw.~~ Deze procedure vervangt procedure CMA/3/L van november 2016.

De hieronder beschreven analysemethode wordt gebruikt voor het bepalen van tributyltin (TBT) met gaschromatografie (GC) na derivatisering. De methode is geschikt voor de bepaling van TBT in :

- bodem
- waterbodem
- sediment
- bagger- en ruïmingspecie

2 PRINCIPE

2.1 VOORBEHANDELING EN EXTRACTIE

De stalen worden gehomogeniseerd en (optioneel) gevriesdroogd. Aan gevriesdroogde stalen en aan stalen met meer dan 80% droge stof wordt water toegevoegd tot <80% ds alvorens te extraheren.

Het TBT-kation wordt uit de stalen geëxtraheerd met methanol/azijnzuur (1/1). Na aanpassing van de pH tot 4 à 6 wordt het TBT-kation gederivatiseerd met natrium tetraethylboraat (NaBEt₄) en het gevormde ethyltributyltin wordt geëxtraheerd met hexaan.

2.2 ZUIVERING

Indien nodig wordt een zuiveringsprocedure toegepast om interferenties te elimineren. Deze bestaat uit adsorptiechromatografie over silica of alumina.

2.3 IDENTIFICATIE EN KWANTIFICERING VAN TBT

De meting gebeurt met GC-MS of GC-MS/MS. De identificatie van TBT steunt op de vergelijking van de retentietijd in het specifieke ionchromatogram van staal en kalibratieoplossing. De kwantificering verloopt volgens de interne standaard-methode, waarbij gekende hoeveelheden van deuterium gemerkt TBT als interne standaard vóór de extractie aan het staal wordt toegevoegd. De kalibratie gebeurt t.o.v. standaarden van ethyl-TBT en ethyl-TBT-d₂₇.

Gehalten worden berekend gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakken van de meest karakteristieke ionen voor ethyl-TBT en ethyl-TBT-d₂₇.

De kwantificering volgens de interne standaard-methode laat toe automatisch en accuraat de verliezen in rekening te brengen die in de extractie-, **derivatiserings**-, zuiverings-, indamp- en injectiestap van de analyse kunnen optreden. Door toevoegen een zgn. 'recovery'-standaard juist voor de instrumentele meting kan het terugvindingsrendement van de interne standaard bepaald worden. Als recoverystandaard wordt tetrapropyltin of tetrapentyltin gebruikt.

Om het goede verloop van de opwerking te controleren wordt een zgn. surrogaatverbinding toegevoegd aan elk staal vóór de extractie. Als surrogaat wordt tripropyltin (TPrT) gebruikt.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 mortier en stamper (porselein)
- 3.4 glazen recipiënten voorzien van schroefdob met teflon inleg of voorzien van een glazen stop
- 3.5 centrifugetubes (glas)
- 3.6 injectiespuiten voor het doperen met resp. interne standaard, recovery standaard en surrogaat.
- 3.7 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.8 glazen chromatografische kolommen, i.d. 10-15 mm, met gefritteerde basis en teflonkraan
- 3.9 erlenmeyers (100 en 250 ml)
- 3.10 maatcilinder (100 ml)
- 3.11 GC-MS of GC-MS/MS systeem bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer of tandem massaspectrometer en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur
- 3.12 In geval van headspace-SPME : een headspace verwarmingsapparaat en SPME extractiespuiten voorzien van een geschikte fase
- 3.13 fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase (5%fenylmethylpolysiloxaan, DB5-MS of gelijkwaardig), bv. 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm

Opmerking

Alle glaswerk dat in contact komt met staal of extract dient grondig gereinigd te worden door te spoelen met aceton en hexaan

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 n-hexaan, petroleumether (40-60°C), isohexaan of een ander alkaan: residu-analyse (of gelijkwaardig)
- 4.2 aceton, dichloormethaan : residu-analyse (of gelijkwaardig)
- 4.3 methanol, azijnzuur : residu-analyse (of gelijkwaardig)
- 4.4 natriumsulfaat (Na_2SO_4): granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.5 natriumhydroxide (NaOH): oplossing 40%
- 4.6 silica, geactiveerd: een laag van ongeveer 25 mm silica (70-230 mesh) wordt in een schaal verwarmd gedurende minstens 12 u op 500°C. De schaal wordt in de oven afgekoeld tot 200°C en vervolgens afgekoeld tot kamertemperatuur in een exsiccator.
- 4.7 silicagel 3 % H_2O : voeg aan de geactiveerde silica in een erlenmeyer gravimetrisch 3 % H_2O toe, sluit de erlenmeyer af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; de aldus bereide silica kan een week bewaard worden
- 4.8 alumina, geactiveerd, basisch , 70-230 mesh: aluminiumoxide wordt geactiveerd door verhitten gedurende minstens 24 u bij 600°C. De schaal wordt in de oven afgekoeld tot 200°C en vervolgens afgekoeld tot kamertemperatuur in een exsiccator.
- 4.9 Alumina 10 % H_2O : voeg aan de geactiveerde alumina in een erlenmeyer gravimetrisch 10 % H_2O toe, sluit de erlenmeyer af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; de aldus bereide alumina kan een week bewaard worden

Standaardoplossingen

Opmerkingen:

- de hieronder beschreven standaarden kunnen aangemaakt worden uitgaande van zuivere vaste producten of van aangekochte oplossingen. Oplossingen van tripropyltin zijn minder stabiel, daarom wordt aanbevolen om de standaarden van deze component aan te maken vanuit de zuivere vaste stof.

- 4.10 Additieoplossing interne standaard : bereid een oplossing in methanol die ongeveer 2 µg/ml TBT-chloride bevat
- 4.11 Additieoplossing surrogaat : bereid een oplossing in methanol die ongeveer 2 µg/ml TPrT-chloride bevat
- 4.12 recoverystandaard: bereid een oplossing in hexaan (of een ander alkaan) die ongeveer 2 µg/ml tetrapropyltin bevat
- 4.13 kalibratieoplossingen : bereid oplossingen in hexaan (of een ander alkaan) die ethyl-TBT en ethyl-TPrT bevatten in oplopende concentraties van 5 tot 500 µg/l en de interne standaard ethyl-TBT-d27 en de recoverystandaard tetrapropyltin in een concentratie van 50 µg/l

5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 STAALVOORBEHANDELING

De stalen worden gehomogeniseerd door te mengen. Om de homogenisatie te vergemakkelijken mogen de stalen gevriesdroogd en gemalen worden.

6.2 EXTRACTIE

De stalen worden veldnat opgewerkt. Aan stalen met meer dan 80% droge stof en aan gevriesdroogde stalen wordt water toegevoegd tot een gehalte droge stof bekomen wordt van 70% tot 80%.

- weeg in een afsluitbaar glazen recipiënt een hoeveelheid veldnat staal af overeenkomst met 2 tot 5 g droge stof
- voeg 50 µl van de addtieoplossing interne standaard en 50 µl van de additieoplossing surrogaat toe
- als extractievloeistof wordt een mengsel van methanol en azijnzuur toegevoegd (1/1). Per gram droge stof staalinname wordt 5 ml extractievloeistof toegevoegd.
- soniceer het mengsel gedurende 30 minuten in een ultrasoonbad
- centrifugeer en zonder de bovenstaande vloeistof af
- voeg opnieuw een volume extractievloeistof toe, gelijk aan de helft van de hoeveelheid gebruikt voor de eerste extractie

- centrifugeer en voeg de bovenstaande vloeistoffase samen met de vorige in een glazen recipiënt met schroefdop met tefloninlage.

6.3 DERIVATISERING

- voeg 10 ml natriumhydroxide oplossing 40% toe
- breng de pH op 4 tot 6 met azijnzuur
- voeg 20 ml hexaan (of een ander alkaan)
- voeg derivatiseringsreagens toe :
 - ofwel 5% NaBEt₄ in water : voeg 4 ml per g droge stof staalinname toe
 - ofwel 10% NaBEt₄ in THF : voeg 0.5 ml per g droge stof staalinname toe
- sluit het recipiënt af en schud hevig gedurende 1 minuut
- schud het recipiënt gedurende 20 min op de schudbank
- laat bezinken en pipetteer de hexaanfase af
- herhaal de extractie met 20 ml hexaan (of een ander alkaan)
- voeg de hexaanfasen samen
- was de hexaanfase met 5 ml natriumhydroxide oplossing 10M
- zuiver het extract over silica of alumina (zie hieronder)

Opmerking : als alternatief voor de hexaanextractie kan ook headspace-SPME toegepast worden; de zuiveringsstap over silica of alumina vervalt dan

6.4 ZUIVERING

Indien nodig (bij onzuivere chromatogrammen) worden het extract aan een van onderstaande zuiveringsprocedures onderworpen.

Zuivering over silica

- vul de chromatografische kolom voor de helft met hexaan
- breng 5 g silica 3% H₂O in de kolom gevolgd door 3 g droogmiddel
- breng het extract op de kolom en elueer de organotinverbindingen met 5% aceton in hexaan of met 20% dichloormethaan in hexaan; de geschikte hoeveelheid eluens dient vooraf experimenteel bepaald te worden
- damp het eluaat in tot een eindvolume van ongeveer 1 ml
- voeg 25 µl recoverystandaard toe

Zuivering over alumina

- vul de chromatografische kolom voor de helft met hexaan
- breng 5 g alumina 10% H₂O in de kolom gevolgd door 3 g droogmiddel
- breng het extract op de kolom en elueer de organotinverbindingen hexaan; de geschikte hoeveelheid dient vooraf experimenteel bepaald te worden
- damp het eluaat in tot een eindvolume van ongeveer 1 ml
- voeg 25 µl recoverystandaard toe

6.5 METING

6.5.1 TOESTELINSTELLINGEN

De componenten worden gescheiden op een gaschromatografische kolom en gedetecteerd met MS in SIM-mode of met MS/MS in SRM-mode. In het eerste geval worden karakteristieke massa's gemeten (bijlage A), in het tweede geval worden de dochterionen van karakteristieke transitie's gemeten (bijlage B).

6.5.2 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van TBT en van de surrogaat TPrT gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij wordt elke component gekwantificeerd t.o.v. de interne standaard ethyl-TBT-d27 die bij het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

- aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met minstens één kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten minstens één kalibratie-oplossing geïnjecteerd.—De RRFen voor TBT en TPrT worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de interne standaard :

$$RRF_i = \frac{A_i \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C_i}$$

met

RRF_i = relatieve responsfactor van de natieve component i

A_i = piekoppervlakte van natieve component i bij injectie van de kalibratieoplossing

C_i = concentratie (in ng/μl) van natieve component i in de kalibratieoplossing

C_{IS} = concentratie (in ng/μl) van de interne standaard in de kalibratieoplossing

A_{IS} = piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratie-oplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd.

- aan de hand van 'bracketing'. De kalibratiereeks wordt geïnjecteerd minstens bij het begin en bij het einde van de meetreeks. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.
- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.
- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen

kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de native component en van de interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.

Voor de berekening van de terugvinding van de interne standaard wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van de interne standaard bepaald wordt t.o.v. de recoverystandaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \cdot C_{RS}}{A_{RS} \cdot C_{is}}$$

met

RRF_{is}	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
A_{is}	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing
C_{is}	=	concentratie (in ng/μl) van de interne standaard in de kalibratieoplossing
C_{RS}	=	concentratie (in ng/μl) van de recoverystandaard in de kalibratieoplossing
A_{RS}	=	piekoppervlakte van de recoverystandaard bij injectie van de kalibratieoplossing

6.5.3 KWANTIFICERING

Voor de monsterextracten worden de chromatogrammen geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Uitgaande van de integratiewaarden (piekoppervlakten) voor het monster en de relatieve responsfactoren of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

De terugvindingen van de inwendige standaarden worden berekend aan de hand van hun relatieve responsfactor.

7 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie (GC), procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, terugvinding van de surrogaat en controle op gevoeligheid wordt verwezen naar CMA/6/D.

7.1 RESPONSLINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6. Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreeerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de interne standaard nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

7.2 CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

In geval van GC-analyse wordt de kolomkwaliteit geverifieerd aan de hand van de scheiding van een kritische paar in het chromatogram van de kalibratie-oplossing. Alternatief kan de kolomkwaliteit geverifieerd worden aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard. Het aantal platen N_{th} wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left(\frac{t_{R_i}}{w_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is t_{R_i} de waargenomen retentietijd voor de verbinding i en $w_{1/2}$ de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

7.3 RECUPERATIEREDEMMENT VAN DE INTERNE STANDAARD EN SURROGAAT

Voor de eisen aan de terugvindingen van de interne standaard en surrogaat wordt verwezen naar CMA/6/D.

8 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

9 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte van TBT in $\mu\text{g/kg}$ droge stof.

10 REFERENTIES

ISO23161: Soil quality – Determination of selected organotin compounds - Gas-chromatographic method (2009)

ISO17353: Water quality – Determination of selected organotin compounds – gas-chromatographic method (2004)

CEN/TS16692 : Water quality – Determination of tributyltin (TBT) in whole water samples – Method using solid phase extraction (SPE) with SPE disks and gas chromatography with triple quadrupole mass spectrometry

BIJLAGE A KARAKTERISTIEKE IONEN (MS)

Component	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z	m/z
Ethyl-tributyltin	291	289	263	261	179	177
Ethyl-tripropyltin	249	247	235	233	193	191
Tetrapropyltin	249	247	165	163	207	205
Ethyl-tributyltin-D27	235	121	263	291		

BIJLAGE B KARAKTERISTIEKE TRANSITIES (MS/MS)

Component	Moederion 1 m/z	Dochterion 1 m/z	Moederion 2 m/z	Dochterion 2 m/z
Ethyl-tributyltin	291	179	291	235
Ethyl-tripropyltin	247	163	249	165
Tetrapropyltin	247	163	249	165
Ethyl-tributyltin-D27	254	190	318	190

Medicijnresten en hormonen in luiermateriaal

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Apparatuur en materiaal	4
4	Reagentia en standaarden	4
5	Monsterbewaring en -voorbehandeling	6
6	Analyseprocedure	6
6.1	<i>Extractie</i>	6
6.2	<i>LC-MS/MS analyse</i>	7
6.2.1	LC-condities	7
6.2.2	MS-condities	8
6.2.3	Identificatie en integratie	10
6.2.4	Kalibratie	11
7	Berekeningen	12
8	Kwaliteitscontrole	13
8.1	<i>Instrumentele detectielimiet (IDL)</i>	13
8.2	<i>Procedureblanco</i>	13
8.3	<i>Controle van de geldigheid van de kalibratievergelijking</i>	13
8.4	<i>Terugvinding van de isotoopgemerkte verbindingen</i>	13
8.5	<i>Controlemonster en matrixadditie</i>	14
9	Prestatiekenmerken	14
10	Referenties	14

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft de kwantitatieve bepaling van geselecteerde medicijnresten en hormonen in gerecycleerde luiermaterialen (cellulose, superabsorberend polymeer en plastic) en bodemverbeterend middel (outputstroom van vergister) met behulp van vloeistofchromatografie tandem massaspectrometrie (LC-MS/MS).

De analyse gebeurt in het kader van de toetsing aan einde-afval criteria die voor deze materialen zijn gedefinieerd. De limietwaarde bedraagt 250 µg/kg ds voor elke medicijnrest en 200 µg/kg ds voor elk hormoon. Deze limietwaarden zijn gebaseerd op wat veilig wordt geacht en wat analytisch met hoge nauwkeurigheid meetbaar is.

De volgende verbindingen worden met deze methode bepaald:

<i>Medicijnen</i>	<i>CAS nr</i>
Allopurinol	315-30-0
Carbamazepine	298-46-4
Clarithromycine	81103-11-9
Gabapentine	60142-96-3
Metformine	657-24-9
Metoprolol	37350-58-6
Sotalol	3930-20-9
Sulfamethoxazol	723-46-6
Trimethoprim	738-70-5
Diclofenac	15307-86-5
5-Fluorouracil	51-21-8
Hydrochloorthiazide	58-93-5
Ibuprofen	15687-27-1
Naproxen	22204-53-1
<i>Hormonen</i>	<i>CAS nr</i>
Estriol	50-27-1
Estrone	53-16-7

2 PRINCIPE

Aan de stalen worden gekende hoeveelheden isotoop gemerkte farmaceutica toegevoegd. De stalen worden vervolgens geëxtraheerd met een geschikt solvent en de extracten worden afhankelijk van de matrix ingedampt, waarna het ingedampte residu wordt opgenomen in een gekend volume mobiele fase. De extracten worden geanalyseerd met vloeistofchromatograaf gekoppeld aan een tandem massaspectrometrische detector. Het gehalte van de farmaceutica wordt berekend met de interne standaard methode of de standaardadditie methode.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 Schudtoestel
- 3.4 Vortexmenger
- 3.5 Centrifugetoestel
- 3.6 Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.7 Polypropyleen centrifugebuizen van bv. 50 ml en 15 ml
- 3.8 Polyamidefilters 0.20 µm
- 3.9 Meetvials van 1,5 ml
- 3.10 LC-MS systeem bestaande uit:
 - Een ultra high performance vloeistofchromatograaf (UHPLC) met injectie-automaat, vloeistofpomp, gethermostatiseerde kolom en ontgassingseenheid.
 - Een tandem quadrupool massaspectrometer (MS/MS) met electrospray ionisatiekamer
 - Een datastation voor de instelling van de instrumentele condities, de data-acquisitie en de data-analyse
- 3.11 UPLC-kolom, bv. Waters Acquity UPLC HSS T3, 1.8 µm, 2.1x100 mm
Opm.: HPLC systemen en kolommen kunnen ook gebruikt worden indien validatieresultaten aantonen dat hiermee betrouwbare resultaten bekomen worden
- 3.12 Ultrasoonbad

4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- 4.1 Methanol (MeOH), acetonitrile (ACN), aceton, dimethylsulfoxide: residukwaliteit
- 4.2 Water: ultrapuur (Milli-Q)
- 4.3 Ammoniumformaat p.a.
- 4.4 Mierenzuur p.a.
- 4.5 Stock oplossingen van natieve verbindingen: maak van elke verbinding een afzonderlijke oplossing in een concentratie van ca 1000 µg/g in bijvoorbeeld volgende solventen:

Allopurinol	DMSO
Carbamazepine	Aceton
Clarithromycine	Aceton
Gabapentine	MeOH
Metformine	MeOH
Metoprolol	MeOH
Sotalol	MeOH
Sulfamethoxazol	Aceton
Trimethoprim	DMSO
Diclofenac	DMSO
5-Fluorouracil	DMSO
Hydrochloorthiazide	Aceton
Ibuprofen	MeOH
Naproxen	Aceton
Estriol	Aceton
Estrone	Aceton

- 4.6** Stock mengstandaarden van natieve verbindingen: maak uitgaande van de individuele stockstandaarden (4.5) 2 afzonderlijke mengstandaarden van 10 µg/g met ACN als verdunningssolvent:

<i>Stock ESI+</i>	<i>Stock ESI-</i>
Allopurinol	Diclofenac
Carbamazepine	Hydrochloorthiazide
Claritromycine	Ibuprofen
Gabapentine	Naproxen
Metformine	Estriol
Metoprolol	Estrone
Sotalol	
Sulfamethoxazol	
Trimethoprim	

- 4.7** Stock oplossingen van isotoop aangerijkte verbindingen (inwendige standaarden): maak uitgaande van zuivere producten of aangekochte oplossingen individuele oplossingen van 150 - 800 µg/g in de bovenvermelde solventen. De volgende isotoopgemerkte verbindingen worden gebruikt:

<i>Verbinding</i>	<i>µg/g</i>
d2-allopurinol	500
d2-carbamazepine	300
d3-claritromycine	150
d4-gabapentine	300
d6-metformine	300
d7-metoprolol	300
d6-sotalol	300
d4-sulfamethoxazol	150
d3-trimethoprim	300
d4-diclofenac	500
d1-5-fluorouracil	500
¹³ C, ^{d2} -hydrochloorthiazide	800
d3-ibuprofen	300
d3-naproxen	800
d3-estriol	800
d4-estrone	300

Opm. : Van sommige isotoop gemerkte verbindingen zijn ook varianten beschikbaar.

- 4.8** Stock mengstandaarden van isotoop aangerijkte verbindingen: maak uitgaande van de individuele stockoplossingen van aangerijkte verbindingen (4.7) een mengstandaard die, afh. van de gevoeligheid, de verbindingen bevat in concentraties van 1-10 µg/g, met ACN als verdunningssolvent
- 4.9** Kalibratiestandaarden: maak uitgaande van de stock mengstandaarden van natieve verbindingen (4.6) en de standaardoplossing van isotoop aangerijkte verbindingen (4.8) een reeks verdunningen in ACN met wisselende concentraties aan natieve verbindingen en

constante concentraties aan aangerijkte verbindingen (zie voorbeeld van kalibratiereeks in bijlage A).

4.10 QC standaarden: uitgaande van de stock mengstandaarden (4.6) worden QC standaarden in ACN aangemaakt op één of meer concentratieniveaus.

4.11 Doperingsoplossing van natieve verbindingen: uitgaande van de stock mengstandaarden (4.6) worden voor matrixaddite standaarden in ACN aangemaakt op één of meer concentratieniveaus.

5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor de monsterbewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.8.

Voor de bepaling van het watergehalte en droogrest wordt verwezen naar CMA/2/II/A.1.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

6.1.1 Cellulose en superabsorbent polymer (SAP)

- Neem 1 g gehomogeniseerd gedroogd materiaal;
- Voeg interne standaard/surrogaat standaard toe, laat 2 u inwerken;
- Voeg 20 ml MeOH toe en soniceer gedurende 1u;
- Neem het supernatans, damp in onder stikstof, neem op in 9:1 water:methanol;
- Neem een testportie voor injectie in de LC-MS/MS.

6.1.2 Plastiek

- Neem 1 g gehomogeniseerd gedroogd materiaal;
- Voeg interne standaard/surrogaat standaard toe en laat 2u inwerken;
- Voeg 10 ml water:MeOH 9:1 toe en soniceer gedurende 1u;
- Neem een testportie voor injectie in de LC-MS/MS.

6.1.3 Slurry of organische fractie

- Neem 1 g gehomogeniseerd gedroogd materiaal (eventueel na indikken, zie CMA/5/B.8);
- Voeg standaard/surrogaat standaard toe en laat 2u inwerken;
- Zuur aan met HCl 0.01M tot pH2; vortex en centrifugeer;
- Neem supernatans en voeg 9 ml water:MeOH 9:1 toe;
- Vortex en neem een testportie voor injectie in de LC-MS/MS (centrifugeer desnoods opnieuw).

6.2 LC-MS/MS ANALYSE

6.2.1 LC-CONDITIES

De UPLC-analyse gebeurt bv. op een UPLC HSS T3 kolom, 1.8 μm , 2.1 x 100 mm, met gradiëntelutie.

Typische UPLC-instellingen zijn hieronder gegeven:

Voor ESI+ verbindingen:

- mobiele fase:
 - A= Water + 0.1% mierzuur + 4 mM ammoniumformaat
 - B= 95:5 ACN:water + 0.1% mierzuur + 4 mM ammoniumformaat
- debiet: 0.3 ml/min
- kolomtemperatuur: 40°C
- injectievolume: 2 μl
- gradiënt:

Tijd	A%	B%
min	%	%
0,00	95	5
7,50	50	50
8,00	10	90
10,00	10	90
10,10	95	5
12.60	95	5

Voor ESI- verbindingen:

- mobiele fase:
 - A= Water + 0.1% azijnzuur
 - B= ACN + 0.1% azijnzuur
- debiet: 0.4 ml/min
- kolomtemperatuur: 40°C
- injectievolume: 5 μl
- gradiënt:

Tijd	A%	B%
min	%	%
0,00	95	5
6,00	10	90
8,00	10	90
8,10	95	5
10,60	95	5

Opm.: De LC-analyse kan ook gebeuren op een HPLC instrument, indien aangetoond kan worden dat de chromatografische resolutie toelaat om de bepaling accuraat uit te voeren.

6.2.2 MS-CONDITIES

Alle opnamen worden met Multiple Reaction Monitoring (MRM) uitgevoerd met electrospray ionisatie (ESI).

Typische instellingen voor de MS-acquisitie zijn hieronder voor een Waters Xevo TQ-S gegeven:

ESI+ verbindingen

source temp (°C):	150
capillary voltage (kV):	3
desolvation temp (°C):	400
desolvation gas flow (L/h):	1000
cone gas flow (L/h):	150

De onderstaande ionentransities worden geregistreerd. Tegelijk zijn typische UPLC retentietijden aangegeven. Deze kunnen verschuiven afhankelijk van de gebruikte kolom.

<i>Component</i>	<i>Type</i>	<i>RT (min)</i>	<i>Parent mass</i>	<i>Fragment mass</i>	<i>Cone voltage (V)</i>	<i>Collision Energy (V)</i>
metformine	Q	0,89	130	60	25	10
	q		130	71	25	20
d6-metformine	Q	0,88	136	60	25	10
			136	77	25	20
allopurinol	q	1,40	137	54	40	20
	Q		137	110	40	20
d2-allopurinol		1,39	139	59	20	20
	Q		139	112	20	20
gabapentine	q	3,75	172	55	25	25
			172	95	25	25
	Q		172	137	25	15
d4-gabapentine		3,74	176	57	20	20
			176	97	20	20
	Q		176	139	20	15
carbamazepine		8,25	237	165	40	35
	q		237	179	40	35
	Q		237	194	40	20
d2-carbamazepine		8,24	239	181	20	30
	Q		239	196	20	30
sulfamethoxazol	q	6,27	254	92	25	25
			254	108	25	25
	Q		254	156	25	15
d4-sulfamethoxazol		6,26	258	96	25	25
			258	112	25	25
	Q		258	160	25	15
metoprolol	q	5,64	268	72	25	18
			268	98	25	20
	Q		268	116	25	18

<i>Component</i>	<i>Type</i>	<i>RT (min)</i>	<i>Parent mass</i>	<i>Fragment mass</i>	<i>Cone voltage (V)</i>	<i>Collision Energy (V)</i>
d7-metoprolol		5,63	275	79	25	20
			275	105	25	20
	Q		275	123	25	20
sotalol		3,15	273	133	25	25
	q		273	213	25	18
	Q		273	255	25	10
d6-sotalol		3,14	279	134	25	25
			279	214	25	20
	q		279	261	25	10
trimethoprim	q	4,58	291	123	25	25
	Q		291	230	25	22
			291	261	25	25
d3-trimethoprim		4,57	294	123	25	25
	Q		294	230	25	22
			294	264	25	25
claritromycine	q	9,21	748,5	83	40	40
	Q		748,5	158	40	28
			748,5	590	40	20
d3-claritromycine		9,20	751,5	83	20	40
	Q		751,5	161	20	28
			751,5	593	20	20

Q: Transitie voor kwantificatie van de component

q: Transitie ter bevestiging (kwalificatie) van de identiteit

ESI- verbindingen

source temp (C):	150
capillary voltage (kV):	2
desolvation temp (C):	350
desolvation gas flow (L/h):	1200
cone gas flow (L/h):	150

De onderstaande ionentransities worden geregistreerd. Tegelijk zijn typische UPLC retentietijden aangegeven. Deze kunnen verschuiven afhankelijk van de gebruikte kolom.

<i>Component</i>	<i>Type</i>	<i>RT (min)</i>	<i>Parent mass</i>	<i>Fragment mass</i>	<i>Cone voltage (V)</i>	<i>Collision Energy (V)</i>
5-fluorouracil	Q	0,93	129	42	30	20
	q		129	86	30	20
d1-fluorouracil	Q	0,92	130	42	30	15
			130	87	30	20
ibuprofen	Q	5,90	205	161	20	10
d3-ibuprofen	Q	5,89	208	164	20	10
naproxen	Q	5,07	229	169	20	30
	q		229	170	20	20

<i>Component</i>	<i>Type</i>	<i>RT (min)</i>	<i>Parent mass</i>	<i>Fragment mass</i>	<i>Cone voltage (V)</i>	<i>Collision Energy (V)</i>
			229	185	20	10
d3-naproxen	Q	5,06	232	169	20	30
			232	170	20	20
			232	188	20	10
estrone		5,32	269	95	20	25
	Q		269	145	20	35
d4-estrone		5,31	273	117	20	20
	Q		273	147	20	35
estriol	q	3,71	287	145	20	35
	Q		287	171	20	35
d3-estriol		3,70	290	147	20	35
	Q		290	173	20	35
diclofenac	q	5,76	294	214	20	25
	Q		294	250	20	15
d4-diclofenac		5,75	298	217	20	20
	Q		298	254	20	10
hydrochloorthiazide	q	2,62	296	205	30	20
	Q		296	269	30	20
13C,d2-		2,61	299	78	30	25
hydrochloorthiazide			299	206	30	20
	Q		299	270	30	20

Ionchromatogrammen bekomen met de bovenstaande instellingen zijn voor de resp. verbindingen opgenomen in Bijlage B en Bijlage C.

6.2.3 IDENTIFICATIE EN INTEGRATIE

De aanwezigheid van natieve verbindingen in de monsters wordt bevestigd op basis van de criteria voor retentietijden en ionenratio's zoals vermeld in CMA/6/D.

De identificatie van de isotoop aangerijkte verbindingen is eveneens gebaseerd op de karakteristieke m/z en de retentietijd.

De geïdentificeerde pieken worden geïntegreerd met behulp van de software van de apparatuur en manueel geverifieerd.

Opmerking:

Indien getwijfeld wordt aan de identiteit van de verbinding, door afwijkende Q/q verhouding of verstoorde chromatogrammen, dan dient een heranalyse te gebeuren met gebruikmaking van verschillende verdunningen (10x, 25x en 50x) of een alternatieve kolom met een verschillend retentiemechanisme conform de werkwijze beschreven in Bijlage D. Indien de werkwijze niet toelaat om de identiteit ondubbelzinnig te bevestigen dan geldt het voordeel van de twijfel en wordt als resultaat "interferentie" gerapporteerd.

6.2.4 KALIBRATIE

De kalibratie omvat de injectie van minstens 5 standaardoplossingen die de te bepalen verbindingen bevatten in oplopende concentraties en de isotoopgemerkte verbindingen in een constante concentratie. Matrixeffecten kunnen grotendeels opgevangen worden met de interne standaardmethode, mits gebruikmaking van een voldoende groot aantal inwendige standaarden, gekozen over het volledige retentietijdsgebied. De meest accurate (maar meest omslachtige) bepaling gebeurt echter met de standaard additie methode: hierbij worden aan het monster of het monsterextract gekende concentraties pesticide toegevoegd waarna op een grafische manier of door berekening de oorspronkelijke concentratie kan bepaald worden.

De kalibratievergelijking heeft een lineair verloop:

$$A_i = aC_i + b \quad (\text{externe standaard methode, standaard additie methode})$$

$$\frac{A_i}{A_{is}} = a \frac{C_i}{C_{is}} + b \quad (\text{interne standaard methode})$$

met

A_i	=	de gemeten piekoppervlakte voor de natieve verbinding i in de standaardoplossing
A_{is}	=	de gemeten piekoppervlakte voor de overeenkomstige inwendige standaard in de standaardoplossing
C_i	=	de concentratie van de natieve verbinding i in ng/g in de standaardoplossing
C_{is}	=	de concentratie van de inwendige standaard i in ng/g in de standaardoplossing

De verhouding van piekoppervlakten van de natieve verbindingen en de overeenkomstige inwendige standaard wordt voor elke te bepalen verbinding uitgezet i.f.v. van de verhouding van de concentraties van beide verbindingen. De coëfficiënten a (helling of relatieve reponsfactor) en b (afgesneden stuk) worden bepaald door lineaire regressie en met 1/X weging.

De correlatiecoëfficiënt dient > 0.995. Het werkgebied wordt bepaald door de concentraties waarvoor de residuele afwijking tot de rechte < 20% bedraagt.

De berekening van de kalibratiecurve gebeurt bij elke analysereeks.

Opmerkingen:

- In geval van de standaard additie methode kan gekozen worden voor een beperkter aantal kalibratiepunten
- In sommige gevallen kan het gebruik van een kwadratische functie meer aangewezen zijn.

7 BEREKENINGEN

Interne standaard methode:

De concentraties in het monster worden vervolgens berekend als volgt:

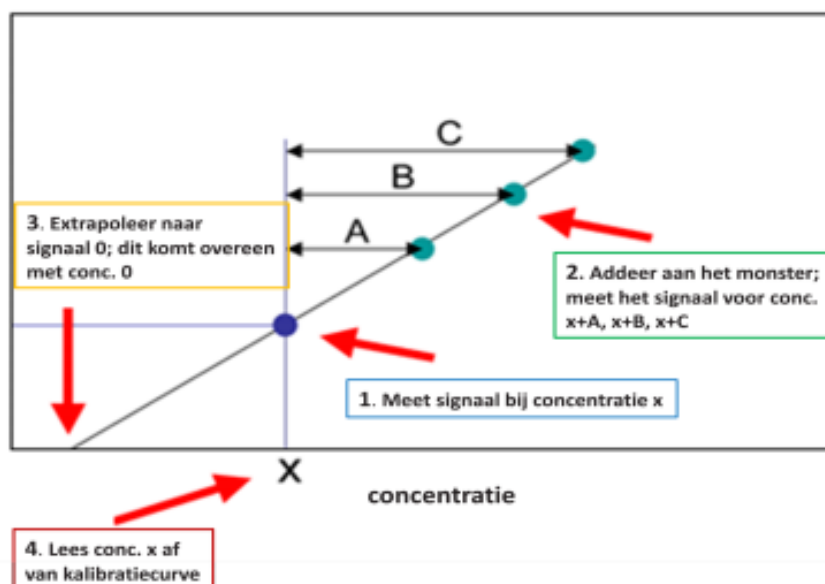
$$C_i(\text{monster}) = \left(\frac{\frac{A_i}{A_{is}} - b}{a} \right) * \frac{g_{is}}{m}$$

met

$C_i(\text{monster})$	=	de concentratie van de natieve verbinding i in het monster in ng/g ds
A_i	=	de gemeten piekoppervlakte voor de natieve verbinding i in het monsterextract
A_{is}	=	de gemeten piekoppervlakte voor de overeenkomstige inwendige standaard in het monsterextract
g_{is}	=	de aan het monster toegevoegde hoeveelheid inwendige standaard in ng
a en b	=	de coëfficiënten van de kalibratievergelijking
m	=	de ingenomen hoeveelheid monster in g ds

Standaard additie methode:

Het oorspronkelijke gehalte in het eindextract kan grafisch bepaald worden of berekend worden als het geëxtrapoleerde stuk op de X-as van het diagram van de oppervlakte i.f.v. de geaddieerde concentratie zoals aangegeven in de onderstaande figuur:



Opmerkingen:

- Bij overschrijding van de bovenste grens van het werkgebied dient voor de bepaling van de betrokken verbinding het extract verdund te worden met mobiele fase en opnieuw gemeten.

8 KWALITEITSCONTROLE

8.1 INSTRUMENTELE DETECTIELIMIET (IDL)

De instrumentele detectielimiet is een maat voor de gevoeligheid van het apparaat. Aan de hand van het chromatogram van de laagste kalibratie-oplossing wordt voor elke verbinding de kleinste meetbare concentratie bepaald, gedefinieerd als:

$$IDL = 3 * RG * conc / PH$$

met

IDL	=	de instrumentele detectielimiet in ng/g
RG	=	de "peak-to-peak" ruishoogte aan de voet van de chromatogrampiek van de verbinding
PH	=	de piekhoogte van de verbinding
C	=	concentratie van de verbinding in de kalibratie-oplossing in ng/g

De aldus bekomen DL(instr) mogen niet groter zijn dan de minimale waarden noodzakelijk voor het bekomen van de gevraagde rapporteergrenzen.

8.2 PROCEDUREBLANCO

Bij elke analysereeks wordt een blanco staal (d.i. zonder monsterinname) met de bovenstaande procedure opgewerkt en gemeten. M.b.t. de blancobijdrage worden volgende regels gehanteerd:

- Voor monsterwaarden groter dan 5 maal de rapporteergrens: de chromatogrammen dienen vrij te zijn van pieken in een concentratie groter dan 10%;
- Voor monsterwaarden kleiner dan 5 maal de rapporteergrens: de chromatogrammen dienen vrij te zijn van pieken in een concentratie groter dan de helft van de rapporteergrens.

8.3 CONTROLE VAN DE GELDIGHEID VAN DE KALIBRATIEVERGELIJKING

Vlak na de kalibratiestandaarden, op het einde van de meetreeks en om de 12 injecties worden de QC meetstandaarden geïnjecteerd en de concentraties worden bepaald a.d.h.v. de kalibratievergelijking. De berekende concentraties worden genoteerd in de respectievelijke controlekaarten van de QC standaarden en moeten binnen de aangegeven grenzen vallen.

8.4 TERUGVINDING VAN DE ISOTOOPGEMERKTE VERBINDINGEN

Voor elk monster wordt de terugvinding van isotoopgemerkte inwendige standaarden of van de surrogaatverbindingen bepaald, d.i. de experimenteel teruggevonden hoeveelheid van elk van de bij het begin van de analyse toegevoegde standaarden. Dit gebeurt door vergelijking van de oppervlakte van de isotoop aangerijkte verbinding bekomen voor het monster ($A_{is}(\text{monster})$) t.o.v. de gemiddelde oppervlakte bekomen voor kalibratiestandaarden ($A_{is}(\text{kalibratiestandaard})$). De terugvinding wordt gegeven door:

$$R\% = A_{is}(\text{monster}) * 100 / A_{is}(\text{kalibratiestandaard})$$

Het terugvindingsrendement is afhankelijk van extractie/clean up rendement, sorptiefenomenen en signaalsuppressie/versterking door matrixbestanddelen. Voor de kwantificering dient het

terugvindingsrendement van de isotoopgemerkte verbindingen minimaal 20 % en maximaal 150% te bedragen. Indien desgevallend (bv. indien geen monster meer beschikbaar is of indien heranalyse niet relevant is i.f.v. gebruik van het resultaat ...) toch resultaten worden gerapporteerd waarbij aan het criterium voor terugvinding niet voldaan is, dient dit als opmerking op het verslag vermeld te worden.

Opm.:

- Bij ernstige signaalonderdrukking kan het helpen om het extract opnieuw te analyseren na verdunning (10x, 25x en 50x) op ofwel dient een heranalyse te gebeuren met gebruikmaking van een andere kolom met een verschillend retentiemechanisme conform de werkwijze beschreven in Bijlage D. Indien de werkwijze niet toelaat om de verbinding verantwoord te kwantificeren dan geldt het voordeel van de twijfel en wordt als resultaat “interferentie” gerapporteerd.

8.5 CONTROLEMONSTER EN MATRIXADDITIE

In elke analysereeks wordt een controlemonster meegenomen. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van blanco monster (cellulose, SAP, plastic) gedopeerd met verbindingen in een concentratie relevant voor het beoogde toepassingsgebied. De gemeten concentraties worden vergeleken met de additiewaarden. Alternatief kan men aan een gekozen monster van de meetreeks een additie uitvoeren en hiervoor de terugvindingen bepalen. De terugvindingen worden genoteerd op de respectievelijke controlekaart van het controlemonster en dienen gelegen te zijn tussen de controlegrenzen van deze kaarten.

9 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

10 REFERENTIES

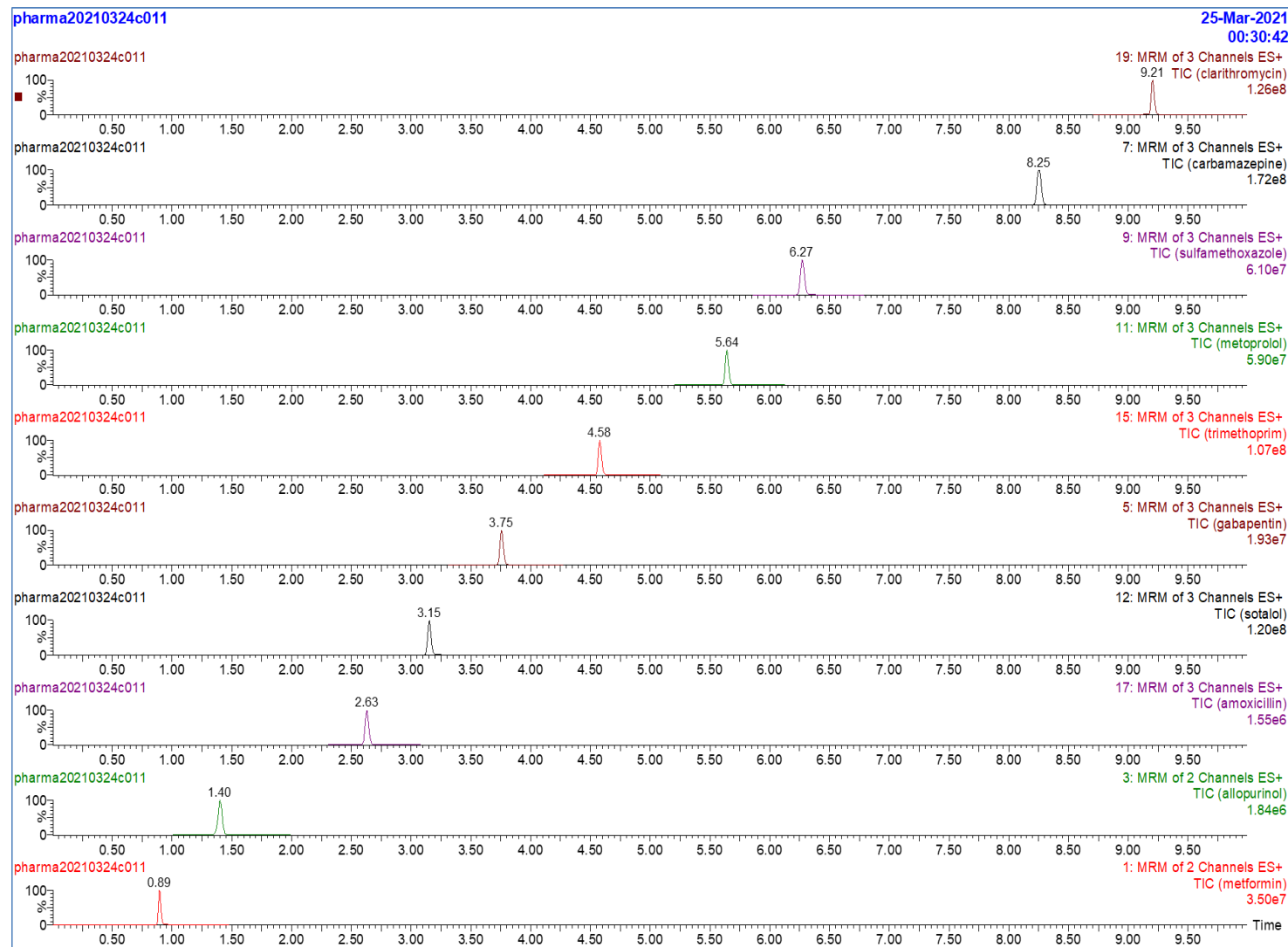
BIJLAGE A: Voorbeeld van kalibratie-oplossingen in ng/mL*ESI+ verbindingen*

	allopurinol	carbamazepine	claritromycine	gabapentine	metformine	metoprolol	sotalol	sulfamethoxazol	trimethoprim
CAL 8	0,152	0,155	0,177	0,159	0,137	0,159	0,145	0,167	0,147
CAL 7	0,304	0,309	0,353	0,317	0,274	0,318	0,290	0,334	0,294
CAL 6	0,507	0,515	0,589	0,529	0,457	0,530	0,483	0,557	0,489
CAL 5	1,01	1,03	1,18	1,06	0,91	1,06	0,97	1,11	0,98
CAL 4	3,04	3,09	3,53	3,17	2,74	3,18	2,90	3,34	2,94
CAL 3	9,22	9,37	10,70	9,62	8,31	9,63	8,79	10,1	8,9
CAL 2	25,8	26,2	30,0	26,9	23,3	27,0	24,6	28,3	24,9
CAL 1	55,3	56,2	64,2	57,7	49,9	57,8	52,7	60,7	53,4
IS	21,4	4,05	3,92	8,08	3,67	4,25	4,05	3,93	4,45

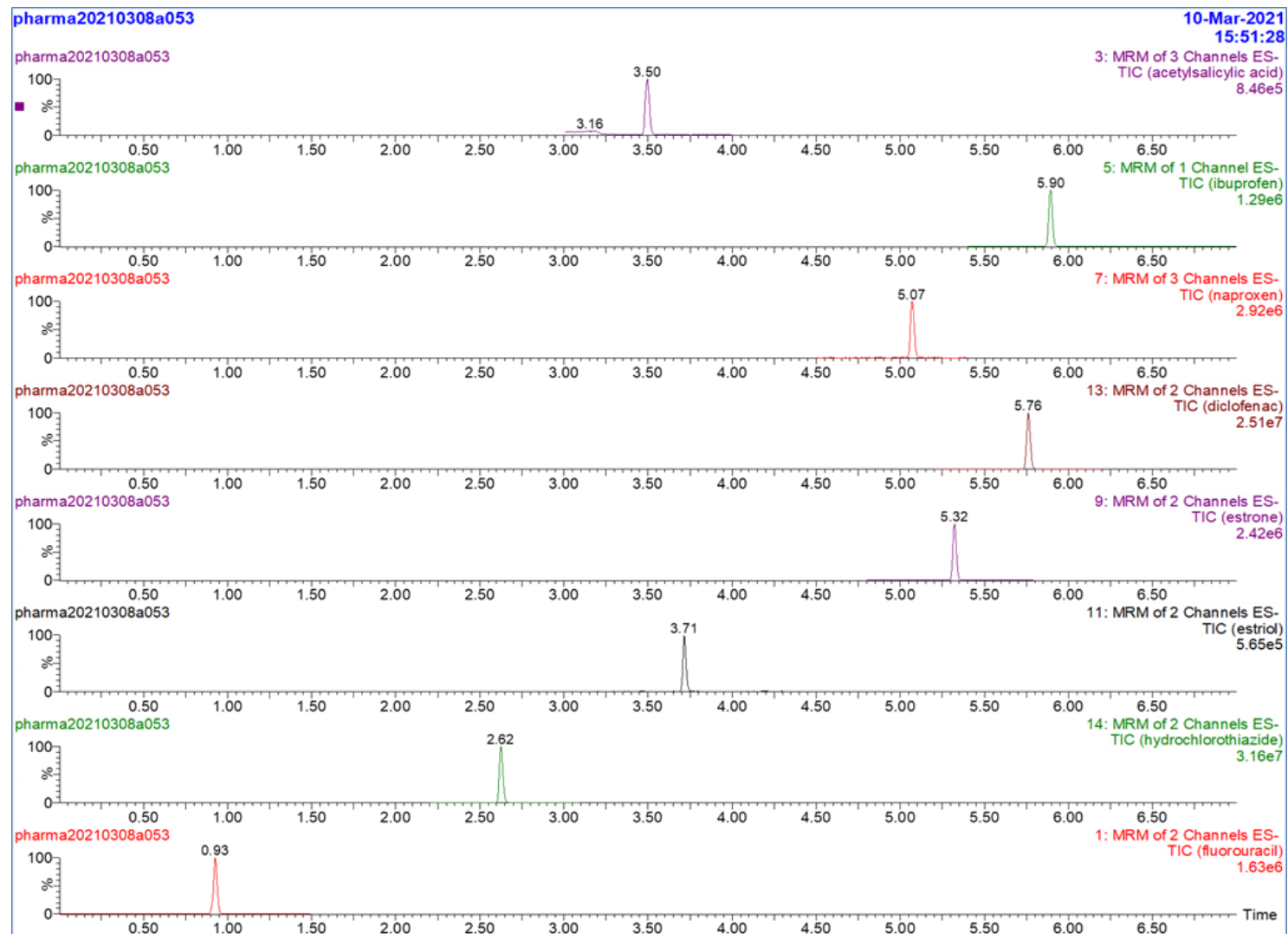
ESI- verbindingen

	diclofenac	estriol	estrone	5-fluorouracil	hydrochloorthiazide	ibuprofen	naproxen
CAL 8	0,514	0,513	0,561	0,574	0,528	0,567	0,516
CAL 7	0,925	0,923	1,01	1,03	0,951	1,021	0,928
CAL 6	1,44	1,44	1,57	1,61	1,48	1,59	1,44
CAL 5	3,29	3,28	3,59	3,68	3,38	3,63	3,30
CAL 4	9,34	9,33	10,2	10,4	9,60	10,31	9,37
CAL 3	24,3	24,2	26,5	27,1	25,0	26,8	24,4
CAL 2	46,7	46,6	51,0	52,2	48,0	51,6	46,9
CAL 1	115	115	126	129	119	127	116
IS	9,54	27,0	7,59	19,3	1,45	16,0	18,7

BIJLAGE B: UPLC-(ESI+)MS/MS chromatogrammen voor een kalibratie-oplossing van pharmaceutica



BIJLAGE C: UPLC-(ESI-)MS/MS chromatogrammen voor een kalibratie-oplossing van pharmaceutica



BIJLAGE D: Alternatieve LC-MS/MS analysemethode bij matrix-interferenties voor de polaire positieve componenten (allopurinol en metformine)

LC-condities

De UPLC-analyse gebeurt bv. op een Atlantis T3, 3.0 μm , 4.6 x 100 mm, met gradiëntelutie. De kolom geeft voldoende retentie voor de meest polaire positieve verbindingen (allopurinol en metformine).

Typische UPLC-instellingen zijn hieronder gegeven:

Voor ESI+ verbindingen:

- mobiele fase:
 - A= Water + 0.3% mierenzuur
 - B= 50:30:20 ACN:MeOH:water + 0.3% mierenzuur
- debiet: 0.5 ml/min
- kolomtemperatuur: 30°C
- injectievolume: 2 μl
- gradiënt:

Tijd	A%	B%
Min	%	%
0	95	5
5	95	5
18	1	99
20	1	99
20.5	95	5
25	95	5

Opm.: De LC-analyse kan ook gebeuren op een HPLC instrument, indien aangetoond kan worden dat de chromatografische resolutie toelaat om de bepaling accuraat uit te voeren.

MS-condities

Alle opnamen worden met Multiple Reaction Monitoring (MRM) uitgevoerd met electrospray ionisatie (ESI).

Typische instellingen voor de MS-acquisitie zijn hieronder voor een Waters Xevo TQ-S gegeven:

ESI+ verbindingen

source temp (°C):	150
capillary voltage (kV):	3
desolvation temp (°C):	400
desolvation gas flow (L/h):	1000
cone gas flow (L/h):	150

De onderstaande ionentransities worden geregistreerd. Tegelijk zijn typische UPLC retentietijden aangegeven. Deze kunnen verschuiven afhankelijk van de gebruikte kolom.

<i>component</i>	<i>type</i>	<i>RT (min)</i>	<i>Parent mass</i>	<i>Fragment mass</i>	<i>Cone voltage (V)</i>	<i>Collision Energy (V)</i>
metformine	Q	1.99	130	60	25	10
	q		130	71	25	20
d6-metformine	Q		136	60	25	10
			136	77	25	20
allopurinol	q	6.73	137	54	40	20
	Q		137	110	40	20
d2-allopurinol			139	59	20	20
	Q		139	112	20	20
gabapentine	q	11.33	172	55	25	25
			172	95	25	25
	Q		172	137	25	15
d4-gabapentine			176	57	20	20
			176	97	20	20
	Q		176	139	20	15
carbamazepine	q	18.04	237	165	40	35
			237	179	40	35
	Q		237	194	40	20
d2-carbamazepine			239	181	20	30
	Q		239	196	20	30
Sulfamethoxazol	q	15.11	254	92	25	25
			254	108	25	25
	Q		254	156	25	15
d4-sulfamethoxazol			258	96	25	25
			258	112	25	25
	Q		258	160	25	15
metoprolol	q	13.20	268	72	25	18
			268	98	25	20
	Q		268	116	25	18
d7-metoprolol			275	79	25	20
			275	105	25	20
	Q		275	123	25	20
sotalol		10.29	273	133	20	25
	q		273	213	20	18
	Q		273	255	20	10
d6-sotalol			279	134	20	25
			279	214	20	20
	q		279	261	20	10
trimethoprim	q	11.97	291	123	25	25
			291	230	25	22
	Q		291	261	25	25
d3-trimethoprim			294	123	25	25
	Q		294	230	25	22

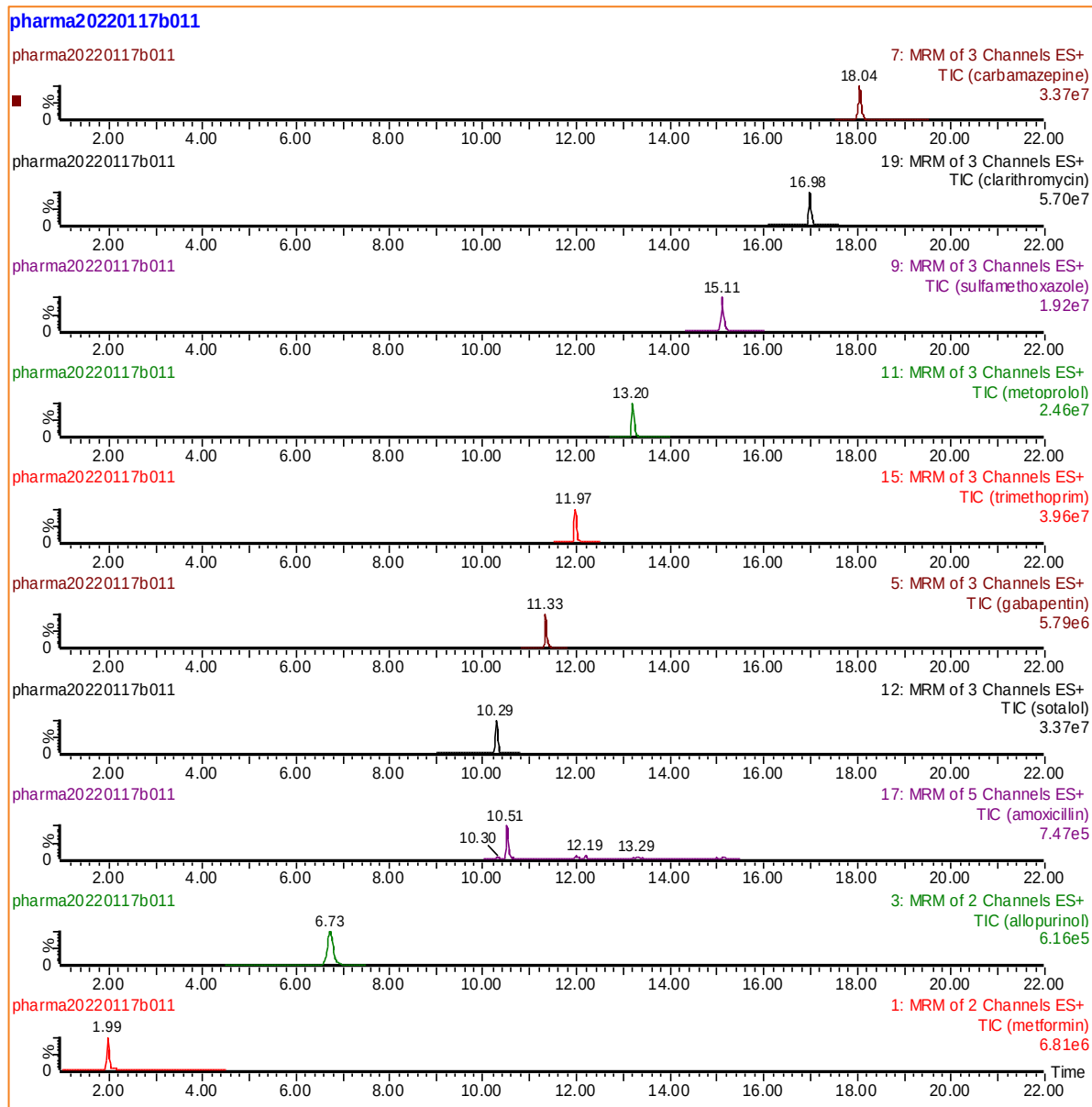
<i>component</i>	<i>type</i>	<i>RT (min)</i>	<i>Parent mass</i>	<i>Fragment mass</i>	<i>Cone voltage (V)</i>	<i>Collision Energy (V)</i>
			370	212	20	10
claritromycine	q	16.98	748.5	83	40	40
	Q		748.5	158	40	28
			748.5	590	40	20
d3-claritromycine	Q		751.5	83	20	40
			751.5	161	20	28
			751.5	593	20	20

Q: Transitie voor kwantificatie van de component

q: Transitie ter bevestiging (kwalificatie) van de identiteit

Ionchromatogrammen bekomen met de bovenstaande instellingen zijn voor de resp. verbindingen zijn opgenomen in onderstaande figuur.

UPLC-(ESI+)MS/MS chromatogrammen voor een kalibratie-oplossing van pharmaceutica



Extraheerbare organische halogeenverbindingen in vaste en pasteuze stoffen en olie

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Belangrijke opmerkingen	3
4	Monsterbewaring en -voorbehandeling	3
5	Apparatuur en materiaal	4
6	Reagentia	4
7	Analyseprocedure	5
7.1	<i>Bepaling van het watergehalte in de vaste stof</i>	5
7.2	<i>Extractie</i>	5
7.2.1	PLE-extractie	5
7.2.2	Soxhletextractie	6
7.2.3	Oliestalen	6
7.3	<i>Verbranding van het extract en coulometrische titratie van het gevormde halogenide</i>	7
8	Berekeningen	7
9	Kwaliteitscontroles	7
9.1	<i>Achtergrondwaarde</i>	7
9.2	<i>Controle van de coulometrische cel</i>	8
9.3	<i>Controle van de EOX opstelling</i>	8
9.4	<i>Procedureblanco</i>	8
9.5	<i>Geheugenblanco</i>	8
9.6	<i>Controlemonster</i>	8
10	Prestatiekenmerken	9
11	Referenties	9

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/N van november 2016.

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

Normwaarden voor deze parameter zijn opgenomen in Vlarea met betrekking tot het hergebruik van afvalstoffen en in Vlarem met betrekking tot de aanvaarding van afvalstoffen op stortplaatsen. Als indicatieve parameter is EOX ook opgenomen in het standaardanalysepakket van Vlarebo.

2 PRINCIPE

De organisch gebonden halogenen worden met een mengsel aceton/n-hexaan uit het bodem-sediment-, slib- of afvalstoffenstaal geëxtraheerd met behulp van een versnelde solvent extractie (PLE) ofwel een soxhletextractie. Oliemonsters worden opgelost in hexaan.

Het extract wordt, na drogen op Na_2SO_4 , verbrand bij minstens 950°C in een zuurstof-argon atmosfeer en het gevormde waterstofhalogenide wordt coulometrisch getitreerd.

Opmerkingen:

- Bij stalen met hoog watergehalte kan het i.v.m. voldoende aantoonbaarheid noodzakelijk zijn om de stalen in te dikken door vriesdrogen of drogen aan de lucht bij 40°C ; alternatief is het monster te onderwerpen aan een meervoudige soxhletextractie, waarbij de extractievloeistof niet ververst wordt (zie 7.2).
- De bepaling van EOX in bodemverbeterende middelen wordt gestart op het extract na de verzeping bekomen in procedure CMA/3/W en CMA/3/X.
- De extracten mogen ingedampt worden alvorens te injecteren in de coulometer.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

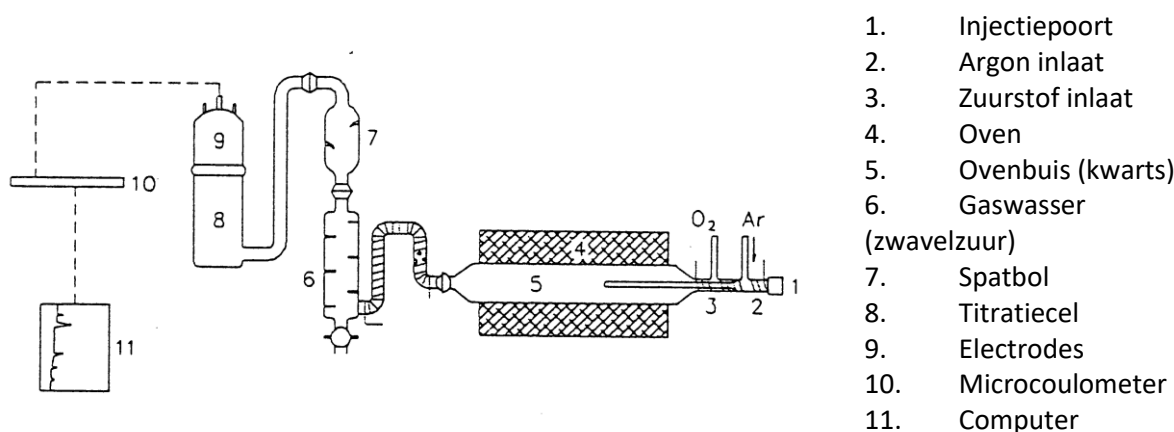
- Glaswerk wordt voorafgaandelijk gereinigd met een warme detergent oplossing en nagespoeld met ultrapuur water. Vervolgens wordt met kleine hoeveelheden aceton nagespoeld. Na drogen wordt het glaswerk bewaard in een zuivere omgeving waar geen gehalogeneerde verbindingen worden gebruikt of gestockeerd.
- Om interferentieproblemen te vermijden worden zeer zuivere reagentia en gasen gebruikt.

4 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

- Om mogelijke contaminatie door vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen te vermijden, gebeurt de monsterbehandeling en ook de analyse in een laboratoriumruimte waar geen gehalogeneerde koolwaterstoffen worden bewaard noch gebruikt.
- Extracten en standaarden worden bewaard in een omgeving vrij van vluchtige halogeenkoolwaterstoffen.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 5.1 droogoven, ingesteld op $40 (\pm 2)^\circ\text{C}$
- 5.2 analytische balans (0,1 mg)
- 5.3 pH meter
- 5.4 gebruikelijk laboratoriumglaswerk
- 5.5 trechters
- 5.6 mortier
- 5.7 injectiespuit
- 5.8 soxhletextractieapparaat
- 5.9 pressurized liquid extractor (PLE), bijvoorbeeld Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor
- 5.10 toestel voor het bepalen van halogenen in organische verbindingen, bv. Thermo ECS 3000 of gelijkwaardig (zie figuur 1), voorzien van:
 - een inlaat module (spuitinjectie of bootinlaat),
 - een kwarts verbrandingsbuis, met diameter van 2 tot 4 cm en lengte van ongeveer 30cm, verhitbaar tot minstens 950°C
 - een met zwavelzuur gevulde wasfles voor droging van het verbrandingsgas
 - een argentometrische meeteenheid (microcoulometrisch), geschikt voor de bepaling van $1\text{ }\mu\text{g Cl}$ absoluut met een variatiecoëfficiënt van 10% (herhaalbaarheid)



Figuur 1: Schematische voorstelling van het EOX meetsysteem

6 REAGENTIA

- 6.1 n-Hexaan of petroleumether of een ander alkaan: voor sporenanalyse met een EOX gehalte $<0,5 < 2\text{ mg Cl/l}$
- 6.2 aceton: voor sporenanalyse met een EOX gehalte $<0,5 < 2\text{ mg Cl/l}$
- 6.3 extractiemengsel: n-hexaan/aceton 1/1; meng 500 ml n-hexaan met 500 ml aceton
- 6.4 natriumsulfaat: watervrij, 3 uur gedroogd bij 500°C
- 6.5 droogmiddel: diatomeeënaarde, korrelgrootte 0,02-0,1 mm (bijvoorbeeld Merck 'Celite 545'); alternatief kan watervrij natriumsulfaat of magnesiumsulfaat gebruikt worden
- 6.6 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid
- 6.7 ethanol: met EOX $< 0,5\text{ mg/l}$
- 6.8 NaCl of HCl 0,01 M: voor de controle van de coulometrische cel
- 6.9 aldrin of een andere niet-vluchtige gechloreerde organische verbinding

Standaardoplossingen, voor de controle van de EOX opstelling:

- 6.10 stockoplossing van 100 mg Cl/l : breng ca. 0,0170 g aldrin over in een maatkolf van 100 ml en voeg n-nonaan toe tot aan de maatstreep.
- 6.11 werkoplossing 1 (5mg Cl/l) : breng 2,5 ml van de bovenstaande stockoplossing in een maatkolf van 50 ml en voeg n-nonaan toe tot aan de maatstreep.
- 6.12 werkoplossing 2 (20 mg Cl/l) : breng 10 ml van de bovenstaande stockoplossing in een maatkolf van 50 ml en voeg n-nonaan toe tot aan de maatstreep.

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 BEPALING VAN HET WATERGEHALTE IN DE VASTE STOF

Zie procedure CMA 2/II/A.1.

7.2 EXTRACTIE

Het monster wordt eerst gehomogeniseerd door omroeren, langdurig schudden of desnoods cryogeen vermalen (zie hiervoor NVN 5730). De extractie gebeurt met warme ontsluitingstechnieken. Voor stalen met gering watergehalte zoals bodemstalen wordt standaard een PLE-extractie met hexaan/aceton toegepast. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone soxhletextractie met hexaan/aceton.

Voor stalen met een watergehalte van meer dan 30% (bv. waterbodemp of zuiveringsslib) is PLE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de PLE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag. In dat geval wordt de extractie met soxhlet uitgevoerd.

Bij onvoldoende aantoonbaarheid, omwille van een te laag droge stof gehalte (bv. slibstalen met minder dan 5% droge stof) wordt een meervoudige soxhletextractie uitgevoerd. Omwille van de blancobijdrage van het solvent worden de sequentiële extracties uitgevoerd zonder het extractiesolvent te verversen. Alternatief kan het monster ingedikt worden, door vriesdrogen of door te drogen aan de lucht bij 40 °C. Het monster wordt nooit volledig drooggedampt om homogene vermenging met het droogmiddel toe te laten. Worden stalen ingedikt dan dient dit vermeld te worden op het analyseverslag.

Shreddermaterialen die plastic bevatten worden koud geëxtraheerd met n-hexaan om coëxtractie van PVC te vermijden.

Oliestalen worden opgelost in hexaan.

7.2.1 PLE-EXTRACTIE

Weeg in een mortier een hoeveelheid (ongeveer 5-10 g) van het homogene monster af met behulp van een analytische balans.

Weeg minstens een equivalente hoeveelheid droogmiddel af (afhankelijk van watergehalte) en vermeng met het monster tot een droge massa bekomen wordt.

Schroef een 'cap' handdicht onderaan een PLE-extractiecel.

Breng achtereenvolgens een cellulosefilter en een laagje diatomeeënaarde en het gedroogde monster in de extractiecel. Vul aan tot boven met zeezand en sluit handdicht af.

Voer de extractie uit met de extractor, gebruik makend van volgende methode (voor Dionex ASE 200).

HEAT	5 min	PRESSURE	70-100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100°C
FLUSH%	60 vol	SOLV2	Hexaan
PURGE	150 sec	SOLV2	Aceton
CYCLES	1	SOLV3	-

Het extract wordt opgevangen in een PLE-vial. Laat het extract lopen doorheen een trechter gevuld met watten en Na_2SO_4 en vang het gedroogde extract op in een geschikt recipiënt, bijvoorbeeld een maatkolf van 50 ml. Spoel de PLE-vial en de trechter 2 maal na met 5 ml zuiver extractiemengsel en voeg dit toe aan de vloeistof in het recipiënt. Leng verder aan tot aan de maatstreep of bepaal de hoeveelheid extractievloeistof gravimetrisch.

Shreddermaterialen worden koud geëxtraheerd met n-hexaan. Weeg daartoe 10-25 g van het monster af en voeg 50 ml n-hexaan toe. Extraheer door gedurende 15 min. te schudden gevolgd door 15 min. ultrasoonextractie.

7.2.2 SOXHLET-EXTRACTIE

Voor aanvang van de analyse wordt het soxhletapparaat en de huls gespoeld door gedurende korte tijd een soxhletextractie uit te voeren met een lege extractiehuls. Hiertoe wordt ongeveer 120-150 ml van het extractiemengsel langs de koeler in het apparaat gebracht. De extractie wordt gedurende 1 uur uitgevoerd. Het extract opgevangen in de kolf wordt verwijderd (niet gebruikt voor analyse). Het extractiemengsel nog aanwezig in de extractor wordt gebruikt voor uitvoering van de extractie van het analysemonster of de procedureblanco.

Weeg minstens 10 g monster af in een recipiënt. Voeg een voldoende hoeveelheid droogmiddel toe om al het aanwezige water te binden en meng de twee produkten goed door elkaar tot een korrelig droog materiaal wordt bekomen.

Breng dit mengsel kwantitatief over in een extractiehuls en breng de huls in het soxhletextractieapparaat. Spoel het recipiënt na met 2 maal 5 ml zuiver extractiemengsel. Giet 120-150 ml van het extractiemengsel langs de koeler in het apparaat.

Extraheer gedurende minstens 4 uur.

Laat na afkoelen het extract lopen doorheen een trechter met watten en Na_2SO_4 en vang het gedroogde extract op in een geschikt recipiënt, bijvoorbeeld een maatkolf van 100 ml. Spoel de rondbodempkolf na met 2 maal 5 ml zuiver extractiemengsel en voeg dit toe aan de vloeistof in het recipiënt. Leng verder aan tot aan de maatstreep of bepaal de hoeveelheid extractievloeistof gravimetrisch.

Opmerking: bij uitvoering van de soxhletextractie moet de temperatuur van het koelwater voldoende laag zijn ($< 40^\circ\text{C}$) om mogelijke verliezen van vluchtige halogeenkoolwaterstoffen te vermijden.

7.2.3 OLIESTALEN

Ongeveer 2,5 g olie wordt tot op 0,1 mg nauwkeurig afgewogen in een maatkolf van 25 ml en aangelengd tot de maatstreep met n-hexaan. Deze oplossing wordt vervolgens door schudden gehomogeniseerd. Bij zeer hoge concentraties aan organohalogeenvverbindingen worden grotere verdunningen gemaakt.

7.3 VERBRANDING VAN HET EXTRACT EN COULOMETRISCHE TITRATIE VAN HET GEVORMDE HALOGENIDE

Voor de bediening en instellingen van de coulometer wordt verwezen naar de handleiding van het apparaat.

30-100 µl van het ingedampte extract wordt in de verbrandingsbuis gebracht. De verbranding gebeurt bij een temperatuur van minstens 950°C en bij een zuurstofstroom van ca 150 ml/min.

Registreer voor de blanco's, de monsters en controlemonsters de gemeten waarde van de argentometrische titratie, weergegeven in Coulomb, of de door de software van het apparaat berekende concentratie in µg Cl/l.

8 BEREKENINGEN

Het extraheerbaar organisch halogeengehalte (omgerekend naar het extraheerbaar organisch chloorgehalte) in het extract wordt berekend volgens:

$$C_{Cl} = \frac{GM}{FV}$$

met

- C_{Cl} = chloorconcentratie (mg/l)
- C = aantal Coulomb
- M = atoommassa Cl (35,4527 g/mol)
- F = constante van Faraday (96486,79 C/mol)
- V = injectievolume (l)

De berekende waarde voor het extract wordt verminderd met de waarde van de procedureblanco (zie 9.4).

Het resultaat wordt omgerekend naar mg/kg droge stof, rekening houdend met het totaal volume van het extract, de hoeveelheid ingenomen monster en het droge stof gehalte:

$$EOX_{ds} = \frac{C_{Cl} V'}{m}$$

met

- C_{Cl} = chloorconcentratie in het extract (mg/l)
- V' = volume van het extract (ml)
- m = hoeveelheid geanalyseerd monster (g)
- ds = droge stof gehalte (%)

9 KWALITEITSCONTROLES

9.1 ACHTERGRONDWAARDE

Zowel bij de controle van de werking van de cel als bij de aansluiting ervan (zie hiervoor de handleiding van het gebruikte apparaat) dient het toestel gestabiliseerd te worden tot een maximaal toegelaten ruis < 0,2 µA.

9.2 CONTROLE VAN DE COULOMETRISCHE CEL

Controleer dagelijks de goede werking van de titratiecel door rechtstreekse injectie van 50-80 µl van de 0.01M NaCl of HCl controle-oplossing. Bepaal de hoeveelheid getransfereerde lading Q en vergelijk met de theoretische lading Q_t , berekend als:

$$Q = V \cdot C_{Cl} \cdot F$$

met

V = het geïnjecteerde volume (in liter)

C_{Cl} = de concentratie (in mol/liter)

F = de Faraday constante (96484,56 C/mol).

Het meetresultaat mag niet meer dan 3% afwijken van de theoretische waarde Q_t .

9.3 CONTROLE VAN DE EOX OPSTELLING

Voor aanvang van de analyse van een serie monsters wordt het rendement van de meting gecontroleerd aan de hand van twee standaard-werkoplossingen van aldrin in nonaan met een concentratie van respectievelijk 5 en 20 mg Cl/l. De terugvinding t.o.v. de theoretische waarde bedraagt 90-110%.

Telkens na uitvoering van een welbepaald aantal monsteranalysen (bijvoorbeeld 10) dient opnieuw de standaardoplossing gemeten te worden. Het rendement dient steeds gelegen te zijn tussen 90 en 110%.

9.4 PROCEDUREBLANCO

Bij elke reeks monsters dient minstens één blancobepaling uitgevoerd te worden (procedure blanco vertrekkende van met Na_2SO_4 gevulde soxhlet-huls of met zeezand en diatomeeënaarde gevulde PLE-extractiecel). De blancowaarde van het extract dient kleiner te zijn dan de helft van de rapporteergrens.

9.5 GEHEUGENBLANCO

Om geheugeneffecten te vermijden wordt bij manuele injectie elke analyse van een monsterextract of van een standaardoplossing met een EOX-gehalte groter dan 30 mg/l gevolgd door een analyse van zuiver extractievloeistof. De blancowaarde dient kleiner te zijn dan 0,5 mg/l, met een streefwaarde van 0,2 mg/l.

In geval van automatische injectie wordt elke analyse gevolgd door een blancobepaling ofwel wordt elk extract volgend op een monsterextract of een standaardoplossing met een EOX-gehalte groter dan 30 mg/l opnieuw geïnjecteerd en wordt de laagst bekomen waarde gerapporteerd.

9.6 CONTROLEMONSTER

Om de terugvinding en reproduceerbaarheid te controleren wordt op regelmatige basis een controlemonster geanalyseerd. Dit is bij voorkeur een gecertificeerd materiaal, maar er mag ook gebruik gemaakt worden van een gedopeerd monster (met aldrin, p-chloorfenol of een andere gehalogeneerde verbinding). De bekomen waarden worden opgetekend in een controlekaart en moeten voldoen aan de voor controlekaarten geldende criteria.

10 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

11 REFERENTIES

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

Per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) in bodemverbeterende middelen

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	4
3	Apparatuur en materiaal	5
4	Reagentia en standaarden	5
5	Monsterbewaring en -voorbehandeling	6
6	Analyseprocedure	7
6.1	<i>Extractie</i>	7
6.2	<i>LC-MS/MS analyse</i>	7
6.2.1	LC-condities	8
6.2.2	MS-condities	9
6.2.3	Identificatie en integratie	12
6.2.4	Kalibratie	12
7	Berekeningen	13
8	Kwaliteitscontrole	14
8.1	<i>Terugvinding van de isotoopgemerkte fluorverbindingen</i>	14
9	Prestatiekenmerken	15
10	Referenties	15

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure **vervangt CMA/3/O van juli 2022 is nieuw** en beschrijft de kwantitatieve bepaling van per- en polyfluoralkylverbindingen (PFAS) in bodemverbeterende middelen (BVM) met behulp van vloeistofchromatografie. De methode kan ook gebruikt worden voor de bepaling van PFAS in organische afvalstoffen.

De verbindingen worden veelvuldig gebruikt voor het water- en vuilafstotend maken van textiel (incl. tapijten), leder, papier en karton en in brandblusmiddelen. Deze verbindingen zijn schadelijk bij langdurige blootstelling, zijn persistent en bioaccumuleren. De belangrijkste van deze verbindingen zijn perfluoralkaanzuren (bv. PFOA), perfluoralkaansulfonzuuren (bv. PFOS), perfluoralkaanamides (bv. PFOSA) en fluortelomeerverbindingen (bv. 6:2 FTS).

Deze methode beschrijft de extractie en analyse van volgende verbindingen:

PFAS	Afkorting	CAS nr
perfluor-n-butaanzuur	PFBA	375-22-4
perfluor-n-pentaanzuur	PFPeA	2706-90-3
perfluor-n-hexaanzuur	PFHxA	307-24-4
perfluor-n-heptaanzuur	PFHpA	375-85-9
perfluor-n-octaanzuur	PFOA	335-67-1
perfluor-n-nonaanzuur	PFNA	375-95-1
perfluor-n-decaanzuur	PFDA	335-76-2
perfluor-n-undecaanzuur	PFUnDA	2058-94-8
perfluor-n-dodecaanzuur	PFDoDA	307-55-1
perfluor-n-tridecaanzuur	PFTTrDA	72629-94-8
perfluor-n-tetradecaanzuur	PFTeDA	376-06-7
perfluor-n-hexadecaanzuur	PFHxDA	67905-19-5
perfluor-n-butaansulfonzuur	PFBS	375-73-5
perfluor-n-pentaansulfonzuur	PFPeS	2706-91-4
perfluor-n-hexaansulfonzuur	PFHxS	355-46-4
perfluor-n-heptaansulfonzuur	PFHpS	375-92-8
perfluor-n-octaansulfonzuur	PFOS	1763-23-1
perfluor-n-nonaansulfonzuur	PFNS	68259-12-1
perfluor-n-octaansulfonamide	PFOSA	754-91-6
N-methylperfluor-n-octaansulfonamide	MePFOSA	31506-32-8
4:2 fluortelomeersulfonzuur	4:2 FTS	757124-72-4
6:2 fluortelomeersulfonzuur	6:2 FTS	27619-97-2
8:2 fluortelomeersulfonzuur	8:2 FTS	39108-34-4
4,8-dioxa-3H-perfluornonaanzuur	DONA	919005-14-4
perfluor-4-ethylcyclohexaansulfonzuur	PFECHS	646-83-3
perfluor-n-hexaansulfonamide	PFHxSA	41997-13-1

Tegelijk kunnen ook de onderstaande verbindingen bepaald worden. Hiervoor worden echter minder betrouwbare gehalten bekomen als gevolg van onvoldoende terugvinding, verlies door adsorptie of mogelijke interferentie. De gemeten gehalten kunnen in dat geval enkel gerapporteerd worden als indicatief.

PFAS	Afkorting	CAS nr
perfluor-n-octadecaanzuur	PFODA	16517-11-6
perfluor-n-decaansulfonzuur	PFDS	335-77-3
perfluor-n-dodecaansulfonzuur	PFDoDS	79780-39-5
10:2 fluortelomeersulfonzuur	10:2 FTS	120226-60-0
perfluor-2-propoxypropaanzuur	HFPO-DA	13252-13-6
6:2 fluortelomeerfosfaat diester	6:2 diPAP	57677-95-9
8:2 fluortelomeerfosfaat diester	8:2 diPAP	678-41-1
6:2/8:2 fluortelomeerfosfaat diester	6:2/8:2 diPAP	943913-15-3
perfluor-n-butaansulfonamide	PFBSA	30334-69-1
N-methylperfluor-n-butaansulfonamide	MePFBSA	68298-12-4
N-methylperfluor-n-butaansulfonylamide azijnzuur	MePFBSAA	159381-10-9
N-ethylperfluor-n-octaansulfonamide	EtPFOSA	4151-50-2
N-methylperfluor-n-octaansulfonamidoazijnzuur	MePFOSAA	2355-31-9
N-ethylperfluor-n-octaansulfonamidoazijnzuur	EtPFOSAA	2991-50-6

Daarnaast kunnen optioneel (wanneer de aanwezigheid vermoed wordt), de onderstaande verbindingen bepaald worden; de bepaling hiervan maakt echter gebruik van een LC-MS methode met een andere mobiele fase.

PFAS	Afkorting	CAS nr
perfluor-n-octaansulfonamidoazijnzuur	PFOSAA	2806-24-8
6:2 fluortelomeerfosfaat monoester	6:2 PAP	57678-01-0
8:2 fluortelomeerfosfaat monoester	8:2 PAP	57678-03-2

Opmerkingen:

- Van de meeste PFAS komt uitsluitend de lineaire vorm voor; de beschikbare standaarden zijn ook lineair. Van een aantal perfluorverbindingen (PFOA, PFOS, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS) kunnen ook vertakte vormen teruggevonden worden. In deze procedure worden voor PFOA, PFOS, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS zowel de lineaire vormen als de som van de lineaire en vertakte vormen bepaald. De som wordt gerapporteerd als resp. PFOAtotaal, PFOS-totaal, PFOSAtotaal, MePFOSAtotaal, EtPFOSAtotaal en PFHxStotaal.
- Stalen met minder dan **2% 0.1%** droge stof worden behandeld als een waterstaal. De analyse wordt uitgevoerd volgens WAC/IV/A/025 en de resultaten worden uitgedrukt in ng/l staal.

2 PRINCIPE

Stalen met een droge stof gehalte van minder dan 2% worden behandeld als een afvalwaterstaal. De overige stalen worden vooraf overnacht gedroogd bij 40 °C en aan het gedroogd staal wordt een hoeveelheid water toegevoegd (de hoeveelheid is afhankelijk van het droge stof gehalte van het staal na drogen). Er worden interne standaarden (IS) toegevoegd en het staal wordt geëxtraheerd door te schudden met acetonitrile (ACN). Na uitzouten wordt een deel van de organische fase afgezonderd en gezuiverd door middel van dispersieve vaste fase extractie (Quechers). Als

adsorbentia wordt een combinatie van primair secundair amine met C18 gebruikt. Een deel van het gezuiverd extract wordt aangelengd met methanol en gemeten met LC-MS/MS.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 Analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 Bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 Schudtoestel
- 3.4 Vortexmenger
- 3.5 Centrifugetoestel
- 3.6 Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.7 Polypropyleen centrifugebuizen van bv. 50 ml en 15 ml
- 3.8 Glasvezelfilters (bv. Pall Glass Acrodisc 1 µm)
- 3.9 Meetvials van 1,5 ml
- 3.10 LC-MS systeem bestaande uit:
 - Een HPLC of UPLC vloeistofchromatograaf met injectie-automaat, vloeistofpomp, gethermostatiseerde kolom en ontgassingseenheid.
Opm.: met het oog op de reductie van de systeemblanco wordt een *isolator* kolom, die geplaatst wordt tussen LC-pomp en injector, sterk aanbevolen
 - Een tandem quadrupool massaspectrometer met electrospray ionisatiekamer
Opm.: Alternatief kan gebruik gemaakt worden van een ion trap of een hoge resolutie accurate massa (time-of-flight (TOF) of Fourier Transform) massaspectrometer
 - Een datastation voor de instelling van de instrumentele settings, de data-acquisitie en de data-analyse
- 3.11 HPLC of UPLC-kolom, bv. Waters Acquity UPLC BEH C18 1.7µm kolom, 2.1x100 mm
- 3.12 Ultrasoonbad
- 3.13 SPE vacuum- of drukeenheid

4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- 4.1 Methanol, acetonitrile, isopropanol: residukwaliteit
- 4.2 Water: ultrapuur (Milli-Q)
- 4.3 Methylnpiperidine: p.a.
- 4.4 Ammoniak 25% p.a.
- 4.5 Quechers zoutmengsel: meng 1 g NaCl met 4 g MgSO₄; dit mengsel is ook klaargemaakt beschikbaar in de handel (bv. Agilent 5982-7550,...)
- 4.6 Quechers dSPE mengsel: meng 25 mg primary secondary amine (PSA) met 25 mg C18EC (end capped); dit mengsel is ook beschikbaar in de handel (bv. Agilent 5982-5121, Thermo 60105-220, Restek 26216,...)
- 4.7 Stock kalibratie-oplossingen van natieve PFAS in methanol: monocomponent- of mengstockoplossingen, aangekocht of zelf aangemaakt vanuit de zuivere stoffen
- 4.8 Stock controlestandaard van natieve PFAS: dit is een onafhankelijke mengstandaard in methanol
- 4.9 Standaardoplossing van isotoop aangerijkte PFAS (inwendige standaarden): deze wordt als mengstandaardoplossing aangekocht of aangemaakt obv. individuele standaarden en verdund naar een concentratie van bv. 400 µg/l. De volgende isotoopgemerkte PFAS worden minimaal gebruikt:

perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₁]-butaanzuur	¹³ C ₄ -PFBA
perfluor-n-[¹³ C ₅]-pentaanzuur	¹³ C ₅ -PFPeA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-hexaanzuur	¹³ C ₂ -PFHxA
perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]-octaanzuur	¹³ C ₄ -PFOA
perfluor-n-[1,2,3,4,5- ¹³ C ₅]-nonaanzuur	¹³ C ₅ -PFNA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-decaanzuur	¹³ C ₂ -PFDA
Perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-undecaanzuur	¹³ C ₂ -PUnDA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-dodecaanzuur	¹³ C ₂ -PFDoDA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-tetradecaanzuur	¹³ C ₂ -PFTeDA
perfluor-n-[1,2- ¹³ C ₂]-hexadecaanzuur	¹³ C ₂ -PFHxDA
perfluor-n-hexaan[¹⁸ O ₂]sulfonzuur	¹⁸ O ₂ -PFHxS
perfluor-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]-octaansulfonaat	¹³ C ₄ -PFOS
Natrium-1H,1H,2H,2H-perfluor-1-[1,2- ¹³ C ₂]-n-octaansulfonaat	¹³ C ₂ -6:2FTS
perfluor-1-[¹³ C ₈]-n-octaansulfonamide	¹³ C ₈ -PFOSA
N-methyl-d ₃ -perfluor-n-octaansulfonamide	D ₃ -MePFOSA
N-methyl-d ₃ -perfluor-n-octaansulfonamidoazijnzuur	D ₃ -MePFOSAA
natrium bis(1H,1H,2H,2H-[1,2- ¹³ C ₂]perfluordecyl)fosfaat	¹³ C ₂ -8:2 diPAP
2,3,3,3-Tetrafluor-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluorpropoxy)- ¹³ C ₃ -propaanzuur	¹³ C ₃ -HFPO-DA

Opm. :

- Van sommige isotoop gemerkte verbindingen zijn ook varianten beschikbaar (bv. ¹³C₃-PFHxS, ¹³C₈-PFOS,...)
- ¹³C₃-HFPO-DA is mogelijk niet stabiel in acetonitrile en oplossingen worden beter aangemaakt in methanol

- 4.10 Kalibratiestandaarden: maak uitgaande van de stock kalibratieoplossingen van natieve PFAS en de standaardoplossing van isotoop aangerijkte PFAS een reeks verdunningen in 1/1 methanol/water met wisselende concentraties aan natieve PFAS, lopende van bv. 0.05 tot 50 µg/l en constante concentraties aan isotoop aangerijkte PFAS van bv. 4 µg/l; deze oplossingen worden bij elke meetreeks opnieuw aangemaakt
- 4.11 QC standaarden: uitgaande van de stock controlestandaard worden QC standaarden in 1/1 methanol/water aangemaakt op één of meer concentratieniveaus

5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor de monsterbewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

Opmerking:

- Contact met teflon of andere fluorhoudende polymeren dient vermeden te worden

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

- weeg 2 tot 20 g ~~gehomogeniseerd, nat~~ van het bij 40°C gedroogd staal in een PP-buis van 50 ml en voeg ultrapuur water toe. De staalinname en de hoeveelheid water is afhankelijk van het gehalte droge stof van het staal:
 - ~~o stalen met DS van 0.1% tot 2%: 20 g staalinname, geen water toevoegen~~
 - o stalen met DS van 2% tot 5%: 10 g staalinname, geen water toevoegen
 - o stalen met DS van 5% tot 20%: 8 g staalinname, 5 ml water toevoegen
 - o stalen met DS van 20% tot 50%: 4 g staalinname, 8 ml water toevoegen
 - o stalen met DS >50 %: 2 g staalinname, 10 ml water toevoegen

Opmerking: stalen met een DS gehalte lager dan 0.1% worden geanalyseerd als waterstaal; gebruik daarvoor de procedure voor afvalwater beschreven in WAC/IV/A/025

- voeg de IS toe en laat 15 min equilibreren
- voeg 10 ml ACN toe en schud hevig gedurende 1 min
- vortex gedurende 30 sec
- voeg het zoutmengsel toe (1 g NaCl + 4 g MgSO₄)
- schud gedurende 1 min
- vortex gedurende 30 sec
- centrifugeer 5 min bij 3500 tr/min
- ~~- voor stalen met een droge stofgehalte van 1% of hoger: neem ongeveer 1.5 ml van de bovenstaande fase af en breng over naar een PP-centrifugebuisje dat de dSPE adsorbentia bevat (PSA en C18EC). Indien nodig kan het extract ingedampt worden onder een N₂-stroom bij 40 °C alvorens toe te voegen aan de dSPE adsorbentia. Voor stalen met een droge stofgehalte tussen 0.1% en 1%: neem zoveel mogelijk van de bovenstaande fase af en damp in onder een N₂-stroom bij 40 – 65 °C tot ongeveer 1.5 ml; breng het ingedampt extract over in een PP-centrifugebuisje dat de dSPE adsorbentia bevat (PSA en C18EC)~~
- schud hevig gedurende 5 min
- centrifugeer 5 min bij 8000 tr/min
- ~~- breng de bovenstaande fase over naar een vial en damp droog onder stikstofstroom bij 60°C~~
- damp de bovenstaande fase in bij 40-45°C (niet laten droog dampen)
- neem het residu op in 0.5 ml MeOH en vortex gedurende 30 sec
- voeg 0.5 ml ultrapuur water toe en vortex gedurende 30 sec

Opmerking:

stalen met een DS gehalte lager dan 2% worden behandeld als een afvalwaterstaal: na homogeniseren (dmv een mixer) wordt een deelstaal genomen dat 1:1 gemengd wordt met methanol. Het deelstaal wordt voor analyse 5 keer verdund. De analyse gebeurt zoals beschreven in WAC/IV/A/025 voor afvalwater (50 ml staalinname). Stalen die verstopping van de SPE-kolom veroorzaken mogen ook dmv directe injectie geanalyseerd worden.

6.2 LC-MS/MS ANALYSE

Opm.: De houdbaarheid van preparaten bedraagt, bij bewaring in de koelkast, 1 maand. Preparaten die in de koelkast hebben gestaan dienen grondig gevortex te worden vooraleer deze in de injectie-automaat te plaatsen.

6.2.1 LC-CONDITIES

Een UPLC-analyse gebeurt bv. op een UPLC BEH C18 kolom, 1.7µm, 2.1 x 100 mm, met gradiëntelutie.

Typische UPLC-instellingen zijn:

- mobiele fase:
 - A= Water + 5 % MeOH en 2 mM ammoniumacetaat
 - B= MeOH + 2 mM ammoniumacetaat
- debiet: 0.3 ml/min
- kolomtemperatuur: 40°C
- injectievolume: 10 µl
- gradiënt:

Tijd	A%	B%
min	%	%
0,00	70	30
0,50	70	30
25,00	10	90
27,00	10	90
28,00	1	99
30,00	70	30

De LC-analyse kan ook gebeuren op een HPLC installatie, op een C18 kolom met gradiëntelutie.

Typische HPLC instellingen zijn:

- mobiele fase:
 - A= methanol
 - B= water + 2 mM ammoniumacetaat
- debiet: 1 ml/min.
- kolomtemperatuur: 35°C
- injectievolume: 100 µl
- gradiënt:

Time	A	B
min	%	%
0	50	50
15	100	0
16	100	0
17	50	50
23	50	50

Voor de detectie van FOSAA, 6:2 PAP en 8:2 PAP is een alkalische mobiele fase nodig; een voorbeeld van UPLC-instellingen is hieronder gegeven:

- mobiele fase:
 - A = Water + 2 mM ammoniumacetaat + NH₃ (pH 10.5)
 - B = ACN/MeOH 1/1 + 5 mM methylpiperidine
 - C = Water/MeOH/ACN/isopropanol 25/25/25/25
- debiet: 0.3 ml/min
- kolomtemperatuur: 40°C
- injectievolume: 10 µl
- gradiënt:

Tijd	A	B	C
	(%)	(%)	(%)
0.0	90	10	0
0.5	90	10	0
5	55	45	0
10	55	45	0
20	0	95	5
23	0	95	5
25	90	10	0

6.2.2 MS-CONDITIES

Alle opnamen worden met Multiple Reaction Monitoring (MRM) uitgevoerd, met ionisatie via electrospray in negatieve modus (ES⁻).

Typische instellingen voor de MS-acquisitie zijn hieronder voor een Waters Xevo TQ-S gegeven:

Ion Mode :	ES-
Cappillary Voltage :	1kV
Cone Voltage :	componentafhankelijk
Source Offset :	30V
Desolvation Temperature :	450°C
Source Temperature :	150°C
Desolvation :	800L/Hr
Cone :	150L/Hr
Nebuliser :	7Bar
Ion Energy1 :	0.9
Ion Energy2 :	1.1
Collision gas flow :	0.20ml/min
Collision energy:	componentafhankelijk

De onderstaande ionentransities worden geregistreerd. Tegelijk zijn typische UPLC retentietijden aangegeven. Deze kunnen verschuiven afhankelijk van de gebruikte kolom. In de tabel is ook aangegeven welke isotoop gemerkte inwendige standaard gebruikt kan worden voor de kwantificatie van de natieve verbinding. Om zoveel mogelijk problemen van geringe terugvinding of spreiding van resultaten te vermijden (agv. sorptie aan recipiëntwand of injector en/of matrixonderdrukking/versterking), dient ernaar gestreefd te worden om een zo groot mogelijk aantal overeenkomstige inwendige standaarden te gebruiken.

Compound	Parent (m/z)	Daughter (m/z)	(Q/q)	Cone (V)	Collision (V)	IS	Rt NH ₄ Ac (min)	Rt NH ₃ (min)
PFBA	213	169	Q	30	8	13C-PFBA	2.01	3.91
PFPeA	263	219	Q	30	8	13C-PFPeA	4.78	5.96
		69	q	40	8			
PFHxA	313	119	q	40	20	13C-PFHxA	8.72	7.24

		269	Q	40	8			
PFHpA	363	169	q	40	20	13C-PFHxA	12.21	8.75
		319	Q	40	11			
PFOA	413	169	q	40	17	13C-PFOA	14.94	11.81
		369	Q	40	11			
PFNA	463	169	q	40	17	13C-PFNA	17.13	14.48
		419	Q	40	11			
PFDA	513	219	q	40	20	13C-PFDA	18.95	15.69
		469	Q	40	11			
PFUnDA	563	169	q	40	23	13C-PFUnDA	20.5	16.57
		519	Q	40	11			
PFDODA	613	319	q	40	20	13C-PFDODA	21.84	17.27
		569	Q	40	11			
PFTrDA	663	319	q	40	23	13C-PFDODA	22.97	17.87
		619	Q	40	14			
PFTeDA	713	319	q	40	20	13C-PFTeDA	23.96	18.4
		669	Q	40	14			
PFHxDA	813	219	q	40	32	13C-PFHxDA	25.56	19.24
		769	Q	40	14			
PFODA	913	219	q	50	29	13C-PFHxDA	26.79	19.89
		869	Q	50	17			
PFBS	299	80	Q	50	41	13C-PFHxS	5.76	6.84
		99	q	50	41			
PFPeS	349	80	Q	50	32	18O2-PFHxS	9.53	8.09
		99	q	50	30			
PFHxS	399	80	Q	50	38	18O2-PFHxS	12.7	10.4
		99	q	50	32			
PFHpS	449	80	Q	50	41	13C-PFHxS	15.23	13.8
		99	q	50	36			
PFOS	499	80	Q	60	50	13C-PFOS	17.29	15.26
		99	q	60	40			
PFNS	549	80	Q	60	46	13C-PFOS	19.04	16.2
		99	q	60	45			
PFDS	599	80	Q	65	50	13C-PFOS	20.53	16.94
		99	q	65	50			
PFDODS	699	80	Q	65	49	13C-PFOS	22.95	18.11
		99	q	65	47			
4:2 FTS	327	80.5	q	40	26	13C 6:2 FTS	8.37	7
		306.9	Q	40	20			
6:2 FTS	427	80.7	q	40	28	13C 6:2 FTS	14.8	10.83
		406.9	Q	40	30			
8:2 FTS	527	80.7	q	40	32	13C 6:2 FTS	18.92	15.44
		506.9	Q	40	34			
10:2 FTS	627	80.7	q	40	37	13C 6:2 FTS	21.87	17.14
		606.9	Q	40	30			
PFOSA	498	78	Q	50	29	13C-PFOSA	19.99	14.67
		169	q	50	32			

MePFOSA	512	169 219	Q q	40 40	25 22	D3-MePFOSA	22.64	15.84
EtPFOSA	526	169 219	Q q	50 50	25 25	D3-MePFOSA	23.49	16.69
PFOSAA	556	419 498	q Q	86 86	26 28	D3-MePFOSAA	-	9.61
MePFOSAA	570	419 483	Q q	40 40	19 15	D3-MePFOSAA	19.7	16.05
EtPFOSAA	584	419 526	Q q	40 40	20 20	D3-MePFOSAA	20.44	16.45
6:2 PAP	443 443	79 97	q Q	28 28	46 18	13C 8:2 PAP	-	6.5
8:2 PAP	543	79 97	q Q	32 32	58 16	13C 8:2 PAP	-	8.62
6:2 diPAP	789	97 443	Q q	40 40	31 19	13C 8:2 diPAP	23.75	18.19
6:2/8:2 diPAP	889	97 443	Q q	40 40	30 20	13C 8:2 diPAP	25.18	19
8:2 diPAP	989	97 543	Q q	50 50	30 25	13C 8:2 diPAP	26.3	19.63
HFPO-DA	285	185 169	Q q	7 7	18 14	13C HFPO-DA	9.7	7.64
DONA	376.97	84.95 250.96	q Q	8 8	26 12	13C HFPO-DA	12.54	9.31
PFECHS	461	99 381	q Q	40 40	24 24	13C-PFOA	14.84	13.47
PFBSA	298	78 64	q Q	50 50	29 32	13C-PFOSA		
MePFBSA	312	219 65	q Q	40 40	25 22	13C-PFOSA		
MePFBSAA	370	283 312	q Q	86 86	26 28	13C-PFOSA		
PFHxSA	398	78 119	q Q	50 50	29 32	13C-PFOSA		
13C-PFBA	217	172	IS	30	8		2.01	3.9
13C-PFPeA	268	223	IS	30	8		4.77	5.96
13C-PFHxA	315	270	IS	40	11		8.72	7.24
13C-PFOA	417	372	IS	40	8		14.95	11.8
13C-PFNA	468	423	IS	40	11		17.13	14.47
13C-PFDA	515	470	IS	50	11		18.95	15.69
13C-PFUnDA	565	520	IS	50	14		20.5	16.57
13C-PFDoDA	615	570	IS	50	14		21.84	17.27
13C-PFTeDA	715	670	IS	50	14		23.96	18.4
13C-PFHxDA	815	770	IS	50	14		25.56	19.25
18O2-PFHxS	403	84	IS	50	40		12.7	10.41
13C-PFOS	503	80	IS	60	40		17.28	15.26
13C 6:2 FTS	429	409	IS	10	24		14.8	10.82

13C-PFOSA	506	78	IS	50	40		19.99	14.68
D3-MePFOSA	515	169	IS	50	40		22.62	15.82
D3-MePFOSAA	573	419	IS	40	20		19.69	16.03
13C 8:2 PAP	545	97	IS	32	16			8.62
13C 8:2 diPAP	993	97	IS	25	20		23.75	18.19
13C HFPO-DA	287	119	IS	10	18		9.7	7.64

Q: Transitie voor kwantificatie van de component

q: Transitie ter bevestiging (kwalificatie) van de kwantificatietransitie

6.2.3 IDENTIFICATIE EN INTEGRATIE

De aanwezigheid van natieve fluorverbindingen in de monsters wordt bevestigd op basis van de criteria voor retentietijden en ionenratio's zoals vermeld in CMA/6/D.

De identificatie van de isotoop aangerijkte verbindingen is eveneens gebaseerd op de karakteristieke m/z en de retentietijd.

De geïdentificeerde pieken worden geïntegreerd met behulp van de software van de apparatuur en manueel geverifieerd.

6.2.4 KALIBRATIE

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PFAS en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. De afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 20% bedragen.
- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie-oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PFAS en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend. De afwijking van elk punt tot de curve mag niet meer dan 15% bedragen.

7 BEREKENINGEN

Voor de monsterextracten worden de transitie's geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend. De bepalingsgrenzen van de methode bedragen voor de kwantitatieve PFAS in BVM ten hoogste 5 µg/kg ds per component voor stalen met een droge stof gehalte van meer dan 2% (zie ook onderstaande tabel). Voor stalen met minder dan 2% droge stof worden de concentraties uitgedrukt in ng/l; de bepalingsgrens bedraagt ten hoogste 100 ng/l per component.

Opmerkingen:

- Bij overschrijding van de bovenste grens van het werkgebied:
 - o wordt het extract maximum 10 keer verdund en opnieuw gemeten;
 - o als de terugvinding van de interne standaarden hoger ligt dan 70% mag meer dan 10 keer verdund worden met extra additie van interne standaard;
 - o alternatief wordt het staal opnieuw opgewerkt met minder staalinname en/of meer extractiesolvent.
- Voor PFOS, PFOA, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS bestaan de technische mengsels uit zowel lineaire als vertakte isomeren. De standaarden daarentegen zijn zuiver lineaire vormen. Kwantificeer, in afwachting van geschikte standaarden en duidelijke regelgeving/internationale afspraken, zowel de lineaire als de vertakte vormen gebruikmakend van de MRM transitie en RRF-waarde van de lineaire vorm.
- Voor PFOA, PFOS, PFOSA, MePFOSA, EtPFOSA en PFHxS worden zowel de lineaire vormen als de som van de lineaire en vertakte vormen bepaald. Deze som wordt gerapporteerd als resp. PFOAtotaal, PFOS-totaal, PFOSAtotaal, MePFOSAtotaal, EtPFOSAtotaal en PFHxStotaal.
- Voor de bepaling van totaal PFAS wordt de som gemaakt van de concentraties van de kwantitatieve PFAS, waarbij het "lower bound" principe toegepast wordt.
- Indien de vertakte PFAS afzonderlijk gerapporteerd dienen te worden dan worden deze berekend als het verschil van het resultaat voor de lineaire en vertakte vormen en het resultaat van de lineaire vorm.
- De rapportagegrenzen voor stalen met een droge stof gehalte van 2% tot 100% mogen niet hoger liggen dan deze in onderstaande tabel:

	Rapportagegrens µg/kg ds
PFPeA	3
PFHxA	2
PFHpA	2
PFOA	2
PFNA	1
PFDA	1
PFUnDA	1
PFDoDA	1
PFTTrDA	1
PFTeDA	1
PFHxDA	2

PFBS	1
PFPeS	1
PFHxS	1
PFHpS	1
PFOS	3
PFNS	1
4:2 FTS	1
6:2 FTS	3
8:2 FTS	1
PFHxSA	1
PFOSA	1
MePFOSA	1
DONA	1
PFECHS	1
PFHxSA	3
PFOAtotaal	2
PFOStotaal	3
PFOSAtotaal	1
MePFOSAtotaal	1
EtPFOSAtotaal	3
PFHxStotaal	1

8 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, controle op gevoeligheid, controlestaal, driftcontrole en onafhankelijke controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

8.1 TERUGVINDING VAN DE ISOTOOPGEMERKTE FLUORVERBINDINGEN

Voor elk monster wordt de terugvinding van isotoopgemerkte inwendige standaarden bepaald, d.i. de experimenteel teruggevonden hoeveelheid van elk van de bij het begin van de analyse toegevoegde standaarden. Dit gebeurt door vergelijking van de oppervlakte van de isotoop aangerijkte verbinding bekomen voor het monster ($A_{is}(\text{monster})$) t.o.v. de oppervlakte verwacht voor een kalibratiestandaard ($A_{is}(\text{kalibratiestandaard})$) waarin ongeveer dezelfde concentratie aan natieve verbinding aanwezig is als gemeten in het monsterpreparaat (dit om rekening te houden met de onderdrukking van het signaal van de isotoopgemerkte verbinding door de coëluerende natieve verbinding). De terugvinding wordt gegeven door:

$$R\% = A_{is}(\text{monster}) * 100 / A_{is}(\text{kalibratiestandaard})$$

Het terugvindingsrendement is afhankelijk van sorptiefenomenen, signaalsuppressie/versterking door matrixbestanddelen en extractie/clean up rendement. Voor een verantwoorde kwantificering dient het terugvindingsrendement van de ^{13}C -gemerkte fluorverbindingen minimaal 30 % en maximaal 200 % te bedragen. Indien desgevallend (bv. indien geen monster meer beschikbaar is of indien heranalyse niet relevant is i.f.v. gebruik van het resultaat ...) toch resultaten worden gerapporteerd waarbij aan het criterium voor terugvinding niet voldaan is, dient dit als opmerking op het verslag vermeld te worden.

9 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

10 REFERENTIES

- Determination of 16 Per and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Processed Food using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS), Susan Genualdi and Lowri deJager, FDA Foods Program Compendium of Analytical Laboratory Methods (2021)
- Method Development and Validation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Foods from FDA's Total Diet Study Program, Susan Genualdi et al., J. Agric. Food Chem. 2021, 69, 5599–5606
- ISO 21675:2019: Water quality — Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water — Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)

Oplosmiddelen specifiek

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	BELANGRIJKE OPMERKINGEN	3
4	APPARATUUR EN MATERIAAL	4
5	REAGENTIA EN OPLOSMIDDELEN	4
6	MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING	5
7	ANALYSEPROCEDURE	5
7.1	<i>Monstervoorbereiding</i>	5
7.2	<i>GC-analyse</i>	6
7.3	<i>Kalibratie</i>	6
7.4	<i>Verwerking van het chromatogram</i>	7
7.5	<i>Heranalyse van negatieve stalen</i>	7
8	BEREKENINGEN	7
8.1	<i>Responsfactor (kalibratie)</i>	7
8.2	<i>Totaalgehalte aan oplosmiddelen</i>	7
9	KWALITEITSCONTROLE	8
9.1	<i>Responslineariteit</i>	8
9.2	<i>Solventblanco</i>	8
9.3	<i>Controlestaal en duplicaatanalyse</i>	8
10	METHODEKARAKTERISTIEKEN	8
11	VEILIGHEID	9
BIJLAGE A		10

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/Q van december 2011.

Deze procedure beschrijft de kwantitatieve bepaling van het totaalgehalte aan organische oplosmiddelen in oliestalen en vaste, niet-waterige stalen (watergehalte kleiner dan 30%) met behulp van gaschromatografie met vlamionisatie-detectie. Conform de Vlaamse milieuwetgeving is deze aspecifieke methode van toepassing op afvalolie (m.b.t. het gebruik ervan als brandstof, het toegelaten gehalte bedraagt 2 m/m%) en op vaste afvalstoffen (m.b.t. de keuze van het type stortplaats, het toegelaten gehalte bedraagt 1-3 m/m%); ze kan ook toegepast worden op bodemstalen.

Onder organische oplosmiddelen wordt gerekend elke verbinding die op een apolaire kolom een gaschromatografische retentietijd geeft kleiner dan of gelijk aan deze van dodecaan (kookpunt = 216°C).

De aantoonbaarheidsgrens voor iso-octaan, dat als referentie-oplosmiddel gebruikt wordt, bedraagt minder dan 0.001 m/m% in geval van bodem en vaste afvalstoffen, en minder dan 0.02 m/m% in geval van oliestalen.

2 PRINCIPE

Oliestalen worden met dichloormethaan verdund. Vaste stalen worden rechtstreeks, d.i. zonder voorafgaandelijke droging met Na₂SO₄, aan een sonicatie-extractie met aceton onderworpen.

De verdunningen/extracten worden in een gaschromatograaf, uitgerust met een vlamionisatie detector (FID), geïnjecteerd. De geïntegreerde piekoppervlakten van alle pieken met een retentietijd kleiner dan of gelijk aan deze van dodecaan worden gesommeerd en aan de hand van externe kalibratie met iso-octaan omgerekend naar een totaalgehalte aan oplosmiddelen. Als referentiestof werd gekozen voor iso-octaan omwille van zijn gemiddelde detectorrespons en retentietijd.

Bij stalen waarvoor de normwaarde niet werd overschreden dient een controle te gebeuren op het al dan niet aanwezig zijn van met aceton of dichloormethaan coëluerende verbindingen. Hiervoor wordt de extractie en meting met een ander solvent, nl. CS₂, hernomen.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Met toenemende oxidatiegraad van de koolstofatomen in de verbindingen neemt de respons in een vlamionisatiedetector af, zodat in geval van polaire oplosmiddelen zich een onderschatting van het werkelijke gehalte voordoet. Dit geldt in het bijzonder voor gehalogeneerde koolwaterstoffen, waar met toenemende substitutie van waterstofatomen door chlooratomen een zwakker detectorsignaal mag verwacht worden. Voor het controlestaal van organische solventen in olie (zie 5), dat een overmaat aan gechloreerde en polaire oplosmiddelen bevat, bedraagt de terugvindingswaarde t.o.v. de werkelijke waarde slechts ca. 70 %.

Deze methode houdt geen identificatie van de aanwezige verbindingen in. Desgewenst dient overgegaan te worden op een specifieke bepaling van vluchtige organische verbindingen, zoals beschreven in CMA/3/E.

Analyse van natte slibmonsters volgens de hier beschreven werkwijze, zonder specifieke aanpassingen, houdt het risico in dat apolaire oplosmiddelen niet of onvolledig worden geëxtraheerd met het verkregen aceton/water mengsel, en wordt bijgevolg ontraden.

Indien analyses worden uitgevoerd op stalen met een watergehalte groter dan 30% dan worden de resultaten gerapporteerd met de vermelding "onder voorbehoud".

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 4.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 4.3 glazen monsternameflesjes van 25 ml afsluitbaar met een perforeerbaar septum
- 4.4 maatkolven van 10 ml met glazen of teflon stop
- 4.5 ultrasoonbad
- 4.6 centrifuge (min. 2000 toeren/min) en afsluitbare glazen of teflon centrifugebuizen van 25 ml
- 4.7 0,2 µm microfilter
- 4.8 GC-FID met splitinjector, injectieautomaat en datastation voor acquisitie en analyse
- 4.9 capillaire GC kolom met apolaire stationaire fase (5% fenyl-methylsilicoon), met een lengte van 25-60m, een diameter van 0.15 tot 0.32 mm en een filmdikte van 0.25 tot 3µm
- 4.10 injectiespuit van 10 µl

5 REAGENTIA EN OPLOSMIDDELEN

- 5.1 dichloormethaan, aceton: residu-analyse
- 5.2 iso-octaan: p.a.
- 5.3 dodecaan: 'pro synthese'.
- 5.4 kalibratie standaard-werkoplossingen in dichloormethaan (m.b.t. analyse van olie):
 - maak minstens 3 oplossingen van iso-octaan en dodecaan in dichloormethaan, met concentraties gaande van 5 tot 5000 µg/g; gravimetrisch wordt een oplossing van ongeveer 5000 µg/g bereid en hieruit, door successieve verdunning, de overige oplossingen
- 5.5 kalibratie standaard-werkoplossingen in aceton (m.b.t. analyse van vaste stoffen):
 - maak minstens 3 oplossingen van iso-octaan en dodecaan in aceton, met concentraties gaande van 5 tot 5000 µg/g; gravimetrisch wordt een oplossing van ongeveer 5000 µg/g bereid en hieruit, door successieve verdunning, de overige oplossingen
- ~~5.6 kalibratie standaard-werkoplossingen in CS₂ (ter detectie van DCM of aceton of andere met~~
- ~~5.7 het extractiesolvent coeluërende verbindingen):~~
 - ~~• maak minstens 3 oplossingen van iso-octaan en dodecaan in CS₂, met concentraties gaande van 5 tot 5000 µg/g; gravimetrisch wordt een oplossing van ongeveer 5000 µg/g bereid en hieruit, door successieve verdunning, de overige oplossingen~~
- 5.8 controle standaard-werkoplossing in dichloormethaan:
 - hiervoor wordt een oplossing uit het middengebied van bovenstaande kalibratiereeks gebruikt (bv. 500 µg/g iso-octaan en 500 µg/g dodecaan)
- 5.9 controle standaard-werkoplossing in aceton:
 - hiervoor wordt een oplossing uit het middengebied van bovenstaande kalibratiereeks gebruikt (bv. 500 µg/g iso-octaan en 500 µg/g dodecaan)

5.10 ~~controle standaard werkoplossing in CS₂:~~

- ~~• hiervoor wordt een oplossing uit het middengebied van bovenstaande kalibratiereeks gebruikt (bv. 500 µg/g iso-octaan en 500 µg/g dodecaan)~~

De houdbaarheid van de standaardoplossingen, bij bewaring in de koelkast, bedraagt 3 maanden.

5.11 controlestaal van organische solventen in olie:

- in minerale olie (Castrol Castrolube 30 of gelijkwaardig) worden de volgende verbindingen opgelost, elk in een concentratie van 4 mg/g : 1,1-dichloorethaan, methylethylketon, n-hexaan, n-butanol, chloroform, tetrahydrofuraan, 1,1,1-trichloorethaan, 1,2-dichloorethaan, benzeen, tetrachloorkoolstof, cyclohexaan, iso-octaan, n-heptaan, trichloorethyleen, n-propylacetaat, methylcyclohexaan, methylisobutylketon, toluen, isobutylacetaat, 1,1,2-trichloorethaan, n-octaan, n-butylacetaat. De houdbaarheid van het controlestaal, bij bewaring in de koelkast bedraagt 2 jaar

5.12 controlestaal van white spirit in olie:

- in minerale olie (Castrol Castrolube 30 of gelijkwaardig) wordt white spirit, waarvan geverifieerd werd dat die geen componenten bevat met retentietijden groter dan dodecaan, opgelost in een concentratie van 5 m/m%

Omwille van houdbaarheids- en homogenisatieproblemen is een controlestaal voor vaste matrices niet mogelijk; ter vervanging wordt op regelmatige tijdstippen een duplicaatanalyse van een reëel staal uitgevoerd ofwel wordt gebruik gemaakt van een bodem die voor elke analysereeks gedopeerd wordt met bovenstaand oliecontrolemonster.

6 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 MONSTERVOORBEREIDING

Van oliemonsters wordt ongeveer 0,25 g (tot op 0,001 g nauwkeurig) afgewogen in een maatkolf van 10 ml. De olie wordt verdund met dichloormethaan tot aan de maatstreep; het totaalgewicht wordt genoteerd.

Van vaste afvalstoffen en bodem wordt ongeveer 10 g (tot op 0,01 g nauwkeurig) afgewogen in een glazen monsternaflesje. Hieraan wordt ongeveer 10 g aceton (tot op 0,01 g nauwkeurig) toegevoegd; het flesje wordt afgesloten m.b.v. een crimp-cap en gedurende 30 minuten in een ultrasoonbad geplaatst. Indien na bezinken de bovenstaande vloeistof voldoende helder is wordt rechtstreeks, m.b.v. een glazen wegwerppipet, de nodige hoeveelheid overgebracht in een GC autoinjectorvial. In geval gesuspendeerde deeltjes aanwezig blijven wordt voor het overbrengen een

aceton-resistente spuit uitgerust met een 0,2 µm microfilter gebruikt, of wordt desnoods het mengsel gecentrifugeerd.

De houdbaarheid van preparaten, bij bewaring in de koelkast, bedraagt 1 week.

Het langdurig in contact blijven van vaste stalen met aceton kan aanleiding geven tot vorming van artefactpieken (te wijten aan acetondimerisatie). Het overbrengen van het extract moet dan ook zo spoedig mogelijk te gebeuren. De dimerisatie is een gevolg van aldolcondensatie die gecatalyseerd wordt door zure en basische substanties. De gevormde verbindingen zijn diacetonalkohol (4-hydroxy-4-methyl-2-pentanon) en mesityloxide (4-methyl-3-penten-2-on).

7.2 GC-ANALYSE

Het bodem- of vaste afvalextract of de olieverbodning worden rechtstreeks in de gaschromatograaf met vlamionisatiedetector geïnjecteerd. De typische instellingen van de gaschromatograaf, bij gebruik van een 60m x 0.25 mm x 1µm DB-5 kolom, worden hieronder samengevat:

draaggas en druk:	helium, 100 kPa
injectie:	split, split vent = 30 ml/min
	temperatuur = 275°C
	injectievolume = 2 µl
detectie:	FID
	temperatuur = 325°C
temperatuursprogramma GC-oven:	50°C, 3 min isoth.
	met 15°C/min naar 245°C
	met 30°C/min naar 300°C, 2 min isotherm
	met 10°C/min naar 325°C, 15.5 min isoth.

De laatste stap van het GC-temperatuursprogramma dient om eventuele weinig vluchtige bestanddelen uit de kolom te verwijderen, en wordt niet toegepast bij injectie van standaarden en solventblanco's)

Een voorbeeld van een chromatogram van een staal is weergegeven in figuur I in bijlage, samen met dat van de kalibratie-oplossing.

7.3 KALIBRATIE

Op regelmatige basis wordt een reeks kalibratie-oplossingen in oplopende concentratie, van 5 tot 5000 µg/g, geïnjecteerd. De piekoppervlakte van iso-octaan wordt in de chromatogrammen van de verschillende kalibratie-oplossingen gemeten. De oppervlakten worden uitgezet i.f.v. de concentratie. De lineariteit wordt gecontroleerd en indien nodig wordt het lineaire bereik verengd (zie hieronder). Uit de helling van de rechte wordt de responsfactor berekend op basis waarvan de gehalten in de monsters bepaald worden (zie hieronder).

De kalibratierechte dient niet bij elke analysereeks geconstrueerd te worden. Wel wordt aan de hand van een kalibratie-oplossing uit het middengebied van de kalibratiereeks om een welbepaald aantal stalen, bv. 5 nagegaan of het bekomen signaal niet te sterk afwijkt van de te bekomen waarde. Een maximale afwijking van 10% t.o.v. de kalibratierechte is toegelaten. Is de afwijking groter dan dient de kalibratierechte opnieuw geconstrueerd te worden.

7.4 VERWERKING VAN HET CHROMATOGRAM

De integratiewaarden van alle pieken met een retentietijd kleiner dan of gelijk aan deze van dodecaan en met een oppervlakte groter dan 1/1000 van de oppervlakte van de iso-octaanpiek bij de normwaarde (in te stellen drempelwaarde) worden gesommeerd.

De integratiewaarden van typische solventpieken, zichtbaar in de chromatogrammen van de solventblanco geïnjecteerd voor elk preparaat, worden van de totale integratiewaarde afgetrokken, evenals de integratiewaarden van eventuele artefactpieken. Met name bij de extractie van vaste stoffen met aceton kunnen dergelijke artefactpieken ontstaan, te wijten aan acetondimerisatie (zie hierboven); het betreft normaal 2 grote pieken, die eluëren in het retentietijdgebied van 9-11 min., ca. 0.9 min. van elkaar gescheiden (voor bovenvermelde GC-omstandigheden); bij twijfel dient de identiteit geconfirmeerd te worden m.b.v. GC-MS in scan modus.

7.5 HERANALYSE VAN NEGATIEVE STALEN

Wordt na berekening (zie hieronder) geen overschrijding van de normwaarde vastgesteld dan wordt de bovenstaande analyse hernomen na extractie of verdunning met CS₂ i.p.v. aceton resp. DCM. De pieken gelegen in het retentietijdgebied van aceton resp. DCM worden geïntegreerd en de integratiewaarden worden gesommeerd bij de waarden bekomen onder 7.4.

8 BEREKENINGEN

8.1 RESPONSFACTOR (KALIBRATIE)

De responsfactor RF_{IO} wordt gegeven door de verhouding van het waargenomen FID signaal A voor een kalibratie-oplossing van iso-octaan en de concentratie C.

In de praktijk wordt gebruik gemaakt van een kalibratiereeks (zie hierboven). Voor oplopende concentraties aan iso-octaan worden de gemeten A_i -waarden uitgezet i.f.v. de C_i -waarden en na lineaire regressie wordt uit de helling van de rechte de $\langle RF_{IO} \rangle$ -waarde bekomen. De rechte wordt door 0 geforceerd.

$$\langle RF_{IO} \rangle = \frac{A_i}{C_i}$$

8.2 TOTAALGEHALTE AAN OPLOSMIDDELEN

Het totaalgehalte van oplosmiddelen in het staal wordt bepaald uitgaande van de responsfactor van iso-octaan en de gesommeerde piekoppervlakten van het chromatogram van het staal:

$$C_{tot} = \frac{\sum A_i \cdot m}{\langle RF_{IO} \rangle \cdot G} \cdot \frac{1}{DS \cdot 100}$$

met:

C_{tot} = totaalgehalte aan oplosmiddelen in het staal (in m/m%)

$\sum A_i$ = gesommeerde piekoppervlakten in het chromatogram van het staal, cfr 7.4 en 7.5

$\langle RF_{IO} \rangle$ = responsfactor (in g/ μ g)

m = gewicht (in g) van de verdunning (olie) of het extract (vaste stof)

G = hoeveelheid (in g) staal afgewogen voor analyse

DS = droge stof gehalte (in %) van het staal (100 indien niet van toepassing).

Voor rapportering worden de gehalten afgerond tot op 2 beduidende cijfers.

9 KWALITEITSCONTROLE

9.1 RESPONSILINEARITEIT

De lineariteit van de detectorrespons wordt gecontroleerd aan de hand van minstens 3 iso-octaan standaardoplossingen met concentraties variërend van 5 tot 5000 µg/g (zie 5 en 7.3). De gemeten piekoppervlakte A_i wordt uitgezet i.f.v. van de concentratie C_i . De variatiecoëfficiënt V_{x0} (zie ISO 8466-1:1990) van de rechte mag niet groter zijn dan 10 %. Bij uitzetten van A_i/C_i i.f.v. C_i mag de maximale afwijking t.o.v. de gemiddelde A_i/C_i -waarde 10% bedragen.

Een controle van de lineariteit wordt op regelmatige basis en na elke ernstige instrumentele ingreep uitgevoerd.

9.2 SOLVENTBLANCO

Om een welbepaald aantal stalen, bv. 10, wordt een solventblanco geïnjecteerd. Het chromatogram van het gebruikte verdunnings- of extractiesolvent mag geen pieken bevatten groter dan de ingestelde integratiedrempelwaarde, andere dan deze van het solvent zelf en van typische solventonzuiverheden. Voor deze laatste dient bij de sommatie van de piekoppervlakten in de chromatogrammen van de stalen gecorrigeerd te worden, cfr. 7.4.

Ook dient men de chromatogrammen steeds op mogelijke monsteroverdracht te controleren.

9.3 CONTROLESTAAL EN DUPLICAATANALYSE

Bij elke reeks oliestalen wordt een olie-controlestaal (white spirit of solventmengsel, zie 5) meegenomen. Het gehalte aan organische oplosmiddelen wordt bijgehouden in de daarvoor voorziene controlekaart

Bij elke reeks van tenminste 10 vaste stalen wordt een duplicaatanalyse uitgevoerd. **Voor stalen met meer dan 70% droge stof dient de verhouding van de twee bekomen resultaten tussen 0.80 en 1.20 gelegen te zijn (voor een gehalte aan oplosmiddelen groter dan 0.05 m/m%).** Alternatief kan de terugvinding bepaald worden van een bodemonster dat vlak voor de analyse wordt gedopeerd met het bovenstaande oliecontrolestaal.

~~10 METHODEKARAKTERISTIEKEN~~

~~De juistheid van de methode is afhankelijk van de aard van de aanwezige solventen. Voor meer polaire solventen wordt een onderschatting van het werkelijke gehalte waargenomen. De terugvinding van het olie-controlemonster met white spirit bedraagt 90%. Voor het olie-controlemonster met diverse organische solventen bedraagt de terugvinding slechts 70%. De herhaalbaarheid bedraagt minder dan 10%.~~

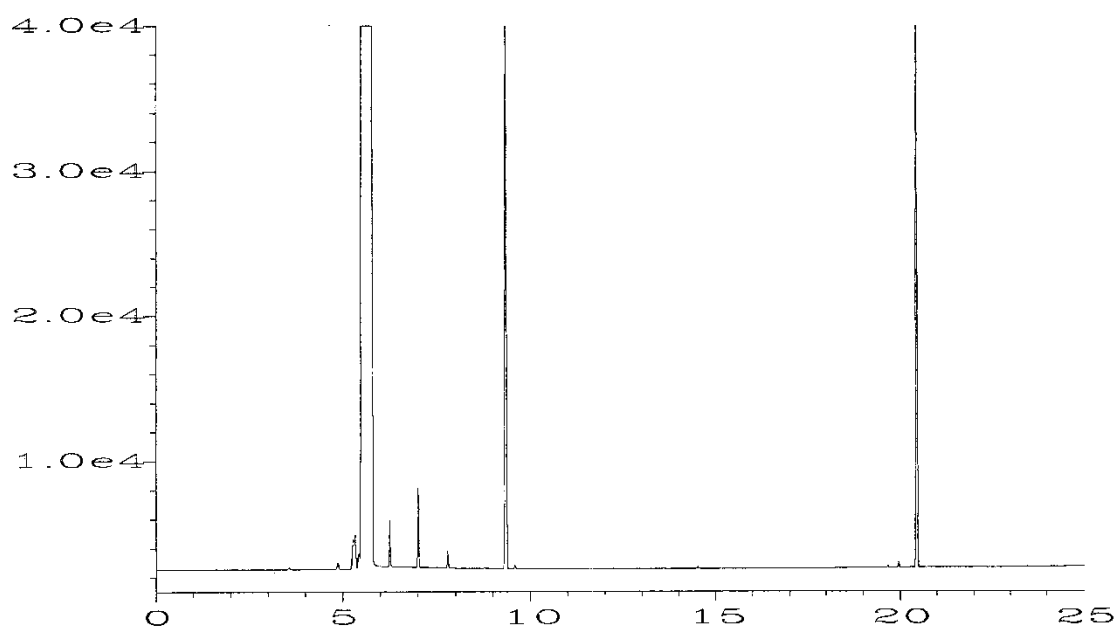
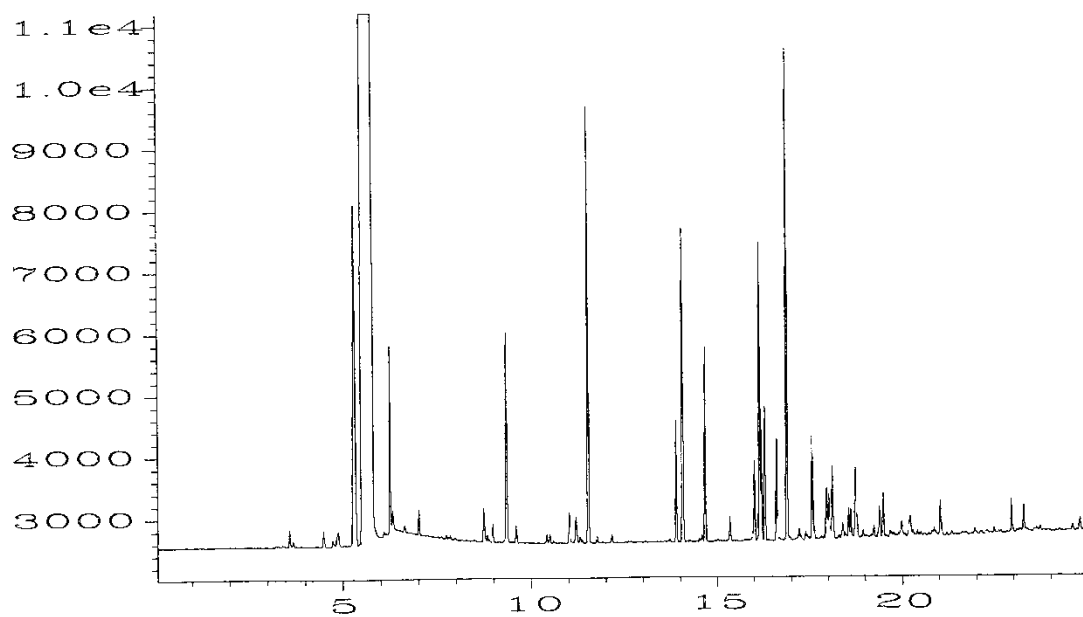
~~De aantoonbaarheidsgrens voor iso-octaan, dat als referentie-oplosmiddel gebruikt wordt, bedraagt minder dan 0.001 m/m% in geval van bodem en vaste afvalstoffen, en minder dan 0.02 m/m% in geval van oliestalen.~~

10 VEILIGHEID

De te analyseren monsters bevatten potentieel giftige en kankerverwekkende stoffen. De behandeling van de stalen wordt dan ook bij voorkeur in een geventileerde kast uitgevoerd.

BIJLAGE A

Figuur 1: GC-chromatogrammen voor kalibratie-oplossing (iso-octaan en dodecaan) en staal



Minerale olie met GC/FID

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	APPARATUUR EN MATERIAAL	3
4	REAGENTIA EN STANDAARDEN	4
5	MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING	5
6	ANALYSEPROCEDURE	6
6.1	<i>Extractie</i>	6
6.1.1	Bodem, slib en vast afval	6
6.1.2	Water	8
6.2	<i>Zuivering met florisil</i>	9
6.2.1	Testen van de florisilkwaliteit	9
6.2.2	Zuivering van extracten en concentrering	9
6.3	<i>GC-FID analyse</i>	10
6.3.1	Instellingen van de gaschromatograaf	10
6.3.2	Meting	10
6.3.3	Kalibratie	11
6.3.4	Kwalitatieve beschrijving van de verontreiniging	11
7	BEREKENINGEN	12
7.1	<i>Relatieve responsfactor</i>	12
7.2	<i>Gehalte aan minerale olie in de stalen</i>	13
8	KWALITEITSCONTROLE	13
8.1	<i>Lineariteit</i>	13
8.2	<i>Gaschromatografische karakteristieken</i>	14
9	PRESTATIEKENMERKEN	14
10	REFERENTIES	14
BIJLAGE A		15

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/R.1 van september 2021.

Deze methode beschrijft de kwantitatieve bepaling van het minerale olie gehalte in bodem, sediment, slib, vast afval en water met behulp van gaschromatografie.

Deze methode geldt niet voor de bepaling van minerale olie in afvalstoffen die in of als meststof of bodemverbeterend middel worden gebruikt zoals compost, digestaten, aanverwante input- en outputstromen van de verwerking van biologisch afval, zuiveringsslib. Hiervoor geldt de methode CMA/3/W.

Onder minerale olie wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die met een mengsel hexaan/aceton extraheerbaar zijn uit vaste matrices of met hexaan uit water, die niet adsorberen aan florisil en die gaschromatografeerbaar zijn met retentietijden gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan (op een apolaire kolom).

Opmerking: olieverontreinigingen waar een vluchtige fractie aanwezig is, worden met de onderstaande methode in onvoldoende mate teruggevonden. Zo ook worden aromatische en zwak polaire verbindingen, al dan niet bestanddeel van olieproducten, niet kwantitatief teruggevonden.

2 PRINCIPE

Waterstalen worden geëxtraheerd met hexaan.

Vaste monsters en slibmonsters met voldoende hoog droge stof gehalte worden eerst vermengd met diatomeeënaarde of natriumsulfaat (Na_2SO_4) als droogmiddel en nadien aan een PLE-extractie ('pressurized liquid extraction') of soxhletextractie met een n-hexaan/aceton mengsel onderworpen. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt een soxhletextractie uitgevoerd.

De extracten worden gezuiverd met florisil om de polaire verbindingen te verwijderen.

De gezuiverde extracten worden indien nodig ingedampt en met behulp van een niet-discriminerend injectiesysteem geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een apolaire kolom en een vlamionisatiedetector. De totale oppervlakte van het chromatogram gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan wordt geïntegreerd en vergeleken met de oppervlakte bekomen voor een kalibratiestandaard van diesel en motorolie. Er wordt gebruik gemaakt van de interne standaard methode, waarbij een gekende hoeveelheid n-tetracontaan na de extractie toegevoegd wordt.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 mortier en stamper (porcelein)
- 3.4 in geval van PLE-extractie: PLE-toestel dat geschikt is voor een staalinname van ongeveer 10 g en dat toelaat te werken bij een minimale druk van 40 bar bij een temperatuur van 100°C
- 3.5 in geval van soxhletextractie: soxhletapparaat en elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling

- 3.6 gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton en vervolgens hexaan of petroleumether
- 3.7 gekalibreerde puntbuisjes
- 3.8 erlenmeyers van 100 en 250 ml
- 3.9 scheitrechters van 1000 tot 2000 ml
- 3.10 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet of een Rotavapor
- 3.11 gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een niet-discriminerend injectiesysteem (on-column of koude PTV injector), een vlamionisatiedetector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkings-programmatuur; de gaschromatograaf is eventueel uitgerust met een on-column groot-volume injector
- 3.12 capillaire kolommen met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenylsiloxaan), van 10 tot 25 m lengte, met een diameter van 0,10 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0,25 μm
- 3.13 opmerking: voor de karakterisatie van de olieverontreiniging met GC/MS (zie 6.3.5) dient gebruik gemaakt te worden van een kolom met voldoende scheidend vermogen. Het gaschromatografisch scheidingspercentage (hoogte vallei/hoogte laagste piek) van phytaan en n-octadecaan dient in dat geval kleiner te zijn dan 30%.
- 3.14 injectiespuit van 10 μl

4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

4.1 n-hexaan, aceton: residu-analyse kwaliteit

opmerking: in plaats van n-hexaan kan ook n-heptaan, isohexaan, cyclohexaan of petroleumether (40°-60°C) gebruikt worden

- 4.2 natriumsulfaat (Na_2SO_4): granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.3 diatomeeënaarde (celite, kieselguhr, ..): korrelgrootte 0,01-0,04 mm
- 4.4 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid
- 4.5 zoutzuur
- 4.6 magnesiumsulfaat (MgSO_4)
- 4.7 NMI-kalibratiemengsel van minerale oliën, bestaande uit een dieselolie en een motorolie, zoals verkrijgbaar in de handel (NMI VSL-01)
- 4.8 kalibratiemengsel van even n-alkanen, lopende van C10 tot C40
- 4.9 n-decaan (C10)
- 4.10 n-tetracontaan (C40)
- 4.11 4-cholesten-3-on
- 4.12 tetraline
- 4.13 florisil, korrelgrootte 0,15 mm tot 0,25 mm (60-100 mesh), gedurende 16 uur verhit bij 140°C en vervolgens bewaard in een exsiccator

Kalibratie- en testoplossingen (in geval van groot-volume injectie dienen de concentraties van de onderstaande oplossingen aangepast te worden in functie van het injectievolume)

- 4.14 kalibratie-werkoplossingen: deze bevatten NMI-olie in hexaan in concentraties van 50 tot 10000 $\mu\text{g/ml}$, elke oplossing bevat 100 $\mu\text{g/ml}$ n-C40 als interne standaard
- 4.15 controle-werkoplossing voor de controle van de kalibratierechte: deze bevat 5000 $\mu\text{g/ml}$ NMI-olie in hexaan en 100 $\mu\text{g/ml}$ n-C40 als interne standaard

- 4.16 werkoplossing van even n-alkanen in hexaan, elk in een concentratie van 10 µg/ml, voor het vastleggen van de retentietijden
- 4.17 interne standaardoplossing van 1000 µg/ml n-decaan en 1000 µg/ml n-tetracontaan in hexaan, de oplossing wordt bereid uit de zuivere producten, de oplossing wordt aan de stalen toegevoegd na de extractie en dient ter controle van het goede verloop van de analyse en voor de markering van het begin- en eindpunt van de integratie, de oplossing wordt bewaard bij kamertemperatuur en wordt vóór gebruik gesoniceerd om eventueel uitgekristalliseerd C40 terug op te lossen
- 4.18 doperingsoplossing van 40000 µg/ml NMI-olie in aceton, voor de bepaling van de terugvinding (bij hogere concentraties bestaat kans tot ontmenging in de koelkast)
- 4.19 testoplossing voor de bepaling van de kwaliteit van florasil, bevattende 50 µg/ml tetraline, 50 µg/ml decaan en 200 µg/ml 4-cholesten-3-on in hexaan

5 MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

Van waterstalen met een zichtbare drijflaag wordt geen kwantitatieve bepaling uitgevoerd. De identiteit van de drijflaag wordt wel onderzocht. In het rapport wordt de aanwezigheid van een drijflaag gemeld samen met de identiteit.

Grondwaterstalen (gewoonlijk bemonsterd in het kader van bodemonderzoek) worden bij aankomst in het labo opgeschud en men laat de stalen gedurende minstens 4 uur rusten zodat de deeltjes kunnen uitzakken. Aansluitend worden de stalen voorzichtig gedecanteerd. Niet meer dan de helft van de bovenstaande waterlaag wordt gedecanteerd om zo weinig mogelijk deeltjes in bewerking te nemen. Alle andere types waterstalen worden in de regel niet vooraf gedecanteerd!

Voor vaste stalen met gering watergehalte zoals bodemstalen wordt standaard een PLE-extractie met hexaan/aceton toegepast. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone soxhletextractie met hexaan/aceton. Voor stalen met een watergehalte van meer dan 30% (bv. waterbodemp na decantatie, zuiveringsslib enz.) is enkelvoudige PLE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de PLE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag. In dat geval wordt de extractie met soxhlet uitgevoerd. In geval van baggerspecie en waterbodemp kan het monster ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C alvorens de PLE-extractie uit te voeren. Bodemstalen met een watergehalte van minder dan 40% kunnen ook met dubbele PLE extractie geëxtraheerd worden.

Shreddermaterialen die plastic componenten bevatten kunnen problemen geven bij warme extractie met aceton/hexaan; shreddermaterialen met plastic worden daarom steeds geëxtraheerd met hexaan alleen.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

6.1.1 BODEM, SLIB EN VAST AFVAL

Werkwijze voor PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bijvoorbeeld 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig
- weeg minstens een equivalente hoeveelheid diatomeeënaarde af, tot op 0,01 g nauwkeurig, vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt
- breng in de extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vul de extractiecel verder op met zeezand
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap'
- voer de PLE-extractie uit met onderstaande basisinstellingen:

DRUK	70-100 bar
TEMPERATUUR	100 °C
SOLVENT	aceton 50%
	n-hexaan 50%

Opmerking: naargelang het gebruikte PLE-toestel kunnen bijkomende parameters ingesteld worden zoals extractieduur enzovoort. Deze dienen geoptimaliseerd te worden voor maximaal extractierendement van de minerale olie. In de onderstaande tabel zijn de specifieke instellingen gegeven voor de Dionex ASE-200:

EXTRACTIECYCLES	1
HEAT	5 min
STATIC	5 min
FLUSH%	60 vol
PURGE	150 sec
CYCLES	1

- breng het extract over naar een scheidrecther en spoel de opvangvial na met 10 ml hexaan; voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing toe zodat de concentratie van C40 in het eindextract ongeveer 100 mg/l zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden in functie van het injectievolume)
- verwijder de aceton door het extract gedurende enkele minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO_4 bevat, voeg om de scheiding te bevorderen eventueel een additionele hoeveelheid hexaan toe
- droog het extract met Na_2SO_4
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume (bijvoorbeeld 50 ml) of bepaal het exacte gewicht

Werkwijze voor dubbele PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig;
- weeg een hoeveelheid droogmiddel (diatomeeënaarde of natriumsulfaat) af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;

- breng in de extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig (indien nodig wordt het monster verdeeld over 2 cellen); vul de extractiecel verder op met zeezand;
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap';
- voer een eerste extractie uit met aceton, met onderstaande typische PLE instellingen;

HEAT	5 min	PRESSURE	70 - 100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Aceton 100 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	- %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- voer een tweede extractie uit met aceton/hexaan, met onderstaande typische PLE instellingen;

HEAT	5 min	PRESSURE	70 - 100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Aceton/Hexaan 50/50
PURGE	150 sec	SOL # 2	- %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- Voeg beide extracten samen en homogeniseer
- verwijder de aceton door het extract gedurende enkele minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO₄ bevat, voeg om de scheiding te bevorderen eventueel een additionele hoeveelheid hexaan toe
- droog het extract met Na₂SO₄
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume of bepaal het exacte gewicht

Werkwijze voor soxhletextractie:

- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen van aceton/hexaan (50/50) gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof;
- voer, in geval van een slibmonster of soortgelijk vrij nat monster, eerst een chemische droging van het monster uit door afwegen in een mortier van een hoeveelheid (ongeveer 10 g) van het homogene monster tot op 0,01 g nauwkeurig, afwegen van minstens een equivalente hoeveelheid natriumsulfaat of diatomeeënaarde tot op 0,01 g nauwkeurig, en vermengen met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt
- weeg, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, 1 - 30 g van het (desgevallend vooraf met droogmiddel vermengde) monster af tot op 0,01 g nauwkeurig, breng in de extractiehuls van de vooraf gereinigde soxhletopstelling; dicht af met een voorgereinigde glaswolprop;
- extraheer met een gekende hoeveelheid aceton gedurende ca. 3 uur;
- voeg n-hexaan toe aan de rondbodemkolf (evenveel als er aceton toegevoegd werd)
- extraheer met het n-hexaan/aceton mengsel gedurende ca. 16 uur;
- breng het extract over naar een scheitrechter en spoel 3 maal na met 5 ml hexaan, voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing toe zodat de concentratie van C40 in het eindextract ongeveer 100 mg/l zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden in functie van het injectievolume)

- verwijder de aceton door het extract gedurende enkele minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO_4 bevat, voeg om de scheiding te bevorderen eventueel een additionele hoeveelheid hexaan toe
- droog het extract met Na_2SO_4
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume of bepaal het exacte gewicht

Werkwijze voor shreddermaterialen:

- droog het shreddermateriaal in een oven bij 40°C
- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen met hexaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof
- weeg ongeveer 10g van het gedroogd monster af in de soxhlethuls
- extraheer met n-hexaan gedurende 16 uur
- breng het extract over naar een scheitrechter en spoel 3 maal na met 5 ml hexaan, voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing toe zodat de concentratie van C40 in het eindextract ongeveer 100 mg/l zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden in functie van het injectievolume)
- verwijder de aceton door het extract gedurende enkele minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO_4 bevat, voeg om de scheiding te bevorderen eventueel een additionele hoeveelheid hexaan toe
- droog het extract met Na_2SO_4
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume of bepaal het exacte gewicht

6.1.2 WATER

- weeg de monsterfles tot op 0,1 g nauwkeurig
- breng de volledige inhoud van de monsterfles over in een geschikte scheitrechter
- voeg 80 g MgSO_4 toe per 1000 ml water en breng, voor zover dit nog niet gebeurd is, op pH 2 met zoutzuur
- spoel de monsterfles na met minstens 20 ml hexaan en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter
- schud het geheel krachtig gedurende ongeveer 30 min
- laat de fasen scheiden; in geval van emulsievorming kan de scheiding bevorderd worden door centrifugatie, invriezen, uitzouten of ultrasoonbehandeling
- laat de organische fase af over een glasvezelfilter met Na_2SO_4 en vang op in een erlenmeyer
- herneem de spoel- en extractiestap nog minstens 1 maal met 20 ml hexaan
- spoel de scheitrechter en filter na met 5 ml hexaan en voeg toe aan het extract, voeg een hoeveelheid van de interne standaardoplossing toe zodat de concentratie van C40 in het eindextract ongeveer 100 mg/l zal bedragen (in geval van groot-volume injectie dient de hoeveelheid aangepast te worden in functie van het injectievolume)
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, de verzamelde hexaanfracties aan tot gekend volume (bijvoorbeeld 50 ml) of bepaal het exacte gewicht van het extract
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud

6.2 ZUIVERING MET FLORISIL

6.2.1 TESTEN VAN DE FLORISILKwaliteit

Het zuiveringsrendement van de florisil wordt minstens maandelijks gecontroleerd. De controle dient ook te gebeuren bij elke in gebruikname van een nieuwe partij florisil.

Aan 5 ml van de testoplossing van decaan, tetraline en 4-cholesten-3-on wordt 1,5 g florisil toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10 min geschud en de oplossing wordt gaschromatografisch onderzocht. De terugvindingen van de verschillende verbindingen worden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de chromatogrampieken bekomen voor de behandelde en niet-behandelde testoplossing:

$$T = (A_b/A_{nb}) \cdot 100$$

met

T = de terugvinding in %

A_b = de piekoppervlakte van de component voor de behandelde oplossing

A_{nb} = de piekoppervlakte van de component voor de niet-behandelde oplossing

De terugvinding van de verbindingen moet aan de volgende criteria voldoen:

tetraline ~~> 30%~~ > 50%

4-cholesten-3-on < 3%

decaan > 90%

Opmerking:

Indien nodig kan de terugvinding van tetraline verhoogd worden door toevoeging van water aan de florisil (bv. 3-10%).

6.2.2 ZUIVERING VAN EXTRACTEN EN CONCENTRERING

- voeg aan het volledige extract of aan een deel van het extract een geschikte hoeveelheid florisil toe:
voor extracten van waterstalen gebruikt men 2 g florisil per inname van 500 ml water,
voor extracten van bodem- en vaste afvalstalen 3 g florisil per inname van 10 g nat staal
- schud het geheel gedurende 10 min
- indien geen indampstap wordt voorzien, wordt een deel van het gezuiverde extract, na bezinken van de florisil en eventueel filtreren, overgebracht naar een GC-injectieflesje. Wordt een indampstap voorzien dan wordt de florisil afgescheiden door centrifugatie of filtratie; het gezuiverde geheel wordt ingedampt tot een gekend volume, bijvoorbeeld 1 ml

Opmerking:

- er wordt één florisilzuiveringsstap uitgevoerd, ongeacht de verontreinigingsgraad van het extract en ongeacht het eventueel voorkomen van een afwijkend oliepatroon
- om voldoende aantoonbaarheid te bekomen kan het, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad, noodzakelijk zijn om extracten van waterstalen in te dampen, deze indampstap leidt tot verliezen van een eventuele aanwezige vluchtige fractie, deze verliezen kunnen vermeden worden door groot-volume injectie met een geschikt type injector

6.3 GC-FID ANALYSE

6.3.1 INSTELLINGEN VAN DE GASCHROMATOGRAAF

Stel de gaschromatograaf zodanig in dat :

- voor de werkoplossing van n-alkanen alle alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn;
- voor een kalibratiestandaard van NMI-olie de verhouding van de totale oppervlakte van C20 tot C40 ten opzichte van deze van C10 tot C20 gelegen is tussen 1,25 en 1,40 (het midden van de C20 piek wordt genomen als integratiegrens).

Typische GC-instellingen zijn hieronder weergegeven:

kolomspecificaties:	DB-5ms, 10 m x 0,25 mm x 0,25 µm, apolaire voorkolom, 1,5 m x 0,53 mm
draaggas en flow:	helium, 1,0 ml/min
injectiemodus:	on column of ander indien aan bovenvermelde criteria voldaan wordt
injectievolume:	1 µl
GC-progr. (hexaan):	60°C, 5 min, 25°C/min naar 320°C, 6 min (totale duur 22 min)
FID temperatuur:	325°C

6.3.2 METING

Registreer een chromatogram van de “kolombleeding” door injectie van extractiesolvent, al dan niet ingedampt conform de gevolgde werkwijze voor de stalen.

Ga de herhaalbaarheid van de injectie na door de standaardoplossing voor de controle van de kalibratierechte driemaal te injecteren. Corrigeer deze chromatogrammen voor de “kolombleeding” en bereken de herhaalbaarheid van de gecorrigeerde piekoppervlakten. De relatieve standaardafwijking mag niet meer dan 5% bedragen.

Injecteer een procedureblanco (een blanco waterstaal of een hoeveelheid diatomeeënaarde of Na₂SO₄ die de volledige opwerkprocedure ondergaat conform de werkwijze voor stalen), de kalibratiestandaard(en) en de stalen. Registreer de chromatogrammen en trek hiervan de “kolombleeding” af.

Bij de integratie van de chromatogrammen wordt het totale piekoppervlak vanaf n-decaan tot n-tetracontaan geïntegreerd waarbij de genoemde alkanen niet worden meegenomen. De integratie wordt gestart onmiddellijk na de piek van n-decaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) op het signaalniveau voor of direct na de oplosmiddelenpiek. De integratie wordt beëindigd onmiddellijk voor de piek van n-tetracontaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) op hetzelfde signaalniveau. Chromatogrammen voor de NMI-olie en een reëel staal zijn opgenomen in bijlage.

Bijkomend wordt n-tetracontaan afzonderlijk geïntegreerd. In geval een verontreiniging in de staalextracten aanwezig is die verder doorloopt na C40 gebeurt de integratie tot aan de voet van de chromatogrampiek (en dus niet tot aan de doorgetrokken basislijn).

Opmerkingen:

- chromatogrampieken tussen het oplosmiddel en n-decaan geven aan dat het om een verontreiniging met vluchtige koolwaterstoffen gaat; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag, zodat de aanvrager eventueel kan overwegen om bijkomende analyses te laten uitvoeren met bijvoorbeeld headspace of purge and trap preconcentrering;
- een verhoogde basislijn bij tetracontaan wijst op een verontreiniging met zware olie; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag;

- indien de chromatografische piek van de interne standaard (n-C40) ~~geïnterferend~~ is verstoord is waardoor de piekoppervlakte van de IS niet bepaald kan worden, mag externe kwantificering toegepast worden; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag
- De terugvinding van de interne standaard (berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden) moet tussen 50% en 150% liggen. Indien de terugvinding van de interne standaard lager ligt dan 50% maar hoger is dan 20% mogen de resultaten gerapporteerd worden mits een opmerking op het analyseverslag (behalve indien het resultaat kleiner is dan de rapportagegrens, dan is de opmerking op het verslag niet nodig). Als de terugvinding van de interne standaard lager ligt dan 20% mag geen kwantitatief resultaat gerapporteerd worden.
- wordt een signaal waargenomen groter dan de hoogste concentratie van de kalibratiereeks of van het lineaire bereik (zie hieronder) dan dient de oplossing verdund te worden.

6.3.3 KALIBRATIE

Initiële kalibratie

De initiële kalibratie wordt minstens 1 maal per maand uitgevoerd. Injecteer de kalibratiewerkoplossingen in oplopende concentratie. Deze oplossingen bevatten een variabele concentratie NMI-olie (van 50 tot 10000 µg/ml of andere afhankelijk van het lineair bereik en het toepassingsgebied) en een constante concentratie (ongeveer 100 mg/l) aan interne standaard C40. In geval van groot-volume injectie worden de concentraties aangepast in functie van het geïnjecteerde volume.

Integreer de chromatogrammen na correctie voor de “kolombleeding”. De oppervlakteverhouding (fractie C10-C40 ten opzichte van de interne standaard n-C40) wordt uitgezet in functie van de concentratieverhouding van de NMI-olie en n-C40. Wordt voldaan aan het criterium voor lineariteit (zie hieronder) dan wordt de gemiddelde relatieve responsfactor (RRF) berekend. Alternatief kan de kalibratie uitgevoerd worden aan de hand van de helling van de door de oorsprong geforceerde kalibratierechte, op voorwaarde dat de oorsprong binnen de 95% betrouwbaarheidskrommen ligt.

Dagelijkse kalibratie

Ga om de 15 stalen de geldigheid van de initiële kalibratie na door de controle-werkoplossing van NMI-olie te injecteren. Bereken op basis van de waargenomen oppervlakten van de fractie C10-C40 en van de interne standaard C40 het gehalte van de werkoplossing, gebruik makend van de gemiddelde RRF of van de helling van de kalibratierechte die bepaald werden bij de initiële kalibratie.

Vergelijk het berekende gehalte met het ingenomen gehalte. Indien de afwijking kleiner is dan 10% dan wordt de initiële kalibratie als geldig beschouwd en kunnen de berekeningen gebeuren aan de hand van de initieel bepaalde RRF of kalibratierechte. In het andere geval dient de kalibratierechte opnieuw opgesteld te worden zoals hierboven beschreven.

6.3.4 KWALITATIEVE BESCHRIJVING VAN DE VERONTREINIGING

Het bekomen chromatogram wordt opgesplitst in fracties: men integreert van C10 tot C12, van C12 tot C20, van C20 tot C30 en van C30 tot C40, waarbij steeds geïntegreerd wordt van onmiddellijk na de piek tot onmiddellijk na de piek, met uitzondering van C40 waar de integratie stopt onmiddellijk voor de piek.

Op basis van de bekomen oppervlakten kunnen voor de afzonderlijke fracties de absolute gehalten berekend worden (zie 7.2).

Op het verslag worden vermeld:

- het totale gehalte in µg/l of mg/kg ds

- de gehalten van de afzonderlijke fracties in µg/l of mg/kg ds:
 - >C10-C12
 - >C12-C20
 - >C20-C30
 - >C30-<C40

Opmerkingen:

- optioneel kunnen ook de procentuele bijdragen van de verschillende fracties vermeld worden
- indien in het chromatogram een fractie >C40 aanwezig is dient daarvan melding gemaakt te worden op het verslag
- indien in het chromatogram pieken aanwezig zijn vóór n-C10 die wijzen op een verontreiniging met vluchtige koolwaterstoffen dient dit vermeld te worden op het verslag

7 BEREKENINGEN

7.1 RELATIEVE RESPONSFACITOR

De interne standaardmethode is gebaseerd op de bepaling van een relatieve responsfactor (RRF). Zoals hierboven vermeld wordt in de praktijk gebruik gemaakt van een kalibratiereeks. Voor elke kalibratie-werkoplossing wordt de RRF berekend:

$$RRF = \frac{A_{rvm} \cdot C_{is}}{C_{rvm} \cdot A_{is}}$$

met

RRF	=	relatieve responsfactor
A _{rvm}	=	piekoppervlakte van de C10-C40 fractie in de kalibratiestandaard
C _{rvm}	=	concentratie NMI-olie in de kalibratie-werkoplossing (µg/ml)
A _{is}	=	piekoppervlakte van de interne standaard n-C40
C _{is}	=	concentratie van de interne standaard in de kalibratie-werkoplossing (µg/ml)

Binnen het lineair gebied (zie 8.1) wordt de gemiddelde RRF berekend:

$$RRF \geq \frac{RRF_i}{n}$$

met

<RRF>	=	de gemiddelde relatieve responsfactor
RRF _i	=	de relatieve responsfactor bekomen voor kalibratie-werkoplossing i
n	=	het aantal kalibratie-werkoplossingen

Opmerking: alternatief kan de gemiddelde RRF gelijkgesteld worden aan de helling van de door de oorsprong geforceerde kalibratierechte, op voorwaarde dat de oorsprong binnen de 95% betrouwbaarheidskrommen ligt.

7.2 GEHALTE AAN MINERALE OLIE IN DE STALEN

Het gehalte aan minerale olie wordt gegeven door de onderstaande formule:

Voor water:

$$C = \frac{A \cdot G_{is}}{A_{is} \cdot RRF > V}$$

met

C	=	het gehalte aan minerale olie in µg/l
A	=	de piekoppervlakte van de fractie C10-C40 in het staal
A _{is}	=	de piekoppervlakte van de interne standaard n-C40 in het staal
G _{is}	=	de hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal (µg)
V	=	volume geëxtraheerd monster (l)
<RRF>	=	de gemiddelde relatieve responsfactor

Voor bodem en sediment:

$$C = \frac{A \cdot G_{is}}{A_{is} \cdot RRF > G}$$

met

C	=	het gehalte aan minerale olie in mg/kg ds
A	=	de piekoppervlakte van de fractie C10-C40 in het staal
A _{is}	=	de piekoppervlakte van de interne standaard n-C40 in het staal
G _{is}	=	de hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal (µg)
G	=	gewicht geëxtraheerd monster, verrekend naar drooggewicht (g ds)
<RRF>	=	de gemiddelde relatieve responsfactor

Opmerking: voor de berekening van de gehalten van de fracties >C10-C12, >C12-C20, >C20-C30 en C30-<C40 wordt het oppervlaktepercentage van elke fractie vermenigvuldigd met het totaalgehalte aan minerale olie. Voor de fracties wordt de rapportagegrens bij conventie vastgelegd op 25 µg/l voor grondwater, 12.5 mg/kg ds voor bodem en 25 mg/kg ds voor afval en bouwstof. Het totaal gehalte minerale olie (C10-C40) wordt beschouwd als een aparte fractie, die berekend wordt zoals hierboven aangegeven en die dus niet bekomen wordt door sommatie van de deelfracties. Als het totaal minerale olie gehalte lager is dan de rapportagegrens worden geen deelfracties gerapporteerd.

8 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

8.1 LINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6.

Wanneer de piekoppervlakte voor een bepaalde component in een geïnjecteerd monster-preparaat hoger is dan de hoogste oppervlakte die bij de recentste lineariteitstest of bij de

opstelling van de kalibratierechte werd bekomen dient een hermeting te gebeuren op het oorspronkelijke preparaat na verdunning.

8.2 GASCHROMATOGRAPHISCHE KARAKTERISTIEKEN

Zoals vermeld onder 6.3.1 dient regelmatig een controle op scheiding van alkanen en op het niet-discriminerend gedrag van de injector te gebeuren.

9 PRESTATIEKENMERKEN

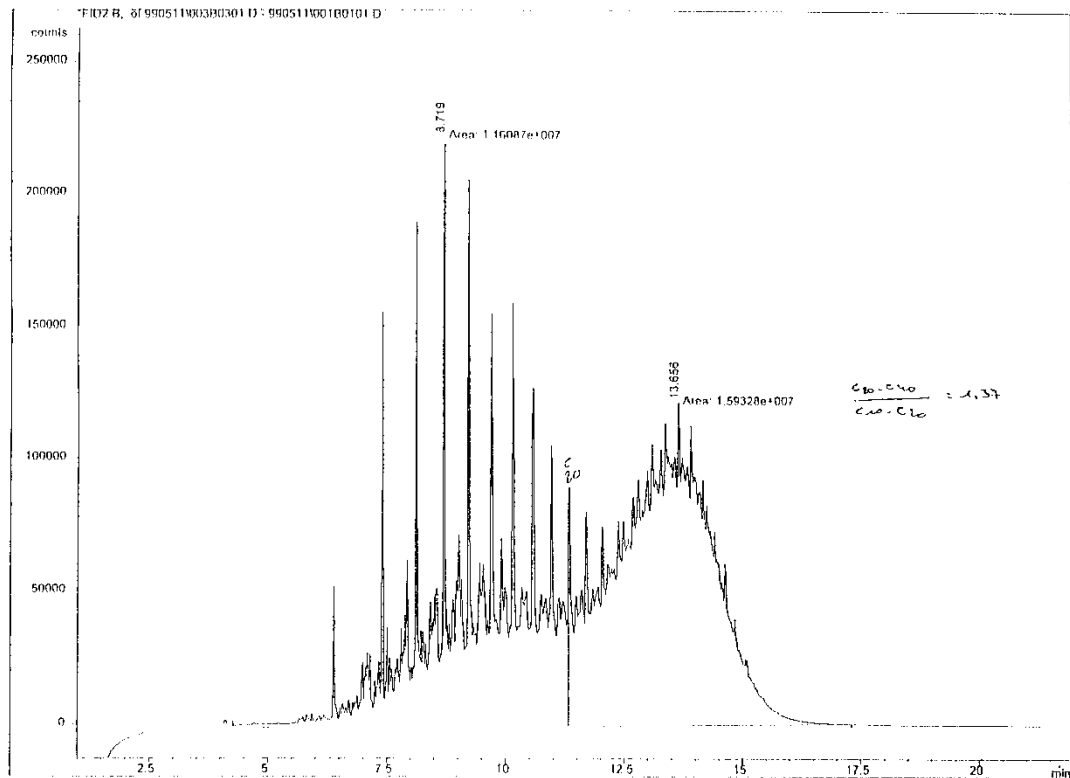
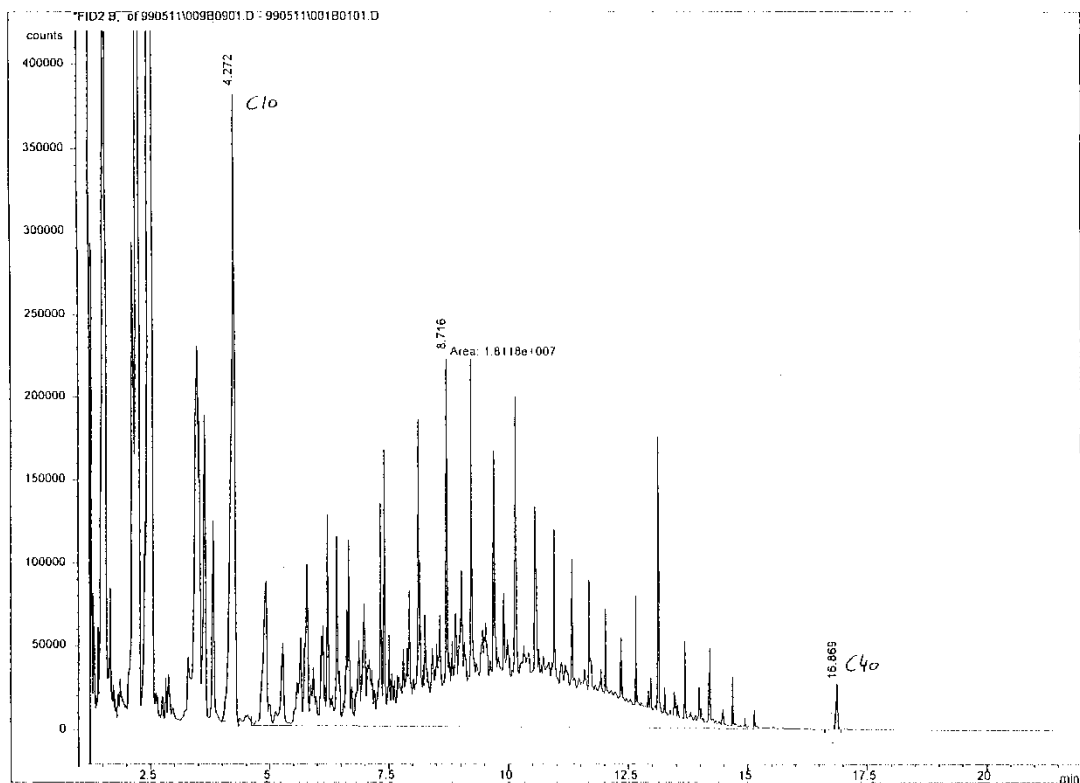
Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

10 REFERENTIES

- NEN 5733, Bodem, Bepaling van het gehalte aan minerale olie in grond en waterbodem met gaschromatografie, 1997.
- NVN 6678, Water, Bepaling van het gehalte aan minerale olie met gaschromatografie, 1997.
- EN ISO 9377-4: Water Quality: Determination of hydrocarbon oil index – part 4: Method using solvent extraction and gas chromatography, 1999.
- EN 14039: Characterization of waste - Determination of hydrocarbon content in the range C10 – C40 by gas chromatography, 2004.

BIJLAGE A

GC-FID chromatogrammen voor NMI-olie (A) en benzine- en diesilverontreiniging (B)



Minerale olie met GC/MS

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	APPARATUUR EN MATERIAAL	3
4	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	4
5	MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING	5
6	ANALYSEPROCEDURE	5
6.1	<i>Extractie</i>	5
6.1.1	bodem, slib en vast afval	5
6.1.2	water	7
6.2	<i>Zuivering met florisil</i>	7
6.2.1	testen van de florisilkwiteit	7
6.2.2	zuivering van extracten en concentrering	8
6.3	<i>GC-MS analyse</i>	8
6.3.1	instellingen van de gaschromatograaf	8
6.3.2	instellingen van de massaspectrometer	9
6.3.3	meting	9
7	KWALITEITSCONTROLE	9
7.1	<i>Gaschromatografische karakteristieken</i>	9
8	KWALITATIEVE EVALUATIE	9
BIJLAGE A GC-MS totaal ionenchromatogram voor een standaardoplossing van RIVM NMI olie in hexaan		11
BIJLAGE B GC-MS ionchromatogrammen (m/z 43,57,71,85) voor een standaardoplossing van RIVM NMI olie in hexaan		12

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/R.2 van oktober 2020. Deze procedure beschrijft een methode voor de kwalitatieve bepaling (patroonherkenning) van minerale olie in bodem, sediment, slib, vaste afval en water met behulp van gaschromatografie-massaspectrometrie. Onder minerale olie wordt hier bedoeld: het geheel aan verbindingen die met een mengsel hexaan/aceton extraheerbaar zijn uit vaste matrices of met hexaan uit water, die niet adsorberen aan florisil, die chromatografeerbaar zijn met retentietijden gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan en die detecteerbaar zijn met een massaspectrometrische detector bij de m/z-waarden 43, 57, 71 en 85.

Olieverontreinigingen waar een vluchtige fractie aanwezig is worden met de onderstaande methode in onvoldoende mate teruggevonden. Zo ook worden aromatische en zwak polaire verbindingen, al dan niet bestanddeel van olieproducten, niet kwantitatief bepaald. Zij worden echter wel gedetecteerd.

Opmerking:

Deze procedure is in geen geval een alternatieve bepalingmethode voor de GC-FID methode CMA/3/R.1 die afhankelijk van het toepassingsgebied de referentiemethode is voor de kwantitatieve bepaling van minerale olie. In sommige gevallen kan het bekomen chromatogram echter onvoldoende duidelijk zijn en kan een vermoeden bestaan over de aanwezigheid van interferenten. Een GC-MS analyse kan in dit geval uitsluitel geven over de aanwezigheid van petroleum koolwaterstoffen.

Voor de bepaling van de biogene/petrogene oorsprong van minerale olie verontreinigingen in waterbodemp ook in bagger- en ruimingsspecie is CMA/3/R.4 de enige referentiemethode.

2 PRINCIPE

Waterstalen worden geëxtraheerd met n-hexaan, na spiken met gedeutereerde n-alkanen als interne standaarden.

Vaste monsters en slibmonsters met voldoende hoog droge stof gehalte worden eerst vermengd met diatomeeënaarde of Na₂SO₄ als droogmiddel, vervolgens gespiked met gedeutereerde n-alkanen als interne standaarden en nadien onderworpen aan een PLE-extractie ('pressurized liquid extraction') of soxhletextractie met een n-hexaan/aceton mengsel. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt een soxhletextractie uitgevoerd. Na uitwassen van aceton met water, worden de extracten gezuiverd met florisil om de polaire verbindingen te verwijderen.

De gezuiverde extracten worden indien nodig ingedampt en on-column geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een apolaire kolom. Detectie gebeurt met een quadrupool massaspectrometer in full scan mode.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 mortier en stamper (porcelein)

- 3.4 in geval van PLE extractie: Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor met extractiecellen van 11-33 ml en opvangvials van 40-60 ml
- 3.5 in geval van soxhletextractie : soxhletapparaat en elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling
- 3.6 schudapparaat met horizontale beweging, 150 tot 300 slagen per minuut
- 3.7 erlenmeyers van 100 en 250 ml
- 3.8 scheitrechters van 500 tot 2000 ml
- 3.9 gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton en vervolgens hexaan of petroleumether
- 3.10 glasvezelfilters
- 3.11 injectiespuiten voor het doperen met interne standaard-oplossing
- 3.12 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.13 gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een niet-discriminerend injectiesysteem (on-column injector), een MS detector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur (de GC is ev. uitgerust met een groot volume injector)
- 3.14 injectiespuit voor autosampler van 10 µl of 50 µl
- 3.15 capillaire kolom met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenylsiloxaan), van 30 m lengte, met een diameter van 0,10 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0.25 µm

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 n-Hexaan, aceton,: residu-analyse kwaliteit
i.p.v. n-hexaan kan ook petroleumether (40°-60°C), isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden
- 4.2 natriumsulfaat (Na_2SO_4):
granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.3 diatomeeënaarde (celite, kieselguhr, ..): korrelgrootte 0.01-0.04 mm
- 4.4 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid
- 4.5 zoutzuur
- 4.6 magnesiumsulfaat
- 4.7 NMI-kalibratiemengsel van minerale oliën, bestaande uit een dieselolie en een motorolie, zoals verkrijgbaar in de handel (NMI VSL-01)
- 4.8 kalibratiemengsel van even n-alkanen, lopende van C10 tot C40
- 4.9 decaan
- 4.10 tetracontaan
- 4.11 4-Cholesten-3-one
- 4.12 tetraline
- 4.13 florisil, korrelgrootte 0.15 mm tot 0.25 mm (60-100 mesh), gedurende 16 u verhit bij 140°C en vervolgens bewaard in een exsiccator
- 4.14 werkoplossing van NMI olie in hexaan van bvb. 10000 µg/g
- 4.15 werkoplossing van even n-alkanen in hexaan, elk in een concentratie van 20 µg/g, voor het vastleggen van de retentietijden
- 4.16 testoplossing voor de bepaling van de kwaliteit van florisil, bevattende ca 15 µg/g tetraline, 15 µg/g decaan en 60 µg/g 4-cholesten-3-one in hexaan

In geval van groot-volume injectie dienen de concentraties van de bovenstaande oplossingen aangepast te worden i.f.v. het injectievolume.

5 MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

Van waterstalen met een zichtbare drijflaag wordt geen kwantitatieve bepaling uitgevoerd. De identiteit van de drijflaag wordt wel onderzocht. In het rapport wordt de aanwezigheid van een drijflaag gemeld samen met de identiteit.

Grondwaterstalen (gewoonlijk bemonsterd in het kader van bodemonderzoek) worden bij aankomst in het labo opgeschud en men laat de stalen gedurende minstens 4 uur rusten zodat de deeltjes kunnen uitzakken. Aansluitend worden de stalen voorzichtig gedecanteerd. Niet meer dan de helft van de bovenstaande waterlaag wordt gedecanteerd om zo weinig mogelijk deeltjes in bewerking te nemen. Alle andere types waterstalen worden in de regel niet vooraf gedecanteerd!

Voor vaste stalen met gering watergehalte zoals bodemstalen wordt standaard een PLE-extractie met hexaan/acetone toegepast. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone soxhletextractie met hexaan/acetone. Voor stalen met een watergehalte van meer dan 30% (bv. waterbodem na decantatie, zuiveringsslib enz.) is enkelvoudige PLE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de PLE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag. In dat geval wordt de extractie met soxhlet uitgevoerd. In geval van baggerspecie en waterbodem kan het monster ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C alvorens de PLE-extractie uit te voeren. Bodemstalen met een watergehalte van minder dan 40% kunnen ook met dubbele PLE extractie geëxtraheerd worden.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

6.1.1 BODEM, SLIB EN VAST AFVAL

Werkwijze voor PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0.01 g nauwkeurig;
- weeg minstens een equivalente hoeveelheid diatomeeënaarde af, tot op 0.01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- breng in een 33 ml extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0.01 g nauwkeurig; vul de extractiecel verder op met zeezand;
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap';
- voer de extractie uit met onderstaande PLE instellingen;

HEAT	5 min	PRESSURE	70-100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	acetone 50 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	n-hexaan 50 %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- breng het PLE extract over naar een scheitrechter van 500 ml en spoel 3 maal na met enkele ml hexaan; verwijder de aceton door het extract gedurende 30 minuten uit te schudden met 250 ml water dat 20 g MgSO_4 bevat en met HCl werd aangezuurd tot pH2;
- droog het extract met Na_2SO_4 ;
- bepaal, indien geen indampstap voorzien wordt, het gewicht van het hexaanextract.

Werkwijze voor dubbele PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig;
- weeg een hoeveelheid droogmiddel (diatomeeënaarde of natriumsulfaat) af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- breng in de extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig (indien nodig wordt het monster verdeeld over 2 cellen); vul de extractiecel verder op met zeezand;
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap';
- voer een eerste extractie uit met aceton, met onderstaande typische PLE instellingen;

HEAT	5 min	PRESSURE	70 - 100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Aceton 100 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	- %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- voer een tweede extractie uit met aceton/hexaan, met onderstaande typische PLE instellingen;

HEAT	5 min	PRESSURE	70 - 100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Aceton/Hexaan 50/50
PURGE	150 sec	SOL # 2	- %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- Voeg beide extracten samen en homogeniseer
- verwijder de aceton door het extract gedurende enkele minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO_4 bevat, voeg om de scheiding te bevorderen eventueel een additionele hoeveelheid hexaan toe
- droog het extract met Na_2SO_4
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume of bepaal het exacte gewicht

Werkwijze voor soxhletextractie:

- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen met aceton/hexaan (50/50) gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof;
- voer, in geval van een slibmonster of soortgelijk vrij nat monster, eerst een chemische droging van het monster met natriumsulfaat uit door afwegen in een mortier van een hoeveelheid (ca. 10 g) van het homogene monster tot op 0.01 g nauwkeurig, afwegen van minstens een

equivalente hoeveelheid natriumsulfaat tot op 0.01 g nauwkeurig, en vermengen met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;

- weeg, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, 1 - 30 g van het (desgevallend vooraf met natriumsulfaat vermengde) monster af tot op 0.01 g nauwkeurig, breng in de extractiehuls van de vooraf gereinigde soxhlet-opstelling, en dicht af met een voorgereinigde glaswolprop;
- extraheer met een gekende hoeveelheid aceton gedurende ca. 3 uur;
- voeg n-hexaan toe aan de rondbodempol (evenveel als er aceton toegevoegd werd)
- extraheer met het n-hexaan/aceton mengsel gedurende ca. 16 uur;
- breng het extract over naar een scheitrechter van 1000 ml en spoel de kolf 3 maal na met enkele ml hexaan; verwijder de aceton door het extract gedurende 30 minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO_4 bevat en met HCl werd aangezuurd tot pH 2;
- droog het extract met Na_2SO_4 ;
- bepaal, indien geen indampstap voorzien wordt, het gewicht van het hexaanextract.

6.1.2 WATER

- weeg de monsterfles tot op 0.1 g nauwkeurig;
- breng de volledige inhoud van de monsterfles over in een geschikte scheitrechter;
- voeg 80 g MgSO_4 toe tot per 1000 ml water en breng, voor zover dit nog niet gebeurd is, op pH 2 met zoutzuur;
- spoel de monsterfles na met 20 ml hexaan en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter;
- schud het geheel krachtig gedurende 30 min;
- laat de fasen scheiden; in geval van emulsiëvorming kan de scheiding bevorderd worden door centrifugatie, invriezen, uitzouten of ultrasoonbehandeling;
- laat de organische fase af over een glasvezelfilter met Na_2SO_4 en vang op in een erlenmeyer;
- herneem de spoel- en extractiestap met 20 ml hexaan;
- spoel scheitrechter en filter na enkele ml hexaan en voeg toe aan het extract;
- bepaal, indien geen indampstap voorzien wordt, het gewicht van het hexaanextract;
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud.

6.2 ZUIVERING MET FLORISIL

6.2.1 TESTEN VAN DE FLORISILKWALITEIT

Het zuiveringsrendement van de florisil wordt minstens maandelijks gecontroleerd. De controle dient ook te gebeuren bij elke in gebruikname van een nieuwe partij florisil.

Aan ~~3.33 g~~ 5 ml van de testoplossing van decaan, tetraline en 4-cholesten-3-one wordt ~~0.33 g~~ 1.5 g florisil toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10 min. geschud en de oplossing wordt met GC/MS onderzocht.

De terugvindingen van de verschillende verbindingen worden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de pieken in het totaal ionenchromatogram (zie verder) bekomen voor de behandelde en niet behandelde testoplossing:

$$T = (A_b/A_{nb}) * 100$$

met

T = de terugvinding in %

Ab = de piekoppervlakte van de component in de behandelde oplossing

Anb = de piekoppervlakte van de component in de niet-behandelde oplossing

De terugvindingen van de verbindingen moeten aan de volgende criteria voldoen:

tetraline ~~>30%~~ >50%

4-cholesten-3-one < 3%

decaan > 90%

Opmerking:

Indien nodig kan de terugvinding van tetraline verhoogd worden door toevoeging van water aan de florisil (bv. 3-10%).

6.2.2 ZUIVERING VAN EXTRACTEN EN CONCENTRERING

- voeg aan het volledige extract of aan een deel van het extract een geschikte hoeveelheid florisil toe:
voor extracten van waterstalen gebruikt men 2 g florisil per inname van 500 ml water,
voor extracten van bodem- en vaste afvalstalen 3 g florisil per inname van 10 g nat staal;
- schud het geheel gedurende 10 min;
- indien geen indampstap wordt voorzien, wordt een deel van het gezuiverde extract, na bezinken van de florisil en ev. filtreren, overgebracht naar een GC-injectieflesje;
- wordt een indampstap voorzien dan wordt de florisil afgescheiden door centrifugatie of filtratie; het gezuiverde geheel wordt ingedampt tot een gekend volume, bv. 1 ml.

Indien na gaschromatografische analyse een abnormaal oliepatroon wordt waargenomen dan dient de florisilzuiveringsstap niet herhaald te worden; men dient op het verslag wel melding te maken van het voorkomen van een afwijkend oliepatroon; een afwijkend oliepatroon wordt gegeven door een niet-gaussiaans verdeelde bult of door een chromatogram van individuele pieken (zie verder kwalitatieve evaluatie).

Om voldoende aantoonbaarheid te bekomen kan het, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad, noodzakelijk zijn om extracten van waterstalen in te dampen; deze indampstap leidt tot verliezen van een ev. aanwezige vluchtige fractie; deze verliezen kunnen vermeden worden door groot-volume injectie met een geschikt type injector.

6.3 GC-MS ANALYSE

6.3.1 INSTELLINGEN VAN DE GASCHROMATOOGRAAF

Stel de gaschromatograaf zodanig in dat :

- voor de werkoplossing van n-alkanen alle alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn
- voor de werkoplossing van NMI olie de verhouding van de totale oppervlakte van C20 tot C40 t.o.v. van deze van C10 tot C20 gelegen is tussen 1.25 en 1.40 (het midden van de C20 piek wordt genomen als integratiegrens).

Typische GC-instellingen zijn hieronder weergegeven:

kolomspecificaties: DB-5ms, 30m x 0.25mm x 0.25 µm,
apolaire voorkolom, 1.5m x 0.53mm
draaggas en flow: helium, 1.0 ml/min
injectiemodus: on column of ander indien aan bovenvermelde criteria voldaan wordt
injectievolume: 1 µl
GC-progr. (hexaan): 50°C, 3 min, 25°C/min naar 315°C, 20 min (totale duur 34 min)

6.3.2 INSTELLINGEN VAN DE MASSASPECTROMETER

Interfacetemperatuur (typisch) : 280°C

Brontemperatuur (typisch) : 230°C

Ionisatie : electron energy 70 eV, electron current (typisch) 150 µA

SCN modus : m/z 35-300

De massaspectrometer wordt ingesteld naar maximale respons voor de ionen 69, 219 en 512 m.b.v. het referentiegas heptacosan (PFTBA). Alternatief wordt een automatische tuning uitgevoerd (afhankelijk van de gebruikte software).

6.3.3 METING

Registreer een chromatogram van de “kolombleeding” door injectie van extractiesolvent, al dan niet ingedampt conform de gevolgde werkwijze voor de stalen.

Injecteer de werkoplossing van n-alkanen en controleer de GC-scheiding en registreer de retentietijd (RT) van elk alkaan.

Injecteer een procedureblanco (een blanco waterstaal of een hoeveelheid diatomeeënaarde of Na₂SO₄ die de volledige opwerkprocedure ondergaat conform de werkwijze voor stalen), het referentiestaal en de stalen.

7 KWALITEITSCONTROLE

7.1 GASCHROMATOGRAFISCHE KARAKTERISTIEKEN

Zoals vermeld onder 6.3.1 dient regelmatig een controle op scheiding van alkanen en op het niet-discriminerend gedrag van de injector te gebeuren.

8 KWALITATIEVE EVALUATIE

Voorafgaandelijke opmerkingen:

- indien in het chromatogram een fractie >C₄₀ aanwezig is dient daarvan melding gemaakt te worden op het verslag
- indien in het chromatogram pieken aanwezig zijn vóór n-C₁₀ die wijzen op een verontreiniging met vluchtige koolwaterstoffen dient dit vermeld te worden op het verslag

Geef het patroon aan waarin de alkanen voorkomen, met vermelding van de koolstofgetallen waartussen ze gelegen zijn:

- als een aspecifieke bult (hump);

- als een gaussiaanse verdeling van duidelijk onderscheiden pieken, ev. gesuperponeerd op een aspecifieke bult;
- als een gaussiaanse verdeling van duidelijk onderscheiden pieken, met predominantie van oneven alkanen;
- als een verdeling van enkele wel onderscheiden alkanen in niet-gaussiaans verband.

Geef, indien mogelijk, een interpretatie van het waargenomen patroon, waarbij volgende koolstofgetallen als leidraad kunnen gehanteerd worden:

- C6-C14: benzine
- C10-C16: kerosen, mineral spirits
- C10-C28: diesel en stookolie
- C10-C36: zware stookolie
- C20-C36: motorolie

De aspecifieke bulten resulteren uit:

- ofwel de degradatie van olieprodukten, waarbij n-alkanen sneller degraderen en het waargenomen patroon overeenkomt met dat van de meer persistente vertakte alkanen
- ofwel de microbiële anaerobe degradatie van biologische produkten (bv. in slibbezinkingsbekkens); de aspecifieke bult situeert zich hierbij tussen C25 en C40;

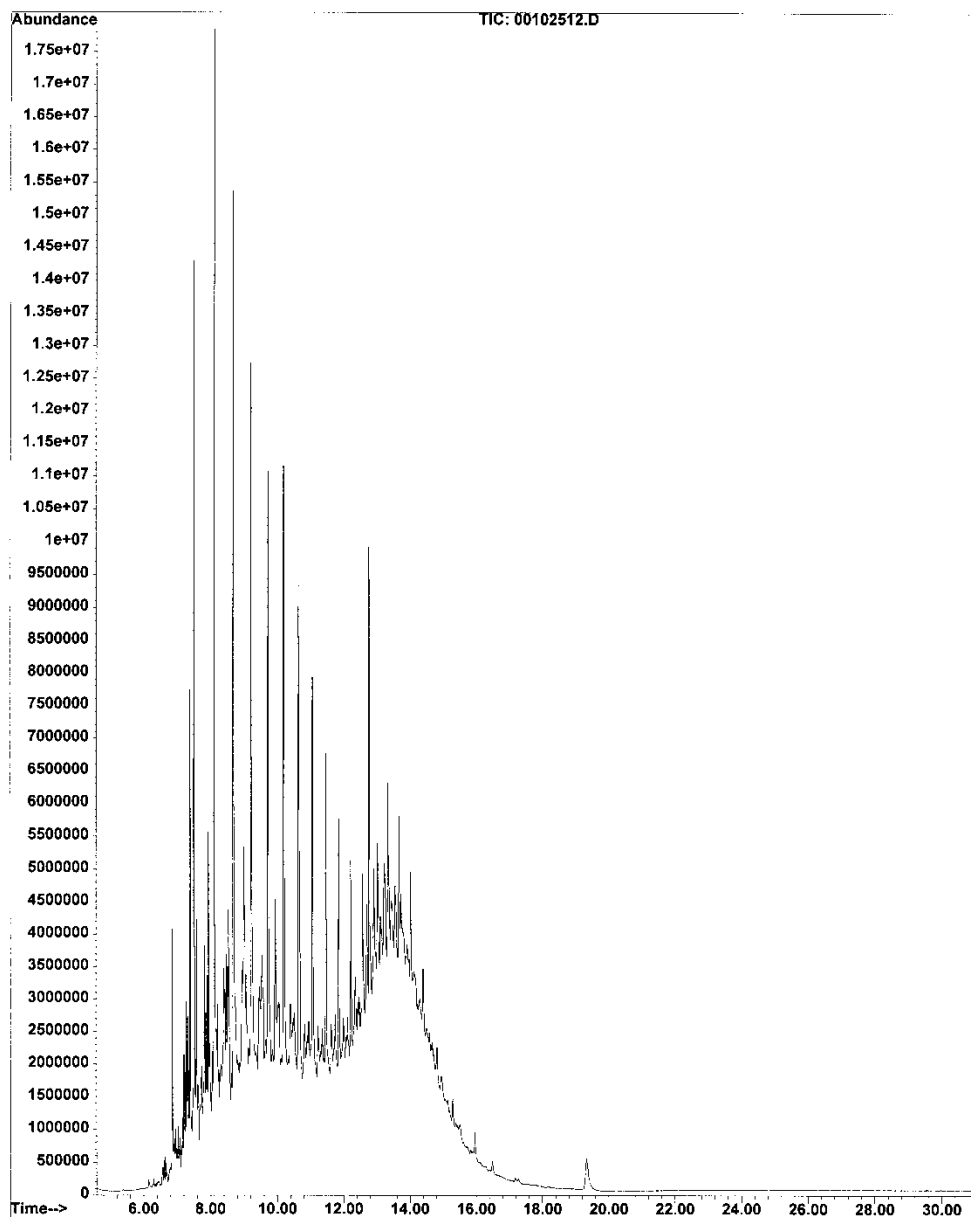
Predominantie van oneven n-alkanen wijzen op een biogene oorsprong (koolwaterstoffen ontstaan uit de anaerobe degradatie van plankton, algen, ...).

Vermeld ook op het verslag de aanwezigheid van aromatische koolwaterstoffen of andere petrogene koolwaterstoffen indien deze gedetecteerd werden.

BIJLAGE A

GC-MS TOTAAL IONENCHROMATOGRAM VOOR EEN STANDAARDOPLOSSING VAN NMI OLIE IN HEXAAN

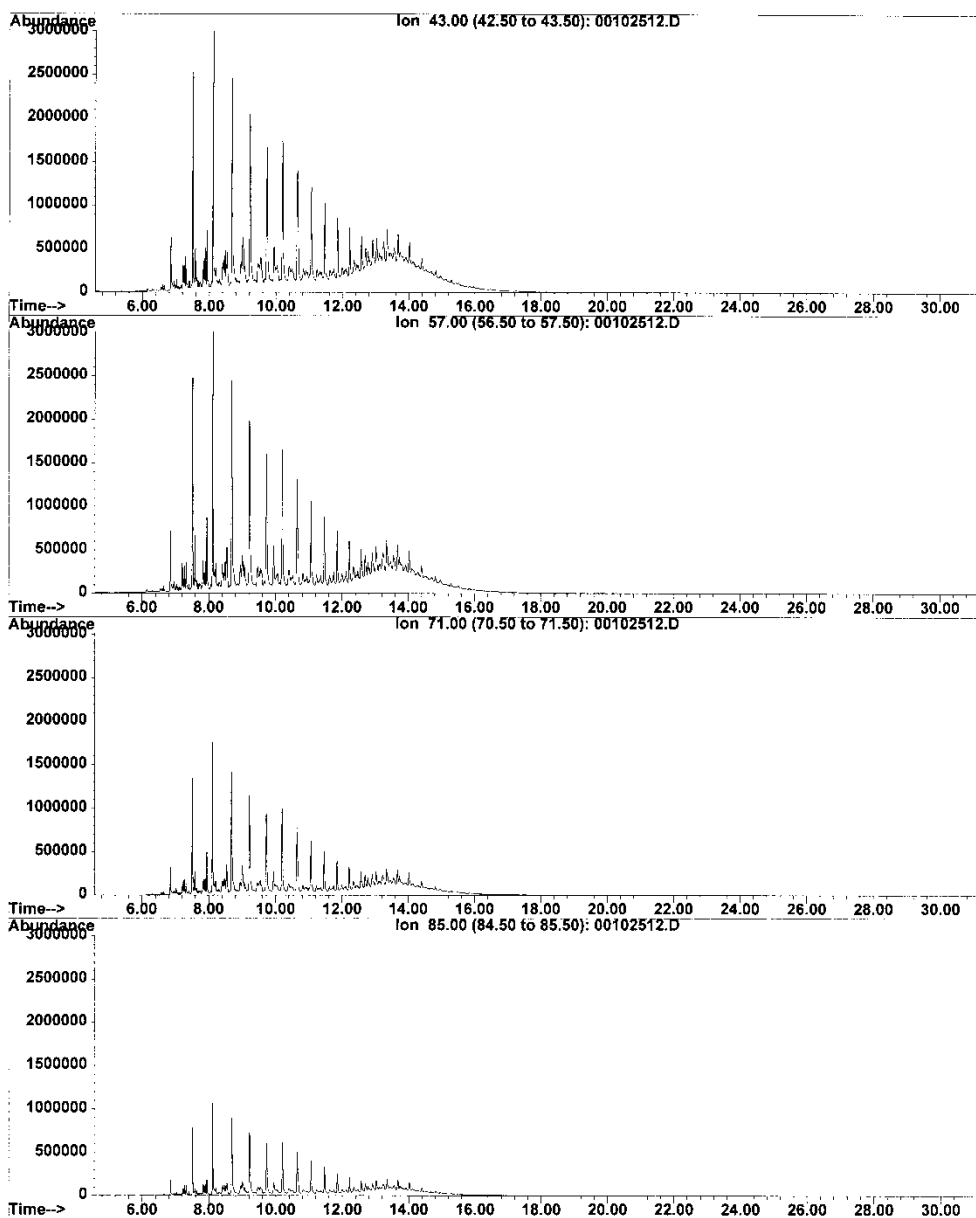
Operator : D.Bertels
Acquired : 25 Oct 2000 19:35 using AcqMethod OLIESCN1
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: MIE-OR-OLIE-182
Misc Info :
Vial Number: 10



BIJLAGE B

GC-MS IONCHROMATOGRAMMEN (M/Z 43,57,71,85) VOOR EEN
STANDAARDOPLOSSING VAN NMI OLIE IN HEXAAN

Operator : D.Bertels
Acquired : 25 Oct 2000 19:35 using AcqMethod OLIESCN1
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: MIE-OR-OLIE-182
Misc Info :
Vial Number: 10



Petroleumkoolwaterstoffen

INHOUD

1	METHODE VOOR DE IDENTIFICATIE VAN DE TOTALE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN	5
1.1	<i>Doel en toepassingsgebied</i>	5
1.2	<i>Principe</i>	5
1.3	<i>Apparatuur en materiaal</i>	5
1.4	<i>Reagentia en standaarden</i>	6
1.5	<i>Monsterbewaring en -voorbehandeling</i>	6
1.6	<i>Analyseprocedure</i>	6
1.7	<i>Identificatie en kwantificatie</i>	9
1.8	<i>Kwaliteitscontrole</i>	10
1.9	<i>Analysegang</i>	10
1.10	<i>Opmerkingen</i>	11
2	BEPALING VAN HET GEHALTE AAN EXTRAHEERBARE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN	12
2.1	<i>Doel en toepassingsgebied</i>	12
2.2	<i>Principe</i>	13
2.3	<i>Apparatuur en materiaal</i>	13
2.4	<i>Reagentia en standaarden</i>	13
2.5	<i>Monsterbewaring en -voorbehandeling</i>	14
2.6	<i>Analyseprocedure</i>	14
2.7	<i>Berekeningen</i>	17
2.8	<i>Kwaliteitscontrole</i>	19
2.9	<i>Analysegang</i>	20
2.10	<i>Opmerkingen</i>	21
3	BEPALING VAN HET GEHALTE AAN VLUCHTIGE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN	21
3.1	<i>Bepaling van het totale vluchtige petroleum koolwaterstoffen gehalte (VPK totaal)</i>	21
3.2	<i>Bepaling van de fracties aan vluchtige petroleum koolwaterstoffen (VPK fracties)</i>	29
	Bijlage 1A: GC-FID chromatogram van crude oil	37
	Bijlage 1B: GC-FID chromatogram van diesel	38
	Bijlage 1C: GC-FID chromatogram van motorolie	39
	Bijlage 1D: GC-FID chromatogram van diesel/motorolie (1/1)	40
	Bijlage 2A: GC-FID chromatogram van alifatische extraheerbare petroleum koolwaterstoffen (crude oil)	41

Bijlage 2B: GC-FID chromatogram van aromatische extraheerbare petroleum koolwaterstoffen (crude oil)	42
Bijlage 3: HS-GC-MS chromatogram (TIC) van totale vluchtige petroleum koolwaterstoffen (benzine)	43
BIJLAGE 4A: HS-GC-MS ionenchromatogrammen van alifatische vluchtige petroleum koolwaterstoffen (benzine)	44
Bijlage 4B: HS-GC-MS ionenchromatogrammen van gedeutereerde n-alkanen (IS componenten toegevoegd aan benzine)	45
Bijlage 4C: HS-GC-MS ionenchromatogrammen van aromatische vluchtige petroleum koolwaterstoffen (benzine)	46
Bijlage 4C: HS-GC-MS ionenchromatogrammen van aromatische vluchtige petroleum koolwaterstoffen - vervolg (benzine)	47
Bijlage 4D: HS-GC-MS ionenchromatogrammen van gedeutereerde aromatische verbindingen (IS componenten toegevoegd aan benzine)	48

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/R.3 van december 2012.

Met het oog op risico-evaluatie kan in het kader van beschrijvend bodemonderzoek bij recente petroleum koolwaterstoffen(KWS)verontreinigingen een meer diepgaande analyse uitgevoerd worden waarbij gehalten van alifatische en aromatische deelfracties aan normwaarden getoetst worden (°).

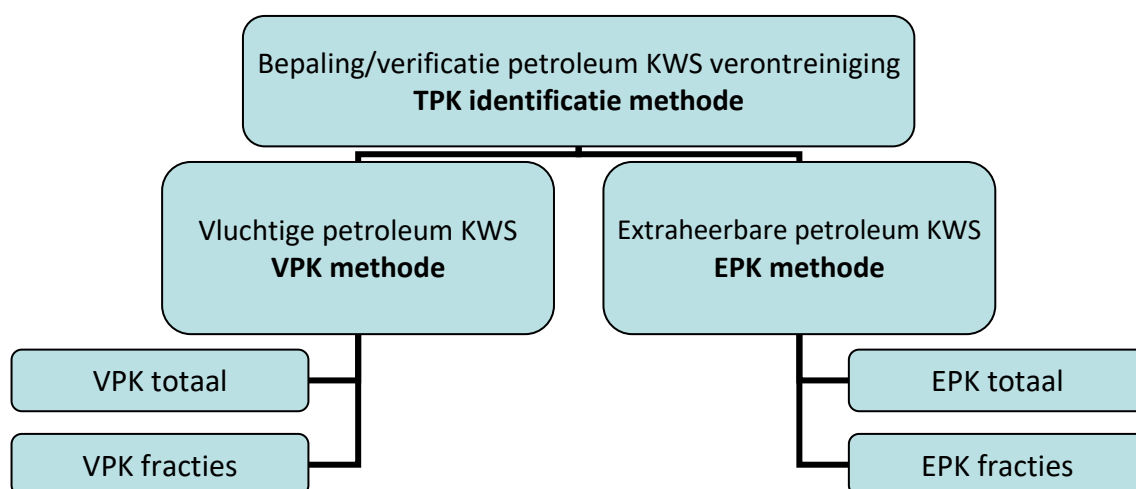
De eerste stap omvat een kwalitatieve en/of semi-kwantitatieve bepaling van de aanwezigheid en de aard van de koolwaterstoffenverontreiniging. Hiervoor wordt de TPK (totale petroleum koolwaterstoffen) identificatiemethode gebruikt. Deze is vooral van belang als de oorsprong van de verontreiniging onbekend is.

Eens de aard van de verontreiniging gekend is kan beslist worden welke analysemethode het best geschikt is voor volledige kwantificering. Gaat het om een verontreiniging met vluchtige petroleum KWS (benzine, mineral spirits) dan dient de VPK (vluchtige petroleum koolwaterstoffen) methode gevolgd te worden, die een headspace GC-MS bepaling is.

Gaat het om een verontreiniging met semi-vluchtige en hogere petroleum KWS (kerosine, jet fuels, diesel, stookolie, remolie en andere) dan dient de EPK (extraheerbare petroleum koolwaterstoffen) methode gevolgd te worden, die een GC-FID bepaling is.

Gaat het om een gemengde verontreiniging dan dienen beide methoden gevolgd te worden.

Schematisch kan de te volgen analyseprocedure als volgt weergegeven worden:



(°)Opmerking: de methodologie is ontleend aan de TPH methode ontwikkeld in de schoot van de Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group in de USA.

1 METHODE VOOR DE IDENTIFICATIE VAN DE TOTALE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN

1.1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de kwalitatieve/semi-kwantitatieve bepaling van petroleumkoolwaterstoffen in water en bodem met behulp van gaschromatografie-vlamionisatiedetectie (GC-FID). Desgevallend kan ook indien aanwezig “puur product” geanalyseerd worden. De methode dient gebruikt te worden als de aard van de petroleumverontreiniging niet gekend is. Ze moet worden uitgevoerd op een representatief deelstaal.

De methode wordt gebruikt voor de identificatie van petroleum producten die componenten bevatten in de C8-C40 range waarbij specifieke product confirmatie gebeurt aan de hand van patroonherkenning (“pattern matching”).

Het resultaat van deze methode bepaalt welke verdere kwantitatieve analysemethoden nodig zijn voor de volledige bepaling van de koolwaterstoffenverontreiniging.

1.2 PRINCIPE

Waterstalen worden geëxtraheerd met n-hexaan. De waterextracten worden indien nodig ingedampt tot ongeveer 1 ml.

Bodemmonsters worden eerst vermengd met diatomeeënaarde (celite) of Na₂SO₄ als droogmiddel en nadien onderworpen aan een ASE- (‘accelerated solvent extraction’) of soxhletextractie, met een n-hexaan/aceton mengsel. De acetonfase wordt vervolgens gewassen met water.

Oliestalen worden verdund in n-hexaan.

De extracten worden indien nodig ingedampt en ‘on column’ geïnjecteerd in een gaschromatograaf uitgerust met een apolaire kolom en een vlamionisatiedetector.

1.3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 1.3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
 - 1.3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
 - 1.3.3 mortier en stamper (porcelein)
 - 1.3.4 in geval van ASE extractie: *Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor* met extractiecellen van 11-33 ml en opvangvials van 40-60 ml
 - 1.3.5 in geval van soxhletextractie: soxhletapparaat en elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling
 - 1.3.6 gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton
 - 1.3.7 erlenmeyers van 100 ml
 - 1.3.8 scheitrechters van 500 en 1000 ml
 - 1.3.9 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
 - 1.3.10 gaschromatograaf met een ‘on column’ injector, een vlamionisatiedetector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur
- Opmerking: alternatief aan de ‘on column’ injector kan gebruik gemaakt worden van een PTV type injector (koude injectie), voor zover voldaan wordt aan de criteria voor niet-discriminatie (zie 1.8.1)

- 1.3.11 capillaire kolom met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenylsiloxaan), van 15 tot 30 m lengte, met een diameter van 0,10 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0,25 μm
- 1.3.12 injectiespuit van 10 μl

1.4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- 1.4.1 n-hexaan, aceton, dichloormethaan: residu-analyse kwaliteit

opmerking: in plaats van n-hexaan kan ook petroleumether (40°-60°C), isohexaan of een ander alkaan (<C8) gebruikt worden.

- 1.4.2 natriumsulfaat (Na_2SO_4): granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 1.4.3 diatomeeënaarde (celite, kieselguhr, ..): korrelgrootte 0,01-0,04 mm
- 1.4.4 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid
- 1.4.5 zoutzuur
- 1.4.6 magnesiumsulfaat
- 1.4.7 retentietijd standaard: deze standaard bevat alle even n-alkanen van C8 tot C40, in n-hexaan, met een concentratie van ongeveer 15 $\mu\text{g/g}$ per alkaan
- 1.4.8 referentie standaarden: het betreft standaarden van individuele petroleumproducten: benzine, mineral spirits, kerosine, diesel, motorolie en eventueel andere in n-hexaan met een concentratie van ongeveer 10000 $\mu\text{g/g}$.

1.5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

Met het oog op een mogelijk uit te voeren VPK-analyse worden vooraf twee deelstalen genomen voor deze bepaling (zie VPK methode voor meer details).

Van waterstalen met een zichtbare drijflaag wordt enkel de identiteit van de drijflaag onderzocht.

Grondwaterstalen (gewoonlijk bemonsterd in het kader van bodemonderzoek) worden bij aankomst in het labo opgeschud en men laat de stalen gedurende minstens 4 uur rusten zodat de deeltjes kunnen uitzakken. Aansluitend worden de stalen voorzichtig gedecanteerd. Niet meer dan de helft van de bovenstaande waterlaag wordt gedecanteerd om zo weinig mogelijk deeltjes in bewerking te nemen. Alle andere types waterstalen worden in de regel niet vooraf gedecanteerd!

1.6 ANALYSEPROCEDURE

1.6.1 EXTRACTIE

1.6.1.1 WATER

- weeg de monsterfles tot op 0,1 g nauwkeurig
- breng de volledige inhoud van de monsterfles (typisch 500-1000 ml) over in een geschikte scheitrechter

- voeg 80 g MgSO_4 toe tot per 1000 ml water en breng, voor zover dit nog niet gebeurd is, op pH 2 met zoutzuur
- spoel de monsterfles na met 25 ml hexaan en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter
- schud het geheel krachtig gedurende ongeveer 30 minuten
- laat de fasen scheiden; in geval van emulsievorming kan de scheiding bevorderd worden door centrifugatie, invriezen of ultrasoonbehandeling
- droog de hexaanfase over een glasvezelfilter met Na_2SO_4 en vang op in een erlenmeyer
- herneem de spoel- en extractiestap met 25 ml hexaan
- spoel de scheitrechter en filter na met enkele ml hexaan
- damp het hexaan extract in onder N_2 -stroom tot ongeveer 1 ml in een meetvial voor GC-FID-analyse
- bepaal het gewicht van het hexaanextract
- weeg de lege monsterfles en bepaal de massa en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud

1.6.1.2 BODEM

Werkwijze voor ASE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bijvoorbeeld 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig
- weeg minstens een equivalente hoeveelheid diatomeeënaarde af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt
- breng in een 33 ml extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vul de extractiecel verder op met zeezand
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap'
- voer de extractie uit met onderstaande ASE instellingen:

HEAT	5 min	PRESSURE	70-100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100°C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Aceton 50 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	n-hexaan 50 %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- breng het extract over naar een scheitrechter van 500 ml, spoel de ASE opvangvial na met enkele ml hexaan; verwijder de aceton door het extract gedurende 30 minuten uit te schudden met 250 ml leidingwater dat 20 g MgSO_4 bevat en met HCl werd aangezuurd tot pH 2
- droog het extract met Na_2SO_4
- bepaal het gewicht van het hexaanextract
- breng een deel van het extract over in een meetvial voor GC-FID-analyse

Werkwijze voor soxhletextractie:

- spoel vóór extractie de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen van dichloormethaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof
- voer, in geval van een vrij nat monster, eerst een chemische droging van het monster met natriumsulfaat uit door afwegen in een mortier van een hoeveelheid (ongeveer 10 g) van het homogene monster tot op 0,01 g nauwkeurig, afwegen van minstens een equivalente hoeveelheid natriumsulfaat tot op 0,01 g nauwkeurig, en vermengen met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt

- weeg, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, 1 - 30 g met natriumsulfaat gemengd monster af tot op 0,01 g nauwkeurig, breng in de extractiehuls en dicht af met een glaswolprop
- extraheer met aceton gedurende ongeveer 3 uur
- damp de acetonoplossing in tot ongeveer de helft van het oorspronkelijk volume
- voeg n-hexaan toe aan de rondbodemkolf, zodat een verhouding n-hexaan/aceton van 50/50 (v/v) bekomen wordt
- extraheer met het n-hexaan/aceton mengsel gedurende ongeveer 16 uur
- breng het extract over naar een scheitrechter van 500 ml, spoel na met enkele ml hexaan; verwijder de aceton door gedurende 30 minuten uit te schudden met 250 ml leidingwater dat 20 g MgSO_4 bevat
- droog het extract met Na_2SO_4
- bepaal het gewicht van het hexaanextract
- breng een deel van het extract over in een meetvial voor GC-FID-analyse

1.6.1.3 OLIE

Oliestalen worden verdund in n-hexaan, concentratie ongeveer 10000 $\mu\text{g/g}$. Een deel van deze verdunning wordt overgebracht in een meetvial voor GC-FID-analyse.

1.6.1.4 PROCEDUREBLANCO

Bij elke meetreeks wordt zowel voor water als voor vaste stalen een procedureblanco meegenomen. Het gaat hier om respectievelijk leidingwater en zeezand die dezelfde behandeling ondergaan als de eigenlijke stalen.

1.6.2 GC-FID ANALYSE

1.6.2.1 INSTELLINGEN VAN DE GASCHROMATOOGRAAF

Stel de gaschromatograaf zodanig in dat voor de retentietijd standaard alle alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn en de ganse n-alkanen range van C8 tot en met C40 wordt gedetecteerd.

Typische GC-instellingen zijn:

GC oven programma: 60°C, 1,2 min, 5°C/min naar 100°C, 15°C/min naar 320°C, 5 min (totale duur 29 min)

Kolom: DB-5MS, 15 m x 0,25 mm x 0,25 μm en apolaire voorkolom, 1,5 m x 0,53 mm

Draaggas en flow: helium, 1,3 ml/min

Injectie: 1 μl 'on column'

FID temperatuur: 325°C

1.6.2.2 METING

Registreer een chromatogram van de "kolombleeding" door injectie van extractiesolvent, al dan niet ingedampt conform de gevolgde werkwijze voor de stalen.

Injecteer de retentietijd standaard en één of meerdere referentie standaarden.

Injecteer de procedureblanco's en de stalen. Registreer de chromatogrammen en trek hiervan het chromatogram van de "kolombleeding" af.

1.7 IDENTIFICATIE EN KWANTIFICATIE

1.7.1 IDENTIFICATIE

Petroleum koolwaterstoffen verontreinigingen worden geïdentificeerd door patroon vergelijking ("pattern matching") van het geregistreerde chromatogram met de chromatogrammen van de referentie petroleum producten die in dezelfde meetreeks werden opgenomen.

Indien geen exacte overeenkomst kan worden vastgesteld kan men zich aan volgende richtlijnen houden:

- Het chromatogram bevat pieken tussen de oplosmiddelpiek en C12: benzine range verontreiniging. De concentratie dient bepaald te worden met de VPK methode (headspace GC-MS).
- Het chromatogram bevat pieken tussen C12 en C24: diesel range verontreiniging. De concentratie dient bepaald te worden met de EPK methode (GC-FID).
- Het chromatogram bevat een niet gescheiden 'bult' na C24: wijst op een verontreiniging met motorolie of andere zware petroleum fracties. De concentratie dient bepaald te worden met de EPK methode (GC-FID).
- Indien het gaat om een gemengde verontreiniging dienen beide methoden (VPK en EPK) te worden gevolgd.
- **Indien geen duidelijk herkenbaar patroon aanwezig is wordt dmv een GC/MS-screening nagegaan of het mengsel bestaat uit petroleumkoolwaterstoffen; enkel indien dit het geval is wordt de concentratie bepaald met de EPK en/of VPK methode.**

1.7.2 KWANTIFICATIE

1.7.2.1 KALIBRATIE EN BEREKENING RESPONSFACTOR (RF)

Voor de inschatting van de concentratie van de koolwaterstoffen verontreiniging wordt gebruik gemaakt van de externe standaardmethode, door middel van een éénpuntskalibratie met het referentie petroleum product dat het best overeenkomt met de geïdentificeerde verontreiniging. Indien er geen of onvoldoende overeenkomst wordt vastgesteld zal men diesel en/of een mengsel van diesel en motorolie (1/1) gebruiken.

De chromatogrammen van de kalibratiestandaard worden, na correctie voor solvent blanco, geïntegreerd met een geforceerde basislijn. De retentietijdgrenzen worden zodanig gekozen dat alle pieken van het referentie petroleum product binnen het te integreren gebied vallen. Uit de geïntegreerde oppervlakte en de concentratie van het referentie petroleum product wordt een responsfactor (RF) berekend als volgt:

$$RF = \frac{A}{C}$$

met :

RF	=	responsfactor in g/μg
A	=	piekoppervlakte voor de kalibratiestandaard
C	=	concentratie van de kalibratiestandaard in μg/g

Indien deze kalibratiestandaard meerdere malen wordt geïnjecteerd binnen dezelfde meetreeks kan men ook werken met een gemiddelde RF.

1.7.2.2 BEREKENING CONCENTRATIE STALEN

Het TPK gehalte wordt gegeven door de onderstaande formules:

Voor water :

$$C = \frac{A \cdot v \cdot 1000}{RF \cdot V}$$

met :

C	=	TPK concentratie in µg/l
A	=	piekoppervlakte voor het monster
RF	=	responsfactor in g/µg
v	=	hoeveelheid eindextract in g
V	=	volume waterstaal in ml

Voor bodem:

$$C = \frac{A \cdot v}{RF \cdot G}$$

met :

C	=	TPK concentratie in mg/kg d.s.
G	=	hoeveelheid geëxtraheerd monster in g d.s.

1.8 KWALITEITSCONTROLE

1.8.1 GASCHROMATOGRAFISCHE KARAKTERISTIEKEN

Zoals vermeld onder 1.6.2.1. dient regelmatig een controle op scheiding van alkanen en op het niet-discriminerend gedrag van de injector te gebeuren. Er dient gecontroleerd te worden of de verschillende n-alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn en of de oppervlakte voor alle pieken van de C10-C40 range van dezelfde grootteorde is met andere woorden of het FID signaal voor de hogere alkanen voldoende hoog blijft. Neem als criterium dat de relatieve respons van tetracontaan (C40) ten opzichte van eicosaan (C20) minstens 0,7 dient te bedragen.

1.8.2 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN (MDH)

De minimum detecteerbare hoeveelheid is een maat voor de gevoeligheid van het apparaat. Aan de hand van het laagst waarneembaar signaal voor een kalibratiestandaard van het referentie petroleum product kan de gevoeligheid van het toestel geverifieerd te worden. Deze moet van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrens kan gehaald worden.

1.8.3 PROCEDUREBLANCO

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco per matrix bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster. De concentratie van de procedureblanco wordt op dezelfde wijze berekend als voor de stalen. De procedureblanco dient minder dan 10 % van de monsterwaarden te bedragen. Indien nodig kan voor lage gehalten de monsterwaarde gecorrigeerd worden voor de blancowaarde, dit voor zover deze laatste minder dan 50 % bedraagt van de monsterwaarde. Vooral voor de tot 1 ml ingedampte waterextracten kan dit soms nodig zijn.

1.9 ANALYSEGANG

De typische analysegang voor GC-FID bepaling TPK methode is schematisch weergegeven in figuur 1.

Figuur 1: Typische analysegang GC-FID bepaling TPK methode

- injecteer solventblanco
- injecteer retentietijd standaard (oplossing van n-alkanen) en verifieer gaschromatografische scheiding
- injecteer referentie petroleum product standaarden en bereken RF
- injecteer procedureblanco's
- bepaal A(blanco)
- injecteer monsterpreparaten
- bepaal A(monster)
- verifieer de blancobijdrage
- $A(\text{blanco}) < 0,1 * A(\text{monster})$?
- identificeer de koolwaterstoffen verontreiniging
- bereken de concentratie van de verontreiniging voor de monsters

1.10 OPMERKINGEN

Als uit de TPK meting duidelijk blijkt dat de concentratie van het staal lager is dan de van toepassing zijnde normwaarde dan wordt niet verder gegaan met de EPK procedure.

De berekende concentraties zijn slechts indicatief. Zeker als het gaat om een benzine range verontreiniging zal er een grote onderschatting zijn van de werkelijke concentratie.

In bijlage 1 zijn GC-FID chromatogrammen van een aantal referentie petroleum producten opgenomen.

2 BEPALING VAN HET GEHALTE AAN EXTRAHEERBARE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN

2.1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure beschrijft in eerste instantie een methode voor de kwantitatieve bepaling van het totale gehalte aan extraheerbare petroleum koolwaterstoffen in water en bodem met behulp van gaschromatografie-vlamionisatiedetectie (**EPK totaal**).

Onder extraheerbare petroleum koolwaterstoffen wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die met hexaan extraheerbaar zijn uit water of met een mengsel hexaan/aceton uit vaste matrices met retentietijden gelegen tussen de retentietijden van n-C8 en n-C35.

In tweede instantie beschrijft ze ook een methode voor de kwantitatieve bepaling van de totale gehalten aan respectievelijk alifatische en aromatische extraheerbare petroleum koolwaterstoffen en de opdeling van deze totalen in telkens 5 deelfracties (**EPK fracties**).

Schematisch kan deze indeling als volgt worden weergegeven:

- EPK totaal bestaat uit een totaal extraheerbare alifatische petroleum KWS fractie en een totaal extraheerbare aromatische petroleum KWS fractie.
- Totaal extraheerbare alifatische petroleum KWS worden verdeeld in 5 deelfracties, opgedeeld naar equivalent koolstofgetal, waarbij de onderstaande n-alkanen de te integreren retentietijdgebieden aangeven:

EC8 tot en met EC10	van n-octaan tot en met n-decaan
>EC10 tot en met EC12	na n-decaan tot en met n-dodecaan
>EC12 tot en met EC16	na n-dodecaan tot en met n-hexadecaan
>EC16 tot en met EC21	na n-hexadecaan tot en met n-henicosane
>EC21 tot en met EC35	na n-henicosane tot en met n-pentatriacontaan
- Totaal extraheerbare aromatische petroleum KWS worden verdeeld in 5 deelfracties, opgedeeld naar equivalent koolstofgetal, waarbij de onderstaande aromaten de te integreren retentietijdgebieden aangeven:

EC8 tot en met EC10	van toluen tot en met 1,2,4-trimethylbenzeen
>EC10 tot en met EC12	na 1,2,4-trimethylbenzeen tot en met naftaleen
>EC12 tot en met EC16	na naftaleen tot en met acenafteen
>EC16 tot en met EC21	na acenafteen tot en met pyreen
>EC21 tot en met EC34	na pyreen tot en met benzo(ghi)peryleen

Opmerkingen:

- eventueel kan ook de deelfractie >C35-C40 worden bepaald;
- het equivalent koolstof getal wordt gedefinieerd als het getal dat is gerelateerd aan het kookpunt van een component, genormaliseerd naar het kookpunt van de n-alkanen en dus aan zijn retentietijd op een apolaire GC-kolom, waar de scheiding uitsluitend gebeurt op basis van vluchtigheid.

2.2 PRINCIPE

De methode verloopt deels analoog aan de TPK bepaling (zie 1). De methode is geschikt voor volgende petroleumproducten: kerosine, jet fuel, diesel en stookolie, hydraulische, isolerende en smeeroliën.

Waterstalen worden geëxtraheerd met n-hexaan. De waterextracten worden indien nodig ingedampt tot ongeveer 1 ml.

Bodemstalen worden eerst vermengd met een droogmiddel en nadien onderworpen aan een ASE- of soxhletextractie, met een n-hexaan/aceton mengsel. De acetonfase wordt vervolgens gewassen met water.

Oliestalen worden verdund in n-hexaan.

Van alle extracten wordt ongeveer 100 µl afgenomen en 'on column' geïnjecteerd in een GC-FID voor de bepaling van de EPK totaal concentratie.

Het resterende waterextract en ongeveer 1 ml van het bodemextract ondergaan vervolgens een kolomfractionering over silica.

De eluaten van de beide kolomfracties (alifatische en aromatische fractie) worden onder N₂ ingedampt tot ongeveer 1 ml en vervolgens 'on column' geïnjecteerd in een GC-FID voor de bepaling van de totale concentratie van de alifatische en aromatische EPK fracties en de opdeling in deelfracties.

2.3 APPARATUUR EN MATERIAAL

Zie punt 1.3 en tevens:

- 2.3.1 glazen chromatografiekolom (met frit en teflon kraan) interne diameter ongeveer 1,5 cm lengte ongeveer 25 cm

2.4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

Zie punt 1.4.1 en tevens:

- 2.4.1 silica: een laag van ongeveer 25 mm silica (Merck 'Kieselgel 100' 70-230 mesh of gelijkwaardig) wordt in een glazen schaal geactiveerd gedurende minstens 16 uur bij 130°C en vóór gebruik afgekoeld in een exsiccator tot kamertemperatuur
- 2.4.2 retentietijd standaard: deze standaard bevat alle even n-alkanen van C₈ tot C₄₀, in n-hexaan, met een concentratie van ongeveer 15 µg/g per alkaan
- 2.4.3 referentie standaarden stockoplossingen: het betreft standaarden van individuele petroleum producten in n-hexaan met een concentratie van ongeveer 40000 µg/g
- 2.4.4 referentie standaarden kalibratieoplossingen: verdunningsreeks van de bovenstaande stockoplossingen in n-hexaan met een concentratie bereik van 25 tot en met 30000 µg/g. Deze standaarden worden gebruikt voor het vastleggen van het lineair meetbereik van de methode en de berekening van de RF
- 2.4.5 standaardoplossing van merker alifaten: deze standaard in n-hexaan bevat de grenscomponenten nodig voor het afbakenen van de deelfracties binnen de alifatische fractie. De concentratie bedraagt ongeveer 25 µg/g per component. Concreet gaat het om volgende componenten :

component	equivalent koolstofgetal
n-C8	8,0
n-C10	10,0
n-C12	12,0
n-C16	16,0
n-C21	21,0
n-C35	35,0

- 2.4.6 standaardoplossing van merker aromaten: deze standaard in n-hexaan bevat de grenscomponenten nodig voor het afbakenen van de deelfracties binnen de aromatische fractie. De concentratie bedraagt ongeveer 25 µg/g per component. Concreet gaat het om volgende componenten :

component	equivalent koolstofgetal
tolueen	7,6
1,2,4-trimethylbenzeen	10,1
naftaleen	11,7
acenaftteen	15,5
pyreen	20,8
benzo(ghi)peryleen	34,0

Opmerking: de bovenstaande standaardoplossingen van merkerverbindingen worden gebruikt om de retentietijdvensters voor de verschillende deelfracties binnen de alifatische en aromatische fracties vast te leggen; bemerk dat de EC waarden van de gekozen aromatische verbindingen niet exact overeenkomen met de (nominale) EC waarden van de te bepalen deelfracties.

- 2.4.7 fractioneringscontrolestandaard: deze standaard in n-hexaan bevat minimaal alle componenten uit de beide merker standaarden in een concentratie tussen 5 en 25 µg/g per component. Het is aangewezen dat deze standaard echter alle n-alkanen (of alle even n-alkanen + C21) van C8 tot C35 en tevens tolueen, 1,2,4-trimethylbenzeen en de 16 PAK's van EPA bevat. Deze standaard wordt gebruikt ter controle van de silica gel fractionering
- 2.4.8 matrix spike standaard: deze standaard wordt bereid in aceton, onafhankelijk van de kalibratiestandaarden en doorloopt de volledige extractie- en fractioneringsprocedure. Hij bevat minstens de merker alifaten en aromaten maar bij voorkeur wordt een diesel of crude oil gebruikt

2.5 MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING

Zie punt 1.5.

2.6 ANALYSEPROCEDURE

2.6.1 EXTRACTIE

Zie punt 1.6.1

Neem, na bepaling van het exacte gewicht van het n-hexaanextract van zowel water- als bodemstalen ongeveer 100 µl van dit extract af voor de GC-FID analyse ter bepaling van de EPK totaal concentratie, voor zover die nog niet bepaald werd in deel 1 van de procedure.

Voer op de rest van het waterextract en op 0,66 g (1 ml) van de overige extracten een kolomfractionering over silica uit.

2.6.2 FRACTIONERING

- vul een glazen chromatografiekolom met achtereenvolgens 3 g geactiveerde silica en 0,5 cm Na_2SO_4
- spoel met 20 ml n-hexaan en verwijder het eluaat
- breng het n-hexaanextract (ongeveer 1 ml) op de kolom
- spoel na met 3 ml n-hexaan en elueer met 12 ml n-hexaan
→ alifatische fractie F1
- elueer vervolgens met 15 ml dichloormethaan/hexaan (50/50)
→ aromatische fractie F2
- damp beide fracties in onder een N_2 -stroom tot ongeveer 0,66 g (1 ml) in een meetvial voor GC-FID-analyse en bepaal het exacte gewicht van deze ingedampde fracties

2.6.3 GC-FID ANALYSE

2.6.3.1 INSTELLINGEN VAN DE GASCHROMATOOGRAAF

Stel de gaschromatograaf zodanig in dat voor de retentietijd standaard alle n-alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn en de ganse n-alkanen range van C8 tot en met C40 wordt gedetecteerd.

Typische GC-instellingen zijn:

GC oven programma: 60°C, 1,2 min, 5°C/min naar 100°C, 15°C/min naar 320°C, 5 min (totale duur 29 min)

Kolom: DB-5MS, 15m x 0,25mm x 0,25 µm en apolaire voorkolom, 1,5m x 0,53mm

Draaggas en flow: helium, 1,3 ml/min

Injectie: 1 µl 'on column'

FID temperatuur: 325°C

2.6.3.2 METING

De meting bestaat enerzijds uit de bepaling van de EPK totaal en de totale fractie concentraties en anderzijds uit de bepaling van het aandeel van de deelfracties tot deze beide fracties.

Registreer een chromatogram van de 'kolombleeding' door injectie van extractiesolvent, al dan niet ingedampt conform de gevolgde werkwijze voor de stalen.

Injecteer de retentietijd standaard en controleer de GC-scheiding en de discriminatie.

Injecteer de standaardoplossingen van merker alifaten en aromaten en bepaal de retentietijdvensters voor integratie.

Injecteer de kalibratiestandaardreeks (zie 2.6.3.3) van het referentie petroleum product dat overeenstemt met de in deel 1 geïdentificeerde verontreiniging. Indien geen identificatie werd uitgevoerd, wordt standaard gewerkt met diesel of diesel/motorolie (1/1).

OF

Controleer de geldigheid van de kalibratierechte door minimum 3 injecties van de standaardoplossing voor de controle van de kalibratierechte (hiervoor wordt een referentie petroleum product standaard gebruikt met een concentratieniveau dat overeenstemt met het midden van het lineair bereik).

Injecteer de procedureblanco's, de controlestalen voor kolomfractionering en de monsterextracten voor de bepaling van EPK totaal en de bepaling van de fracties F1 en F2.

2.6.3.3 KALIBRATIE EN BEREKENING RF

Initiële kalibratie

Injecteer minstens 5 kalibratiestandaardoplossingen van het referentie petroleum product in oplopende concentraties van 25 tot 30000 µg/g (of andere afhankelijk van het lineair bereik en het toepassingsgebied).

Al de te integreren chromatogrammen wordt eerst gecorrigeerd voor 'kolombleeding' door aftrekken van het chromatogram van een solventblanco. De chromatogrammen worden vervolgens geïntegreerd met een geforceerde basislijn zodat al de voor het referentie petroleum product relevante pieken in het integratiebereik worden opgenomen en dit laatste minstens loopt van de retentietijd van C8 tot en met de retentietijd van C35.

De aldus bekomen oppervlakten worden voor elke kalibratiestandaard uitgezet in functie van de concentratie. Wordt voldaan aan het criterium voor lineariteit (zie 2.8.1) dan wordt uit de helling van de rechte de responsfactor berekend op basis waarvan de concentratie van de stalen bepaald wordt (zie 2.8.1).

Dagelijkse kalibratie

Controleer de geldigheid van de kalibratierechte door minimum drie injecties van een referentie petroleum product standaard, met een concentratieniveau overeenstemmend met het midden van het lineaire bereik.

Integreer, na correctie met solventblanco, en bereken op basis van de vergelijking van de kalibratierechte het gehalte van deze standaardoplossing. Vergelijk het berekende gehalte met het theoretische gehalte.

Indien de afwijking tussen beide kleiner is dan 10 % wordt de kalibratierechte als geldig beschouwd, anders dient de kalibratierechte opnieuw bepaald te worden zoals hierboven beschreven.

2.6.3.4 INTEGRATIE

A. Integratie voor de bepaling van EPK totaal en van de totale concentraties van de alifatische en aromatische fracties

Al de te integreren chromatogrammen worden eerst gecorrigeerd voor 'kolombleeding' door aftrekken van het chromatogram van een solventblanco. De chromatogrammen worden vervolgens geïntegreerd met een geforceerde basislijn over een RT gebied dat analoog is aan dat van het referentie petroleum product uit de kalibratie en dat minimaal loopt van C8 tot en met C35.

B. Integratie voor de bepaling van de verschillende deelfracties binnen de EPK fracties

Uit de chromatogrammen van de standaardoplossingen van merker alifaten en aromaten worden als volgt retentietijdvensters vastgelegd voor de verschillende deelfracties binnen zowel de alifatische als de aromatische fractie:

Retentietijd vensters:

- Begin: 0,1 minuut na RT van beginmerker component
- Einde: 0,1 minuut na RT van eindmerker component

De eerste deelfractie van zowel alifaten- als aromatenfractie bevat de beginmerker component.

De onder punt A bekomen totale oppervlakte wordt op deze manier in 5 (of 6) deeloppervlakken gesplitst.

2.7 BEREKENINGEN

2.7.1 BEREKENING TOTALE CONCENTRATIES

De uit de helling van de kalibratierechte berekende responsfactor (RF) wordt gebruikt voor de berekening van de EPK totaal concentratie en de totale concentratie van zowel de alifatische fractie F1 als de aromatische fractie F2 (EPK alifaten en EPK aromaten concentratie).

2.7.1.1 BEREKENING EPK TOTAAL

Het totale EPK gehalte wordt gegeven door de onderstaande formules :

Voor water :

$$C = \frac{A \cdot v \cdot 1000}{RF \cdot V}$$

met

- C = EPK concentratie in µg/l
- A = piekoppervlakte van het extract vóór fractionering
- RF = responsfactor in g/µg
- v = hoeveelheid extract vóór fractionering in g
- V = volume waterstaal in ml

Voor bodem:

$$C = \frac{A \cdot v}{RF \cdot G}$$

met :

- C = EPK concentratie in mg/kg droge stof
- G = hoeveelheid geëxtraheerd monster in g d.s.

2.7.1.2 berekening totaal EPK alifaten en totaal EPK aromaten

Voor de alifatische fractie F1 wordt het totale gehalte gegeven door de onderstaande formules :

Voor water :

$$C_{F1} = \frac{A_{F1} \cdot v \cdot x_{F1} \cdot 1000}{RF \cdot y \cdot V}$$

met :

- C_{F1} = totale alifatische EPK concentratie in µg/l
- A_{F1} = piekoppervlakte van de alifatische fractie F1
- RF = responsfactor in g/µg
- x_{F1} = hoeveelheid alifatische fractie F1 in g
- y = hoeveelheid hexaanextract die op kolom werd gezet in g
- v = totale hoeveelheid n-hexaan extract vóór kolomfractionering
- V = het volume waterstaal in ml

Voor fractie F2 wordt het totale gehalte op analoge manier berekend.

Voor bodem:

$$C_{F1} = \frac{A_{F1} \cdot v \cdot x_{F1}}{RF \cdot y \cdot G}$$

met :

C_{F1}	=	totale alifatische EPK concentratie in mg/kg droge stof
A_{F1}	=	piekoppervlakte van de alifatische fractie F1
RF	=	responsfactor in g/ μ g
x_{F1}	=	hoeveelheid alifatische fractie F1 in g
y	=	hoeveelheid hexaanextract die op kolom werd gezet in g
v	=	totale hoeveelheid n-hexaan extract vóór kolomfractionering
G	=	hoeveelheid geëxtraheerd monster in g d.s.

Voor fractie F2 wordt het totale gehalte op analoge manier berekend.

Opmerking: de som van C_{F1} en C_{F2} dient gelijk te zijn aan EPK totaal met een toegelaten afwijking van 20 %; gezien mogelijke verliezen bij de fractionering kunnen optreden zal de som van C_{F1} en C_{F2} theoretisch kleiner zijn dan EPK totaal.

2.7.2 BEREKENING % AANDEEL DEELFRACTIES TOT ALIFATISCHE EN AROMATISCHE EPK CONCENTRATIE

Bij de integratie van de alifatische en aromatische fracties werd de totale oppervlakte verdeeld in 5 (of 6) deeloppervlakten overeenkomstig de volgende deelfracties:

EC8 tot en met EC10
 >EC10 tot en met EC12
 >EC12 tot en met EC16
 >EC16 tot en met EC21
 >EC21 tot en met EC35
 eventueel ook deelfractie >EC35-EC40

Het procentueel aandeel van de betrokken deelfractie tot de totale concentratie van de fractie wordt dan als volgt berekend :

$$\text{deelfractie \%} = \frac{A(\text{deelfractie})}{A(\text{totaal})} \cdot 100$$

met :

$A(\text{deelfractie})$ = de deeloppervlakte van de betreffende deelfractie binnen de alifatische of aromatische EPK fractie

$A(\text{totaal})$ = de totale oppervlakte van de alifatische of aromatische EPK fractie

Op basis van de berekende gehalten voor C_{F1} en C_{F2} en deelfractie% kunnen voor de verschillende individuele deelfracties gehalten berekend worden :

Gehalte alifatische deelfractie = deelfractie% * C_{F1}
 Gehalte aromatische deelfractie = deelfractie% * C_{F2}

2.7.3 SAMENVATTING

Voor elk staal worden volgende berekende waarden gerapporteerd:

- concentratie EPK totaal
- concentratie EPK alifaten totaal en EPK aromaten totaal
- concentratie van de respectievelijk deelfracties voor de alifatische en aromatische fracties :
 EC8 tot en met EC10
 >EC10 tot en met EC12
 >EC12 tot en met EC16

- >EC16 tot en met EC21
- >EC21 tot en met EC35

2.8 KWALITEITSCONTROLE

2.8.1 LINEARITEIT

Uitgaande van minimaal 7 kalibratiestandaardoplossingen van het referentie petroleum product met verschillende concentraties wordt de lineariteit van de detectorrespons gecontroleerd. De detectorrespons A_i (geïntegreerde oppervlakte) wordt bepaald in functie van de concentratie C_i . Men zet C_i/A_i uit in functie van C_i . Het lineair bereik wordt gedefinieerd als dat gebied waarvoor de afwijking van C_i/A_i ten opzichte van de gemiddelde waarde maximaal 15 % bedraagt.

Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd bij elke ernstige instrumentele ingreep of als bij de dagelijks kalibratie blijkt dat niet voldaan wordt aan het criterium vooropgesteld in 2.6.3.3.

Als de geïntegreerde piekoppervlakte voor een monster-preparaat hoger is dan de hoogste oppervlakte die bij de recentste lineariteitstest of bij de opstelling van de kalibratierechte werd bekomen, dient een hermeting te gebeuren op het oorspronkelijke preparaat na verdunning.

2.8.2 GASCHROMATOGRAFISCHE KARAKTERISTIEKEN

Zoals vermeld onder 2.6.3.1 dient regelmatig een controle op scheiding van alkanen en op het niet-discriminerend gedrag van de injector te gebeuren. Er dient gecontroleerd te worden of de verschillende n-alkanen tot op de basislijn gescheiden zijn en of de oppervlakte voor alle pieken van de C10-C40 range van dezelfde grootteorde is met andere woorden of het FID signaal voor de hogere alkanen voldoende hoog blijft. Neem als criterium dat de relatieve respons van tetracontaan (C40) ten opzichte van eicosaan (C20) minstens 0,7 dient te bedragen.

2.8.3 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN (MDH)

De minimum detecteerbare hoeveelheid is een maat voor de gevoeligheid van de GC-FID meting. Aan de hand van het laagst waarneembaar signaal voor een kalibratiestandaard van het referentie petroleum product kan de gevoeligheid van het toestel geverifieerd worden. Deze moet van die aard zijn dat zonder problemen de gevraagde rapporteergrens kan gehaald worden.

2.8.4 PROCEDUREBLANCO

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco per matrix bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster. De concentratie van de procedureblanco wordt op dezelfde wijze berekend als voor de stalen. De procedureblanco dient minder dan 10 % van de monsterwaarden te bedragen. Indien nodig kan voor lage gehalten de monsterwaarde gecorrigeerd worden voor de blancowaarde, dit voor zover deze laatste minder dan 50 % bedraagt van de monsterwaarde. Vooral voor de tot 1 ml ingedampde waterextracten kan dit soms nodig zijn.

2.8.5 CONTROLE KOLOMFRACTIONERING

Ter controle van de kolomfractionering van een petroleum product in een alifatische en een aromatische fractie moet bij elke nieuwe silica batch de controlestandaard voor kolomfractionering worden opgewerkt.

Deze standaardoplossing wordt zowel niet gefractioneerd als na fractionering gemeten in de meetreeks bij GC-FID analyse.

De geïntegreerde oppervlakten voor de individuele componenten bij de meting van controle F1 en F2 worden vergeleken met de overeenkomstige piekoppervlakten bij de meting van de niet gefractioneerde standaard. Rekening houdend met eventuele verdunningfactoren wordt een percentage terugvinding per component berekend.

De terugvinding van de componenten moet liggen tussen 80 en 110 % en de componenten moeten in de juiste fractie worden gevonden.

Voor de componenten van de deelfractie C8-C10 is de terugvinding vaak minder; dit is te wijten aan verliezen bij het indampen van de kolomeluaten; de terugvinding dient evenwel 60 % te bedragen.

2.8.6 MATRIX CONTROLESTAAL

Ter controle van zowel extractie als fractionering wordt per analysereeks en per matrix een controlestaal meegenomen. Concreet gaat het om respectievelijk water of zeezand gedopeerd met een matrix spike standaard (oplossing van diesel of crude oil in aceton). Dit matrix controlestaal doorloopt de volledige extractie en fractioneringsprocedure.

De EPK totaal concentratie moet gelegen zijn tussen 70 en 100 % van de theoretische concentratie.

De som van de totaalconcentraties van de alifatische en de aromatische fractie dient groter te zijn dan 80 % van de EPK totaal concentratie.

2.9 ANALYSEGAN

De typische analysegang is schematisch weergegeven in figuur 2

Figuur 2: Typische analysegang GC-FID bepaling EPK methode

A. Bij elke ernstige instrumentele ingreep (bijvoorbeeld vervanging kolom) of op regelmatige basis:

- injecteer referentiestandaard kalibratieoplossingen van verschillende concentraties
- bepaal lineair bereik en kalibratierechte
- bereken RF

B. Per analysereeks:

- injecteer solventblanco
- injecteer retentietijd standaard en verifieer de gaschromatografische scheiding
- injecteer de standaardoplossingen van merker alifaten en aromaten en bepaal de RT vensters
- injecteer minstens 3 maal een kalibratieoplossing van een referentie petroleum product voor kalibratierechte controle en bereken de concentratie (max. 10 % afwijking ten opzichte van theoretische concentratie ?)
- injecteer procedureblanco's en bepaal A(blanco)
- injecteer monsterpreparaten en bepaal A(monster) en verifieer met betrekking tot lineariteit
- verifieer de blancobijdrage
- bereken de gehalten voor de monsters

C. Bij elke nieuwe silica batch

- injecteer controlestandaard kolomfractionering vóór en na fractionering en controleer terugvinding componenten

2.10 OPMERKINGEN

In bijlage 2A en 2B zijn GC-FID chromatogrammen van de alifatische en aromatische fracties van crude oil opgenomen.

3 BEPALING VAN HET GEHALTE AAN VLUCHTIGE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN

De bepaling van vluchtige petroleum koolwaterstoffen omvat de bepaling van het VPK totaal gehalte en de bepaling van de gehalten van de alifatische en aromatische deelfracties. De verschillende grootheden worden bepaald met de interne standaardmethode. Het totaal gehalte wordt bepaald aan de hand van een relatieve responsfactor gemeten voor een benzine standaard, terwijl de verschillende deelfracties gekwantificeerd worden aan de hand van relatieve responsfactoren gemeten voor alifatische en aromatische merker verbindingen. In het eerste geval integreert men het totale TIC chromatogram, in het tweede geval integreert men geselecteerde gebieden in ionenchromatogrammen.

De bepaling van de gehalten van de deelfracties dient evenwel enkel uitgevoerd te worden indien het VPK totaal gehalte de normwaarde overschrijdt.

3.1 BEPALING VAN HET TOTALE VLUCHTIGE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN GEHALTE (VPK TOTAAL)

3.1.1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van het totale gehalte aan vluchtige petroleum koolwaterstoffen in water en bodem met behulp van headspace-gaschromatografie-massaspectrometrie.

Onder vluchtige petroleum koolwaterstoffen wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die elueren tussen de retentietijden van C5 en C13; dit correspondeert met een kookpunt range tussen 36°C en 220°C.

De betreffende petroleum producten zijn benzine, mineral spirits en sommige petroleum nafta's.

3.1.2 PRINCIPE

Waterstalen worden afhankelijk van de aanwezige verontreiniging al dan niet verdund met blancowater, gedopeerd met interne standaard en geanalyseerd.

Bodemmonsters worden gedopeerd met interne standaard en met methanol geëxtraheerd. Een deel van het methanolextract wordt verdund met blancowater en geanalyseerd.

De analysemethode bestaat uit een 'headspace-' of dampfase-preconcentrerings gevolgd door GC-MS analyse. Het staal wordt op een welbepaalde temperatuur gebracht en na instelling van het evenwicht tussen vloeibare en dampfase wordt de dampfase van het staal bemonsterd en afgeleid naar de GC-MS. De meting gebeurt in full scan modus.

Het standaard referentie petroleumproduct voor de bepaling van totale vluchtige petroleum koolwaterstoffen is benzine. Berekeningen worden uitgevoerd met de interne standaardmethode, hierbij wordt D10-ethylbenzeen gebruikt als interne standaard component.

3.1.3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1.3.1 penicillineflesjes van ongeveer 25 ml met crimp-cap voor de extractie van bodemonsters
- 3.1.3.2 ASE vials van 40 of 60 ml (Dionex)
- 3.1.3.3 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.1.3.4 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.1.3.5 steekboor met een interne diameter van 1 cm
- 3.1.3.6 injectiespuiten van verschillende volumes tussen 10 en 250 µl
- 3.1.3.7 ultrasoonbad
- 3.1.3.8 een dampfasebemonsteringsautomaat (*headspace*-automaat), uitgerust met een monsterwisselaar, een eenheid voor de thermostatisatie van de waterstalen, een dampfase-injectiesysteem en een verwarmde transferleiding
- 3.1.3.9 monsterflesjes van 10 of 20 ml, voorzien van crimp cap en rubberen septum met teflon afscherm laag, bestemd voor dampfase-analyse
- 3.1.3.10 een gaschromatograaf uitgerust voor het gebruik van capillaire kolommen, waarvan de injectiepoort eventueel voorzien is van een regelbare effluentsplitter
- 3.1.3.11 capillaire kolom met apolaire of semipolaire, chemisch gebonden fase met een lengte van 30 tot 60 m, een interne diameter van 0,15 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,25 tot 3 µm
- 3.1.3.12 GC-MS lage resolutie massaspectrometer

3.1.4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- 3.1.4.1 blancowater: mineraalwater (Spa Reine of gelijkwaardig)
- 3.1.4.2 natriumchloride p.a.
- 3.1.4.3 ascorbinezuur p.a.
- 3.1.4.4 methanol: geschikt voor residu-analyse
- 3.1.4.5 referentie standaard stockoplossingen: standaardoplossing van benzine in methanol met een concentratie van 10000 µg/g en een verdunning hiervan in methanol met een concentratie van 1250 µg/g
- 3.1.4.6 interne standaard stockoplossingen: standaardoplossing van D10-ethylbenzeen in methanol met een concentratie van 10000 µg/g en een verdunning hiervan in methanol met een concentratie van 150 µg/g
- 3.1.4.7 referentie en interne standaard kalibratieoplossingen: verdunningsreeks van benzine in blancowater, met een oplopende concentratie van benzine en een constante concentratie interne standaard, die rechtstreeks wordt aangemaakt in de headspace vials
concentratierreeks benzine: 0 tot 30000 µg/L
concentratie interne standaard: 250 µg/l

3.1.5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING**3.1.5.1 WATERSTALEN**

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

Waterstalen worden bij voorkeur in duplo bemonsterd.

Waterstalen worden nooit vooraf gefiltreerd.

Opmerking: als voorafgaandelijk een TPK identificatieanalyse op de waterstalen werd uitgevoerd diende men eerst minstens twee deelstalen te bemonsteren voor de VPK analyse.

3.1.5.2 BODEM

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

Opmerking: als voorafgaandelijk een TPK identificatieanalyse op de stalen werd uitgevoerd diende men eerst minstens twee deelstalen te bemonsteren voor de VPK analyse.

3.1.6 ANALYSEPROCEDURE

Opmerking: bij de behandeling van de stalen en tijdens de preconcentreringsstap is het van het allergrootste belang om in een solventvrije omgeving te werken. Een werkruimte gescheiden van de normale laboruimte dient voorzien te worden.

3.1.6.1 PRECONCENTRERING

3.1.6.1.1 kalibratiestandaarden

- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 5 g gekoeld blankowater toe
- dopeer met methanoloplossing van benzine en van de interne standaard (IS)
- concentratie in HS vial: benzine: 0 tot 30000 µg/l; IS: ongeveer 250 µg/l
- sluit de vial zo snel mogelijk om vervluchtiging te vermijden
- voer de headspace GC-MS analyse uit

opmerking: in elke analysereeks wordt ook een nulstandaard meegenomen (opwerking zie kalibratiestandaard maar enkel spiken met IS oplossing), de nulstandaard is dus eigenlijk hetzelfde als de procedureblanko water

3.1.6.1.2 waterstalen

- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 5 g gekoeld waterstaal toe
- spike met methanoloplossing van de interne standaard (ongeveer 1200 ng toevoegen)
- sluit de vial zo snel mogelijk om vervluchtiging te vermijden
- voer de headspace GC-MS analyse uit

3.1.6.1.3 bodemstalen

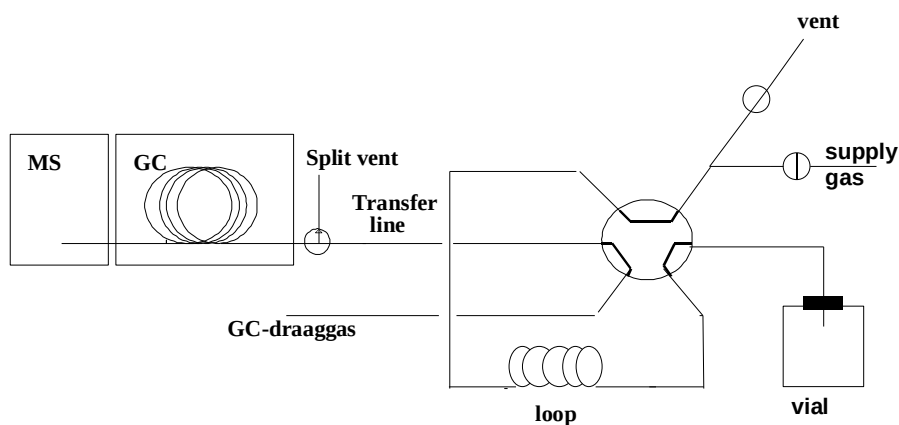
- weeg 5 g (met behulp van een steekboor genomen deelmonster) af in een crimp cap vial van 25 ml
- dopeer met methanoloplossing van de interne standaard (ongeveer 63000 ng toevoegen)
- voeg 10 g methanol toe
- sluit de vial zo snel mogelijk
- schud op gedurende 1 minuut en soniceer gedurende 30 minuten
- laat de bodem bezinken tot de methanolfase helder is
- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 4,8 of 4,5 g gekoeld blankowater toe
- breng respectievelijk 0,2 of 0,5 g methanolextract in het water
- sluit de vial zo snel mogelijk
- voer de headspace GC-MS analyse uit

3.1.6.2 DAMPFASEBEMONSTERING (HEADSPACE)

De 'headspace vial' wordt in de headspace oven gebracht (zie figuur 3) en het evenwicht tussen dampfase en vloeibare fase wordt gerealiseerd door thermostatiseren gedurende bijvoorbeeld 30 min onder licht roeren bij 70°C. Het staal wordt dan tijdelijk onder een heliumdruk gebracht. Daarna laat men de dampfase zich ontspannen in een loop van 1 ml. De inhoud van de loop wordt door het GC-draaggas naar de analytische kolom overgebracht.

Opmerking: voor een goede kwantitatieve dampfase-analyse is het essentieel dat het proces van de dampfasebemonstering voor alle stalen en standaarden op identieke wijze gebeurt: met dezelfde hoeveelheid monster in monsterflesjes van gelijk volume (dezelfde gas-vloeistof verhouding), met dezelfde zouthoeveelheid, met gelijke thermostatisatieduur en -temperatuur, en met dezelfde roercondities

Figuur 3: vereenvoudigde weergave van een looptype headspace-automaat (loop fill modus)



Typische headspace condities (voor HP7694 automaat) zijn:

matrix : water	matrix boiling point : 100°C
sample oven : 70°C	sample valve : 80°C
transfer line : 90°C	agitation : low
extractions : 1	puncture mode : single
GC cycle : 50 min.	sample equilibration : 30 min.
vial pressurization : 0,25 min.	loop fill : 0,50 min.
loop equilibration : 0,1 min.	sample inject : 2 min.

3.1.6.3 GC-MS ANALYSE

3.1.6.3.1 instellingen van de gaschromatograaf

Het draaggas met de pollutanten afkomstig uit de loop van het headspace toestel wordt in de injector van de gaschromatograaf eventueel verder gesplit.

Typische GC-instellingen zijn:

kolom : HP-VOC; 30 m x 0,20 mm x 1,12 µm
draaggas helium cte.flow : 1 ml/min
split vent : 30 ml/min
GC programma : 35°C, 3minuten, 5°C/min, 195°C dus run time 35 min.

3.1.6.3.2 MS instellingen

De chromatografisch gescheiden componenten worden gedetecteerd met een lage resolutie massaspectrometer. De massaspectrometer wordt zo ingesteld dat voor het referentiegas PFTBA een maximale respons voor de ionen 69, 219 en 502 bekomen wordt.

Typische GC-MS werkvoorwaarden:

acquisition mode : scan
massabereik : 40-250 amu
MS quad : 150°C
MS bron : 230°C

3.1.6.3.3 meting

Registreer TIC chromatogrammen voor waterblanco (enkel zout en blancowater in HS vial), voor de nulstandaard en de kalibratiestandaarden.

Injecteer vervolgens de procedureblanco's en de water- en bodemstalen.

3.1.6.4 KALIBRATIE

De dagelijkse kalibratie wordt uitgevoerd aan de hand van één of meerdere metingen van een kalibratiestandaard (afhankelijk van de grootte van de meetreeks), met een benzineconcentratie gelegen in het gebied van de te verwachten verontreiniging, in de lopende meetreeks.

De relatieve responsfactoren worden berekend (zie 3.1.7.1) en mogen maximum 10 % afwijken ten opzichte van de gemiddelde RRF.

3.1.6.5 METING

De TIC chromatogrammen worden geïntegreerd met een geforceerde basislijn van retentietijd C5 tot en met retentietijd C13 zodat het ganse retentietijdgebied van benzine wordt meegenomen.

Het ionenchromatogram (massa 98) van de interne standaard wordt geïntegreerd.

Wordt een overschrijding van de bovenste lineaire grens waargenomen dan dient de analyse herhaald te worden uitgaande van een verdund waterstaal of uitgaande van een kleinere inname van methanolextract.

3.1.7 BEREKENINGEN**3.1.7.1 RELATIEVE RESPONSFACITOR**

Uit de meting van de kalibratiestandaard wordt eerst een RRF berekend:

$$RRF = \frac{A_{corr} \cdot C_{IS}}{C_{benzine}}$$

met :

RRF	=	relatieve responsfactor VPK totaal (benzine)
A_{corr}	=	$\frac{A(TIC)_{standaard}}{AIS(ion)_{standaard}} - \frac{A(TIC)_{nulstandaard}}{AIS(ion)_{nulstandaard}}$
$A(TIC)_{standaard}$	=	area totaal TIC chromatogram kalibratiestandaard
$A(TIC)_{nulstandaard}$	=	area totaal TIC chromatogram nulstandaard
$AIS(ion)_{standaard}$	=	area IScomponent ionenchromatogram kalibratiestandaard (massa 98)
$AIS(ion)_{nulstandaard}$	=	area IScomponent ionenchromatogram nulstandaard (massa 98)
$C_{benzine}$	=	concentratie benzine kalibratiestandaard in µg/g
C_{IS}	=	concentratie interne standaardcomponent in µg/g

Uit de meting van 2 of meer kalibratiestandaarden binnen dezelfde meetreeks wordt een gemiddelde RRF berekend. Deze wordt gebruikt bij de berekening van de concentratie van de water- en bodemstalen.

3.1.7.2 VPK TOTAAL CONCENTRATIE

De VPK totaal concentratie wordt gegeven door de onderstaande formules:

Voor water:

$$C = \frac{A_{corr} \cdot ngIS}{RRF_{gem} \cdot V}$$

met:

RRF_{gem}	=	gemiddelde relatieve responsfactor VPK totaal (benzine)
C	=	de VPK totaal concentratie in µg/l
A_{corr}	=	$\frac{A(TIC)_{staal}}{AIS(ion)_{staal}} - \frac{A(TIC)_{PB}}{AIS(ion)_{PB}}$
$A(TIC)_{staal}$	=	area totaal TIC chromatogram waterstaal
$A(TIC)_{PB}$	=	area totaal TIC chromatogram procedureblanco water
$AIS(ion)_{staal}$	=	area IS component ionenchromatogram waterstaal (massa 98)
$AIS(ion)_{PB}$	=	area IS component ionenchromatogram procedureblanco water (massa 98)
$ng IS$	=	de hoeveelheid interne standaardcomponent (in ng) toegevoegd aan het waterstaal
V	=	het in opwerking genomen volume waterstaal in ml

Voor bodem:

$$C = \frac{A_{corr} \cdot ngIS}{RRF_{gem} \cdot G \cdot 1000}$$

met :

RRF_{gem}	=	gemiddelde relatieve responsfactor VPK totaal
C	=	de VPK totaal concentratie in mg/kg droge stof

Acorr	=	$\frac{A(TIC)_{staal}}{AIS(ion)_{staal}} - \frac{A(TIC)_{PB}}{AIS(ion)_{PB}}$
A(TIC)staal	=	area totaal TIC chromatogram bodemstaal
A(TIC)PB	=	area totaal TIC chromatogram procedureblanco bodem
AIS(ion)staal	=	area IS component ionenchromatogram bodemstaal (massa 98)
AIS(ion)PB	=	area IS component ionenchromatogram procedureblanco bodem (massa 98)
ng IS	=	de hoeveelheid interne standaardcomponent (in ng) toegevoegd aan het bodemstaal
G	=	de in opwerking genomen hoeveelheid bodemstaal in g d.s.

3.1.7.3 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte VPK totaal in µg/l voor watermonsters en in mg/kg d.s. voor bodemmonsters. Geef voor negatieve stalen monstertype afhankelijke rapporteergrenzen. Aan de hand van de laagst geconcentreerde kalibratiestandaard die nog voldoet aan het criterium voor lineariteit kunnen voor water- en bodemstalen detectiegrenzen worden berekend. Neem als rapporteergrens de concentratie in het staal overeenkomstig met de helft van de laagste concentratie van het lineaire bereik.

3.1.8 KWALITEITSPARAMETERS

3.1.8.1 RESPONSLINEARITEIT

Injecteer minstens 7 kalibratiestandaardoplossingen, rechtstreeks aangemaakt in de HS-vials, waarin de benzine concentratie varieert van 0 tot 30000 µg/l en de interne standaard aanwezig is in een constante concentratie van 250 µg/l.

Injecteer ook een nulstandaard, enkel gespiked met interne standaardoplossing.

De TIC chromatogrammen worden geïntegreerd met een geforceerde basislijn van retentietijd C5 tot en met retentietijd C13 zodat het ganse retentietijdgebied van benzine wordt meegenomen.

Het ionenchromatogram (massa 98) van de interne standaard wordt geïntegreerd.

Omdat de kwantificatie gebeurt met de interne standaardmethode worden er uit de meting van de kalibratiestandaardoplossingen relatieve responsfactoren (zie 3.1.8.2.) bepaald. De gemiddelde RRF wordt berekend.

Men zet de berekende RRF's uit in functie van C_i. Het lineair bereik wordt gedefinieerd als dat gebied waarvoor de afwijking van RRF ten opzichte van de gemiddelde waarde maximaal 15 % bedraagt.

Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd na elke reiniging van de MS-bron of bij een andere ernstige instrumentele ingreep.

Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, dit is de hoogst geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden uitgaande van een verdund waterstaal of van een kleinere inname van methanolextract voor vaste stalen.

3.1.8.2 RELATIEVE RESPONSFACOR

Binnen eenzelfde analysereeks mogen de relatieve responsfactoren bekomen voor 2 opeenvolgende analyses van de kalibratiestandaard niet meer dan 10 % van mekaar afwijken.

3.1.8.3 PROCEDUREBLANCO EN WATERBLANCO

In elke analysereeks wordt minstens één waterblanco meegenomen. Het gaat hier om een headspace vial waaraan enkel zout en blancowater wordt toegevoegd.

Tevens dient een nulstandaard te worden meegenomen (opmerking: nulstandaard is in principe hetzelfde als de procedureblanco voor water).

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco per matrix bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster.

De nulstandaard en procedureblanco's worden gebruikt bij de berekening van de RRF en de concentratie van de water- en bodemstalen om de TIC oppervlakte te corrigeren (zie 3.1.7.1. en 3.1.7.2.).

3.1.8.4 DUPLICAATANALYSE

Het is aangewezen om op regelmatige basis een monster opnieuw te analyseren. Voor de VPK totaal concentraties moet gelden dat ze niet meer van mekaar afwijken dan 3 maal de herhaalbaarheid bekomen bij de validatie.

3.1.8.5 MATRIX CONTROLESTAAL

Ter controle van zowel extractie als meting wordt per analysereeks en per matrix een controlestaal meegenomen. Concreet gaat het om respectievelijk blancowater of zeezand gedopeerd met een standaardoplossing van benzine in methanol (onafhankelijk bereid van de oplossing voor bereiding van de kalibratiestandaarden). Dit matrix controlestaal doorloopt de volledige analyseprocedure.

De VPK totaal concentratie moet gelegen zijn tussen 70 en 100 % van de theoretische concentratie.

3.1.9 ANALYSEGAN

De typische analysegang is schematisch weergegeven in figuur 4

Figuur 4: Typische analysegang voor de headspace GC-MS bepaling van VPK totaal

A. Bij elke ernstige instrumentele ingreep (bijvoorbeeld vervanging kolom) of op regelmatige basis:

- injecteer kalibratiestandaardoplossingen van benzine van verschillende concentraties
- bereken RRF_{gem}
- bepaal lineair bereik

B. Per analysereeks:

- injecteer waterblanco
- injecteer één of meerdere kalibratieoplossingen van benzine voor controle RRF (max 10 % afwijking ten opzichte van gemiddelde RRF ?)
- injecteer procedureblanco's
- injecteer monsterpreparaten, integreer en verifieer met betrekking tot lineariteit
- bereken de gehalten voor de monsters
- voer duplo-analyse uit ($\Delta\% < 3 \cdot CV_r$?)
- of analyseer controlestaal ($70\% < R\% < 100\%$)

3.1.10 OPMERKINGEN

Een headspace GC-MS TIC chromatogram van benzine is weergegeven in bijlage 3.

3.2 BEPALING VAN DE FRACTIES AAN VLUCHTIGE PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN (VPK FRACTIES)

3.2.1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft een methode voor de kwantitatieve bepaling van de deelfracties van vluchtige alifatische en aromatische petroleum koolwaterstoffen in water en bodem met behulp van headspace-gaschromatografie-massaspectrometrie.

De vluchtige alifatische koolwaterstoffen fractie wordt opgedeeld in vier deelfracties, naar equivalent koolstofgetal, waarbij de onderstaande n-alkanen de te integreren retentietijdgebieden aangeven :

EC5 tot en met EC6	:	van n-pentaaan tot en met n-hexaan
>EC6 tot en met EC8	:	na n-hexaan tot en met n-octaan
>EC8 tot en met EC10	:	na n-octaan tot en met n-decaan
>EC10 tot en met EC12	:	na n-decaan tot en met n-dodecaan

De vluchtige aromatische koolwaterstoffen fractie wordt opgedeeld in vier deelfracties naar equivalent koolstofgetal, waarbij de onderstaande aromatische componenten de te integreren retentietijdgebieden aangeven :

<EC8	:	aromatische KWS die elueren vóór toluen (ook MTBE wordt tot deze fractie gerekend)
EC8 tot en met EC10	:	vanaf toluen tot en met 1,2,3-trimethylbenzeen
>EC10 tot en met EC12	:	na 1,2,3-trimethylbenzeen tot en met naftaleen
>EC12 tot en met EC13	:	na naftaleen tot en met 1-methylnaftaleen

Onder vluchtige petroleum koolwaterstoffen wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die elueren tussen de retentietijden van C5 en C13, corresponderend met een kookpunt tussen 36 °C en 220 °C. De betreffende petroleum producten zijn benzine, mineral spirits en sommige petroleum nafta's.

3.2.2 PRINCIPE

Waterstalen worden, afhankelijk van de aanwezige verontreiniging, al dan niet verdund met blancowater, gedopeerd met interne standaarden en geanalyseerd.

Bodemmonsters worden gedopeerd met interne standaarden en met methanol geëxtraheerd. Een deel van het methanolextract wordt verdund met blancowater en geanalyseerd.

De analysemethode bestaat uit een 'headspace'- of dampfasepreconcentrering gevolgd door GC-MS analyse. Het staal op wordt op een welbepaalde temperatuur gebracht en na instelling van het evenwicht tussen vloeibare en dampfase wordt de dampfase van het staal bemonsterd en afgeleid naar de GC-MS. De meting gebeurt in full scan modus.

Kwantificatie gebeurt ten opzichte van een standaardmengsel van vluchtige alifatische en aromatische koolwaterstof merkerverbindingen en overeenkomstige isotoop gemerkte interne standaarden (VPK component standaard) na extractie van ionenchromatogrammen.

Berekeningen worden uitgevoerd met de interne standaardmethode.

3.2.3 APPARATUUR EN MATERIAAL

Identiek aan punt 3.1.3.

3.2.4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

Reagentia identiek aan 3.1.4.

- 3.2.4.1 interne standaardoplossing VPK fracties: standaardoplossing in methanol met een concentratie van ongeveer 120 µg/g per component die volgende gedeutereerde alifaten en aromaten bevat :
- D14 n-hexaan
 - D18 n-octaan
 - D22 n-decaan
 - D26 n-dodecaan
 - D6 benzeen
 - D10 ethylbenzeen
 - D8 naftaleen
 - D10 1-methylnaftaleen
- 3.2.4.2 VPK component stockoplossing: standaardoplossing in methanol met een concentratie van ongeveer 650 µg/g per component, die volgende alifatische en aromatische vluchtige koolwaterstoffen bevat:
- n-C5 tot en met n-C10 en n-C12
 - methyl-tertiair-butyl-ether
 - benzeen, toluen, ethylbenzeen, o-, m- en p- xyleen
 - 1,2,3-trimethylbenzeen, naftaleen en 1-methylnaftaleen
- 3.2.4.3 VPK component verdunde stockoplossing: verdunning van bovenstaande stockoplossing in methanol met een concentratie van ongeveer 33 µg/g per component
- 3.2.4.4 VPK component kalibratieoplossing: deze kalibratieoplossing wordt rechtstreeks aangemaakt in blankowater in headspace vials (zie 3.1.6.1.1) uitgaande van de VPK component stockoplossingen en de interne standaardoplossing VPK fracties

Ze bevat volgende alifatische en aromatische vluchtige koolwaterstoffen en gedeutereerde IS:

alifaten en aromaten	gedeutereerde IS	equivalent koolstof getal
n-pentaan	D14 n-hexaan	5.0
n-hexaan		6.0
n-heptaan		7.0
n-octaan	D18 n-octaan	8.0
n-nonaan		9.0
n-decaan	D22 n-decaan	10.0
n-dodecaan	D24 n-dodecaan	12.0
MTBE		*
benzeen	D6 benzeen	6.5
tolueen		7.6
ethylbenzeen	D10 ethylbenzeen	8.5
m-xyleen		8.6
p-xyleen		8.6
o-xyleen		8.6
1,2,3-trimethylbenzeen		10.1
naftaleen	D8 naftaleen	11.7
1-methylnaftaleen	D10 1-methylnaftaleen	13

De concentratie van de natieve koolwaterstoffen bedraagt 75 à 125 µg/l per component en de concentratie van de gedeutereerde interne standaardcomponenten bedraagt ongeveer 135 µg/l.

Deze standaard wordt gebruikt om de retentietijdvensters voor de verschillende fracties en deelfracties vast te leggen en om de relatieve responsfactoren voor elke deelfractie ($_{\text{fractie}}\text{RRF}$) te berekenen.

3.2.5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Identiek aan punt 3.1.5.

3.2.6 ANALYSEPROCEDURE

Opmerking: bij de behandeling van de stalen en tijdens de preconcentreringsstap is het van het allergrootste belang om in een solventvrije omgeving te werken. Een werkruimte gescheiden van de normale laborruimte dient voorzien te worden.

3.2.6.1 PRECONCENTRERING

3.2.6.1.1 kalibratiestandaarden

- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 5 g gekoeld blankowater toe
- dopeer met VPK component oplossing en interne standaardoplossing VPK fracties
- zodat de concentraties in de headspace vial voor de natieve koolwaterstoffen ongeveer 75 µg/l per component bedragen en de concentraties van de gedeutereerde interne standaardcomponenten ongeveer 135 µg/l
- sluit de vial zo snel mogelijk
- voer de headspace GC-MS analyse uit

3.2.6.1.2 waterstalen

- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 5 g gekoeld waterstaal toe
- dopeer met interne standaardoplossing VPK fracties (ongeveer 675 ng per component toevoegen)
- sluit de vial zo snel mogelijk
- voer de headspace GC-MS analyse uit

3.2.6.1.3 bodemstalen

- weeg 5 g (met behulp van een steekboor genomen deelmonster) af in een crimp cap vial van 25 ml
- dopeer met interne standaardoplossing VPK fracties (ongeveer 33000 ng per component toevoegen)
- voeg 10 g methanol toe
- sluit de vial zo snel mogelijk
- schud op gedurende 1 minuut en soniceer gedurende 30 minuten
- laat de bodem bezinken tot de methanolfase helder is
- breng in een headspace vial 1,5 g NaCl
- voeg 4,8 of 4,5 g gekoeld blankowater toe
- breng 0,2 of 0,5 g methanolextract in het water
- sluit de vial zo snel mogelijk
- voer de headspace GC-MS analyse uit

3.2.6.2 DAMPFASEBEMONSTERING (HEADSPACE)

zie punt 3.1.6.2.

3.2.6.3 GC-MS INSTELLINGEN

Zie 3.1.6.3.

3.2.6.4 KALIBRATIE

De dagelijkse kalibratie wordt uitgevoerd aan de hand van één of meerdere metingen van de VPK component kalibratiestandaard, afhankelijk van de grootte van de meetreeks. De berekende relatieve responsfactoren voor de alifatische en aromatische deelfracties (zie 3.2.7.1) mogen maximum 10 % afwijken van de gemiddelde RRF's.

3.2.6.5 INTEGRATIE

Aan de hand van de retentietijden geregistreerd voor de VPK component kalibratiestandaard worden er zowel voor de alifatische als de aromatische VPK fractie retentietijdvensters vastgelegd voor de integratie van de verschillende deelfracties.

Retentietijdvensters:

- Begin: 0,1 minuut na RT van beginmerker component
- Einde: 0,1 minuut na RT van eindmerker component
- De eerste deelfractie van zowel de alifatische als de aromatische VPK fractie bevat de beginmerker component en begint dus 0,1 minuut vóór de RT van deze component
- De eerste deelfractie van de aromatische VPK fractie bevat de eindmerker component (tolueen) niet, deze behoort tot de tweede deelfractie

De ionenchromatogrammen worden geïntegreerd met een geforceerde basislijn.

De geïntegreerde oppervlakten worden gesommeerd per deelfractie.

Voor de interne standaardcomponenten worden enkel de betreffende GC-pieken in de ionenchromatogrammen geïntegreerd.

Ionenselectie voor de alifatische fractie:

alifatische koolwaterstoffen: massa's 43, 57, 71 en 85

interne standaarden: massa 66

Ionenselectie voor de aromatische fractie:

deelfractie	VPK component	Massa	interne standaard	massa IS
<C8	MTBE Benzeen	73 + 78	D6 benzeen	84
C8-C10	Tolueen Ethylbenzeen m-xyleen p-xyleen o-xyleen 1,2,3-trimethylbenzeen	Som massa's 73,78,91,105,106,120, 134,128,142,156	D10 ethylbenzeen	98
>C10-C12	Naftaleen	Som massa's 73,78,91,105,106,120,134,128,142,156	D8 naftaleen	136

>C12-C13	1-methylnaftaleen	Som massa's 73,78,91,105,106,120,134,128,142,156	D10 methylnaftaleen	1-152
----------	-------------------	---	---------------------	-------

3.2.7 BEREKENINGEN

3.2.7.1 RELATIEVE RESPONSFACTOREN

Er wordt voor elke deelfractie van zowel alifatische als aromatische VPK een relatieve responsfactor berekend uit het chromatogram van de VPK component kalibratiestandaard. Deze $RRF_{fractie}$ wordt gebruikt voor de berekening van de concentratie van de overeenkomstige deelfractie in de stalen.

$$RRF_{fractie} = \frac{A_{corr_{fractie}} \cdot C_{IS_{fractie}}}{C_{fractie} \cdot AIS(ion)_{fractie}}$$

met :

$RRF_{fractie}$	=	relatieve responsfactor voor de betreffende deelfractie
$A_{corr_{fractie}}$	=	area (som ionen) voor de betreffende deelfractie in de kalibratiestandaard
	=	area (som ionen) voor dezelfde deelfractie in de waterblanco
$AIS(ion)_{fractie}$	=	area ionchromatogram van de IS component voor de deelfractie
$C_{fractie}$	=	concentratie van de deelfractie in de kalibratiestandaard in µg/g
$C_{IS_{fractie}}$	=	concentratie van de IS component voor de deelfractie in µg/g

3.2.7.2 VPK DEELFRACIE CONCENTRATIES

De concentraties van de deelfracties aan vluchtige alifatische en aromatische petroleum koolwaterstoffen in de stalen worden door middel van onderstaande formules berekend :

Voor water :

$$C_{fractie} = \frac{A_{corr_{fractie}} \cdot ng_{IS}}{RRF_{gem} \cdot V}$$

met :

RRF_{gem}	=	de gemiddelde relatieve responsfactor voor de betreffende deelfractie
$C_{fractie}$	=	de VPK deelfractie concentratie in µg/l
$A_{corr_{fractie}}$	=	

$$\frac{A(som\ ionen)_{fractie\ staal}}{AIS(ion)_{staal}} - \frac{A(som\ ionen)_{fractie\ PB}}{AIS(ion)_{PB}}$$

$A(som\ ionen)_{fractie\ staal}$	=	som area's ionenchromatogrammen binnen deelfractie in waterstaal
$A(som\ ionen)_{fractie\ PB}$	=	som area's ionenchromatogrammen binnen deelfractie in procedureblanco water
$AIS(ion)_{staal}$	=	area ionenchromatogram IS component deelfractie waterstaal
$AIS(ion)_{PB}$	=	area ionenchromatogram IS component deelfractie-

ng IS aan	=	procedureblanco water de hoeveelheid interne standaardcomponent toegevoegd
V	=	het waterstaal (in ng) het in opwerking genomen volume waterstaal in ml

Voor bodem:

$$C_{\text{fractie}} = \frac{A_{\text{corr}_{\text{fractie}}} \cdot ngIS}{\text{fractie} RRF_{\text{gem}} \cdot G \cdot 1000}$$

met :

$\text{fractie} RRF_{\text{gem}}$ = de gemiddelde relatieve responsfactor voor de betreffende deelfractie

C_{fractie} = de VPK deelfractie concentratie in mg/kg droge stof

$A_{\text{corr}_{\text{fractie}}}$ =

$$\frac{A(\text{som ionen})_{\text{fractie} \text{staal}}}{AIS(\text{ion})_{\text{staal}}} - \frac{A(\text{som ionen})_{\text{fractie} PB}}{AIS(\text{ion})_{PB}}$$

$A(\text{som ionen})_{\text{fractie} \text{staal}}$ = som area's ionenchromatogrammen binnen deelfractie in bodemstaal

$A(\text{som ionen})_{\text{fractie} PB}$ = som area's ionenchromatogrammen binnen deelfractie in procedureblanco bodem

$AIS(\text{ion}) \text{ staal}$ = area ionenchromatogram IS component deelfractie bodemstaal

$AIS(\text{ion})_{PB}$ = area ionenchromatogram IS component deelfractie procedureblanco bodem

ng IS
aan = de hoeveelheid interne standaardcomponent toegevoegd

het bodemstaal (in ng)

G = de in opwerking genomen hoeveelheid bodemstaal in g d.s.

3.2.7.3 VPK TOTALE FRACTIE CONCENTRATIES

De totale VPK alifaten concentratie wordt gegeven door de som van de alifatische deelfracties. De totale VPK aromaten concentratie wordt gegeven door de som van de aromatische deelfracties. De som van de totale VPK alifaten concentratie en de totale VPK aromaten concentratie dient gelijk te zijn aan VPK totaal met een toegestane foutenmarge van 30 %.

3.2.7.4 RAPPORTERING

Voor elk staal worden volgende berekende waarden gerapporteerd :

- concentratie van de alifatische deelfracties :
 - EC5 tot en met EC6
 - >EC6 tot en met EC8
 - >EC8 tot en met EC10
 - >EC10 tot en met EC12
- concentratie VPK alifaten totaal (som deelfracties)

- concentratie van de aromatische deelfracties :
 - < EC8
 - >EC8 tot en met EC10
 - >EC10 tot en met EC12
 - >EC12 tot en met EC13
- concentratie VPK aromaten totaal (som deelfracties)

3.2.8 KWALITEITSPARAMETERS

3.2.8.1 RELATIEVE RESPONSFACITOR

Binnen eenzelfde analysereeks mogen de relatieve responsfactoren per deelfractie, bekomen voor de VPK component kalibratiestandaard, niet meer dan 10 % van het gemiddelde afwijken.

3.2.8.2 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN (MDH)

Aan de hand van het chromatogram van de kalibratiestandaard kan voor individuele pieken de minimum detecteerbare hoeveelheid berekend worden.

Om een continue controle te hebben op de gevoeligheid van het systeem is het zinvol de MDH-waarde op te volgen.

3.2.8.3 PROCEDUREBLANCO'S EN WATERBLANCO

In elke analysereeks wordt minstens één waterblanco meegenomen. Het gaat hier om een headspace vial waaraan enkel zout en blancowater wordt toegevoegd. De geïntegreerde oppervlakten van deze blanco worden gebruikt voor correctie bij de berekening van de fractieRRF zoals beschreven in 3.2.7.1.

Bij elke analysereeks wordt tenminste één procedureblanco per matrix bepaald. Hierbij wordt de volledige analyseprocedure gevolgd, doch zonder inname van monster.

De geïntegreerde oppervlakten van de procedureblanco's worden gebruikt voor correctie bij de berekening van de concentratie van de deelfracties voor de stalen zoals beschreven in 3.2.7.2.

3.2.8.4 DUPLICAATANALYSE

Het is aangewezen om op regelmatige basis een monster opnieuw te analyseren. Voor de concentraties van de VPK fracties moet gelden dat ze niet meer van mekaar afwijken dan 3 maal de herhaalbaarheid bekomen bij de validatie.

3.2.9 ANALYSEGANGL

De typische analysegang is schematisch weergegeven in figuur 5.

Figuur 5: Typische analysegang voor de headspace GC-MS bepaling van VPK fracties

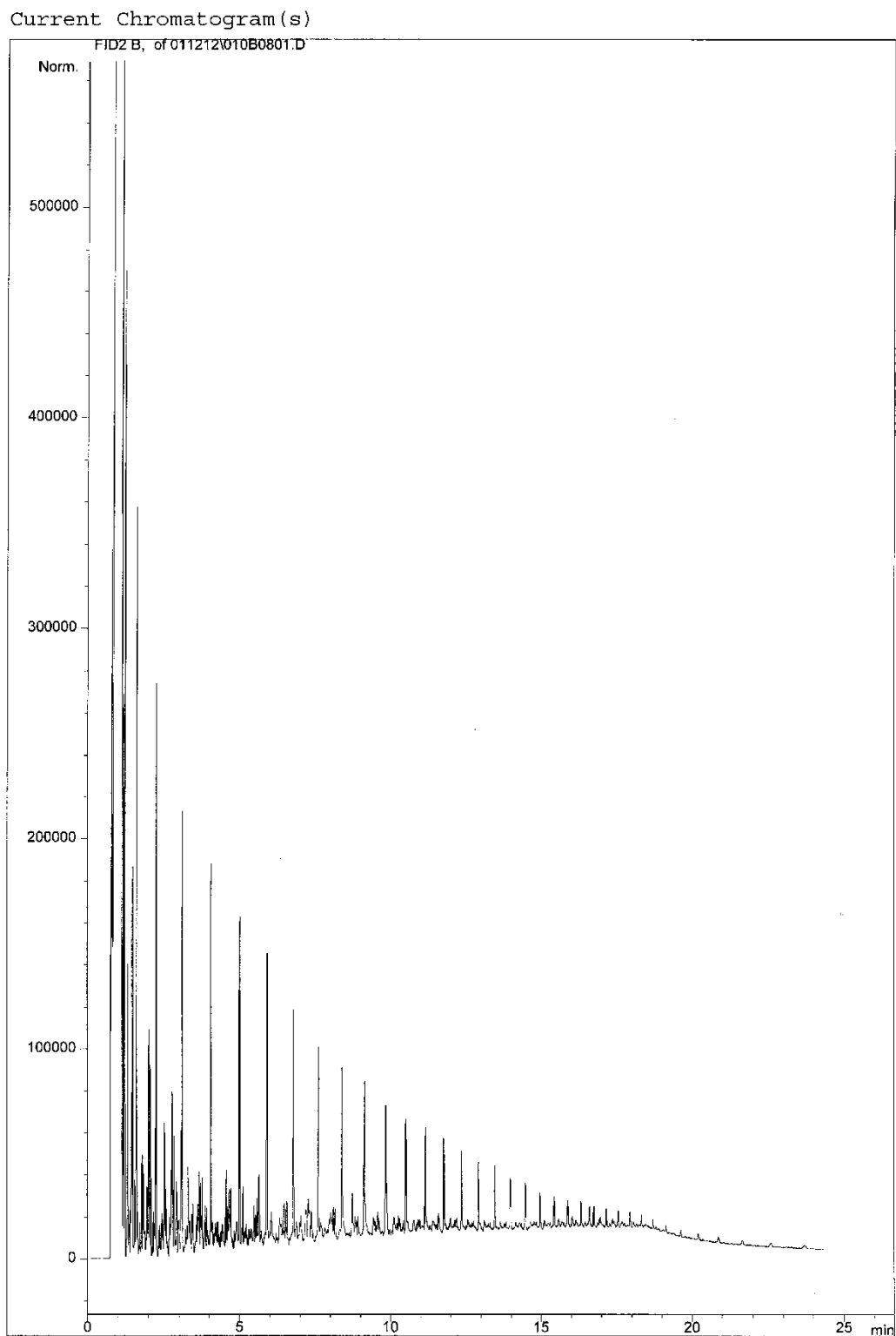
Per analysereeks:

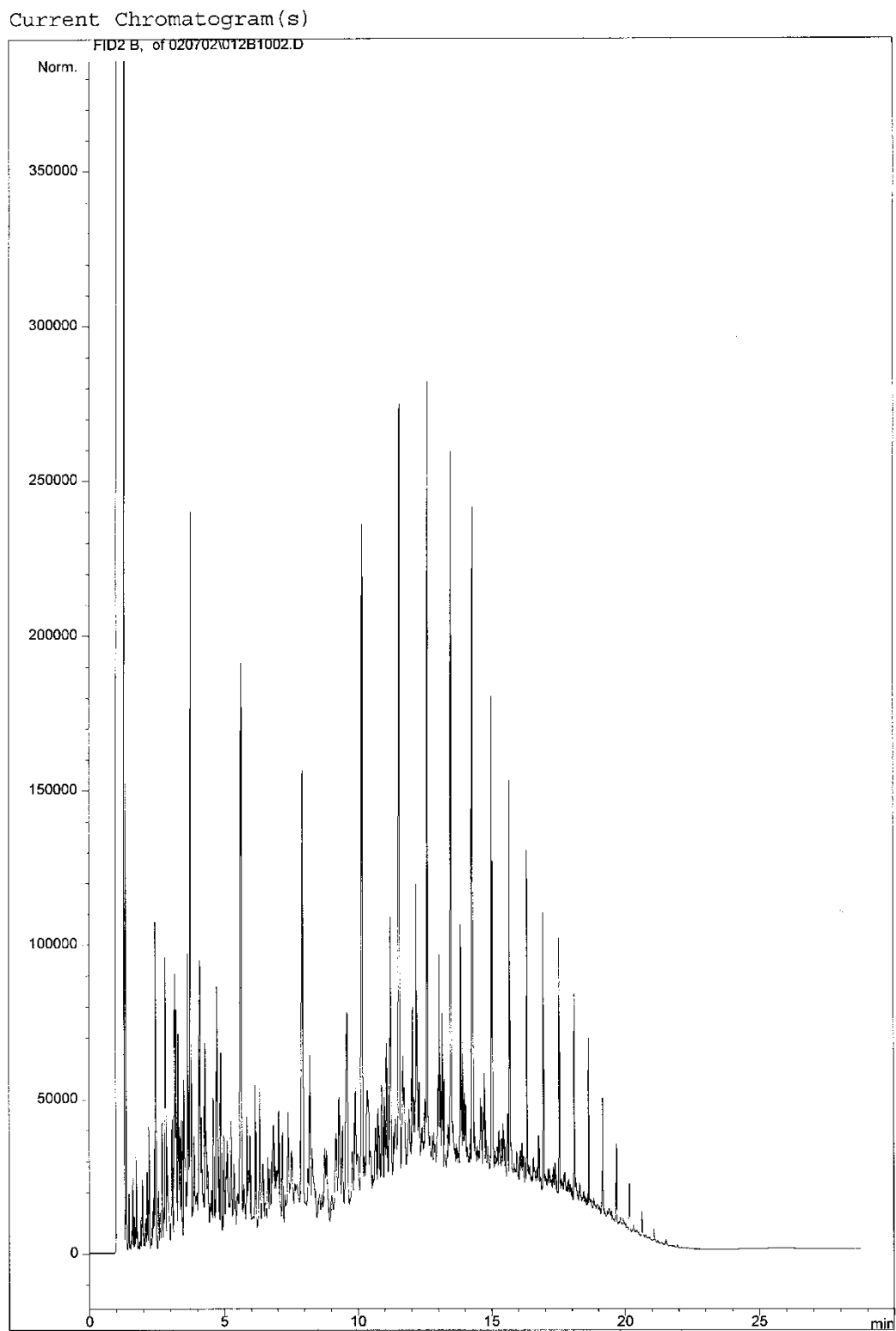
- injecteer waterblanco
- injecteer minstens één of meerdere VPK component kalibratieoplossingen en bepaal fractieRRF voor alle deelfracties (max 10 % afwijking ten opzichte van gemiddelde fractieRRF ?)
- injecteer procedureblanco's
- injecteer monsterpreparaten, integreer en verifieer met betrekking tot lineariteit
- bereken de gehalten voor de monsters
- voer duplo-analyse uit ($\Delta\% < 3 \cdot \text{CVR}$?)

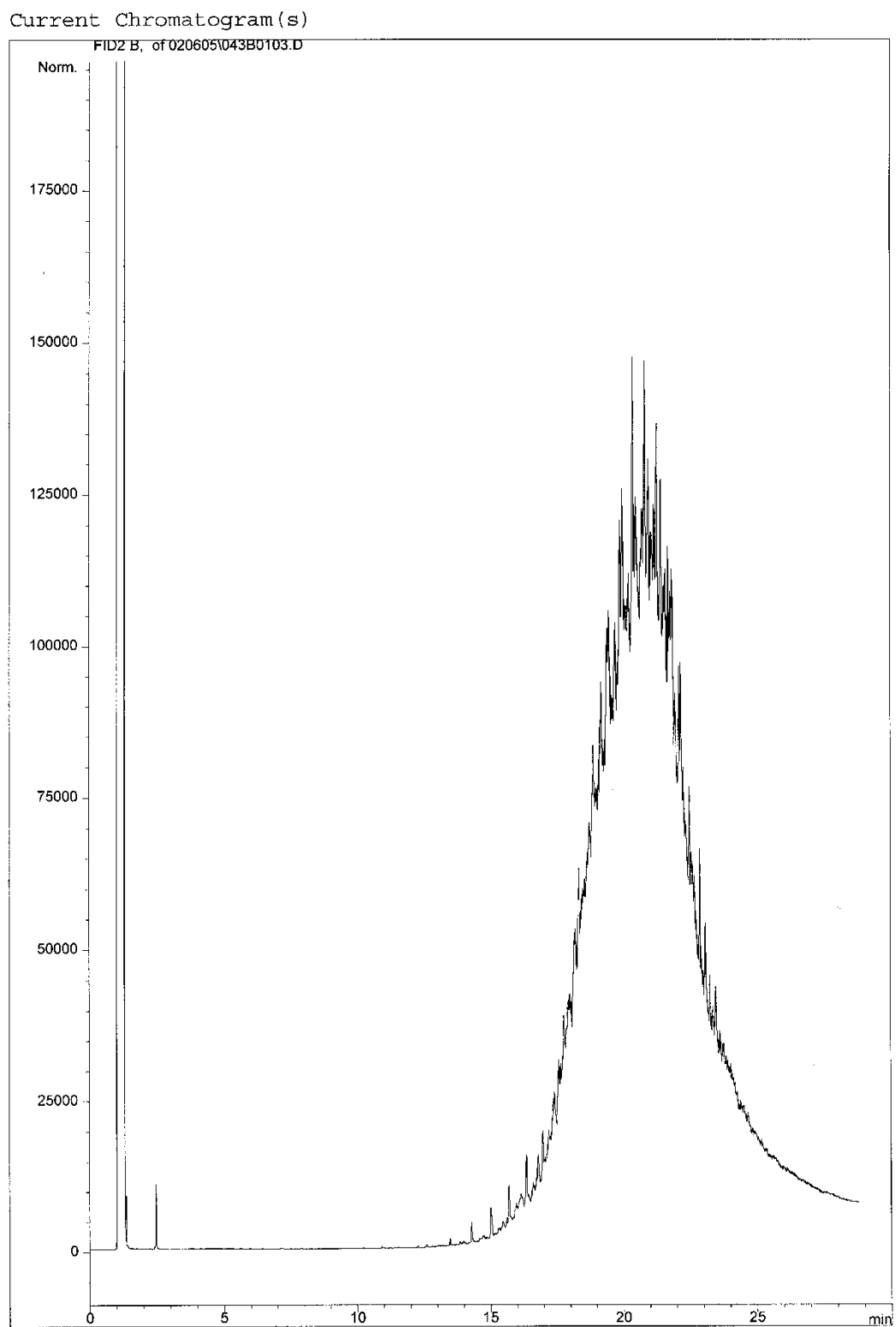
3.2.10 OPMERKINGEN

Bijlagen 4A en 4C bevatten headspace GC-MS ionenchromatogrammen van respectievelijk alifatische en aromatische vluchtige petroleumkoolwaterstoffen (benzine).

Bijlagen 4B en 4D bevatten headspace GC-MS ionenchromatogrammen van de gedeutereerde interne standaardcomponenten die worden toegevoegd aan de stalen bij de bepaling van deelfracties aan alifatische en aromatische vluchtige koolwaterstoffen.

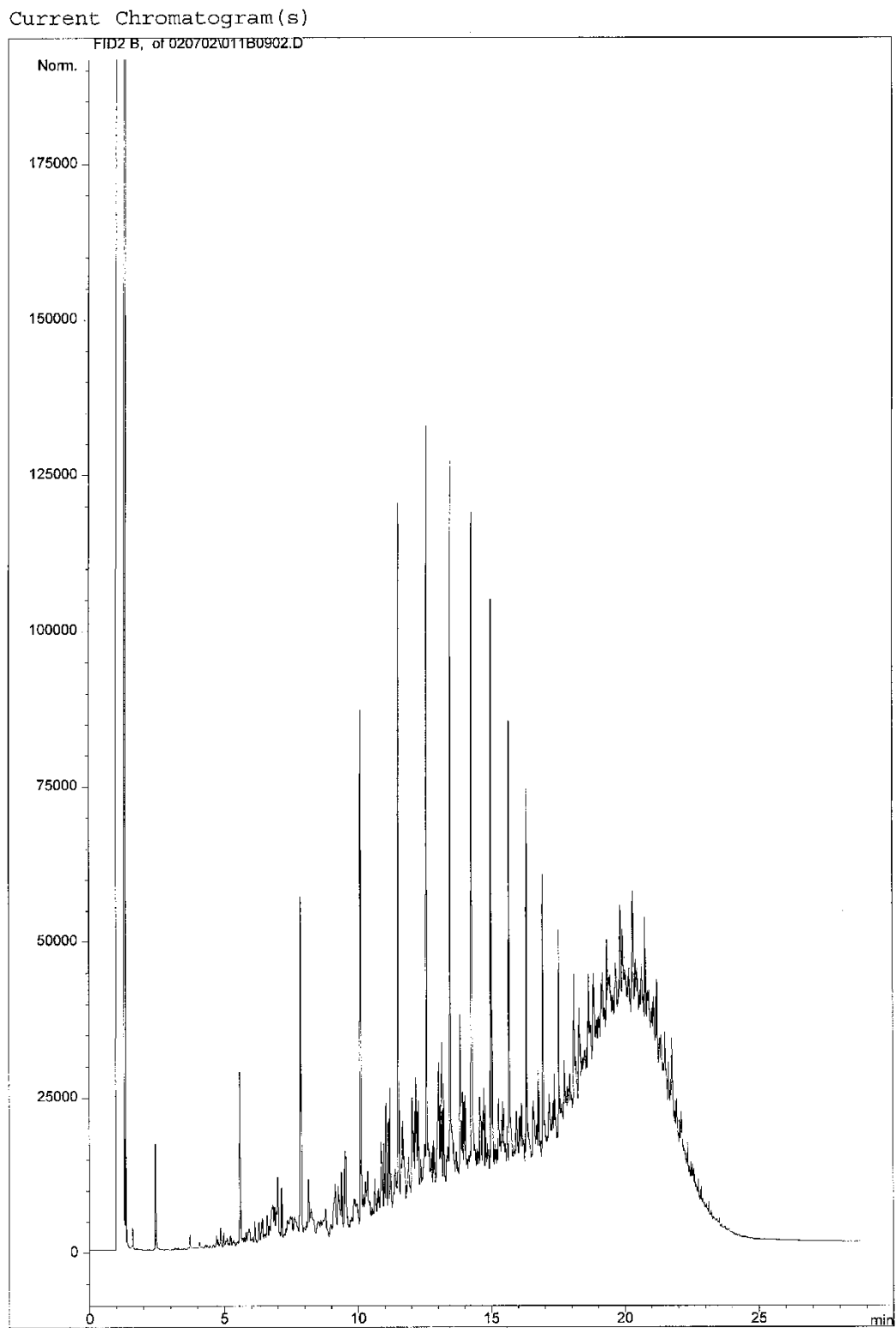
**BIJLAGE 1A:
GC-FID CHROMATOGRAM VAN CRUDE OIL**

**BIJLAGE 1B:
GC-FID CHROMATOGRAM VAN DIESEL**

BIJLAGE 1C:
GC-FID CHROMATOGRAM VAN MOTOROLIE

**BIJLAGE 1D:
GC-FID CHROMATOGRAM VAN DIESEL/MOTOROLIE (1/1)**

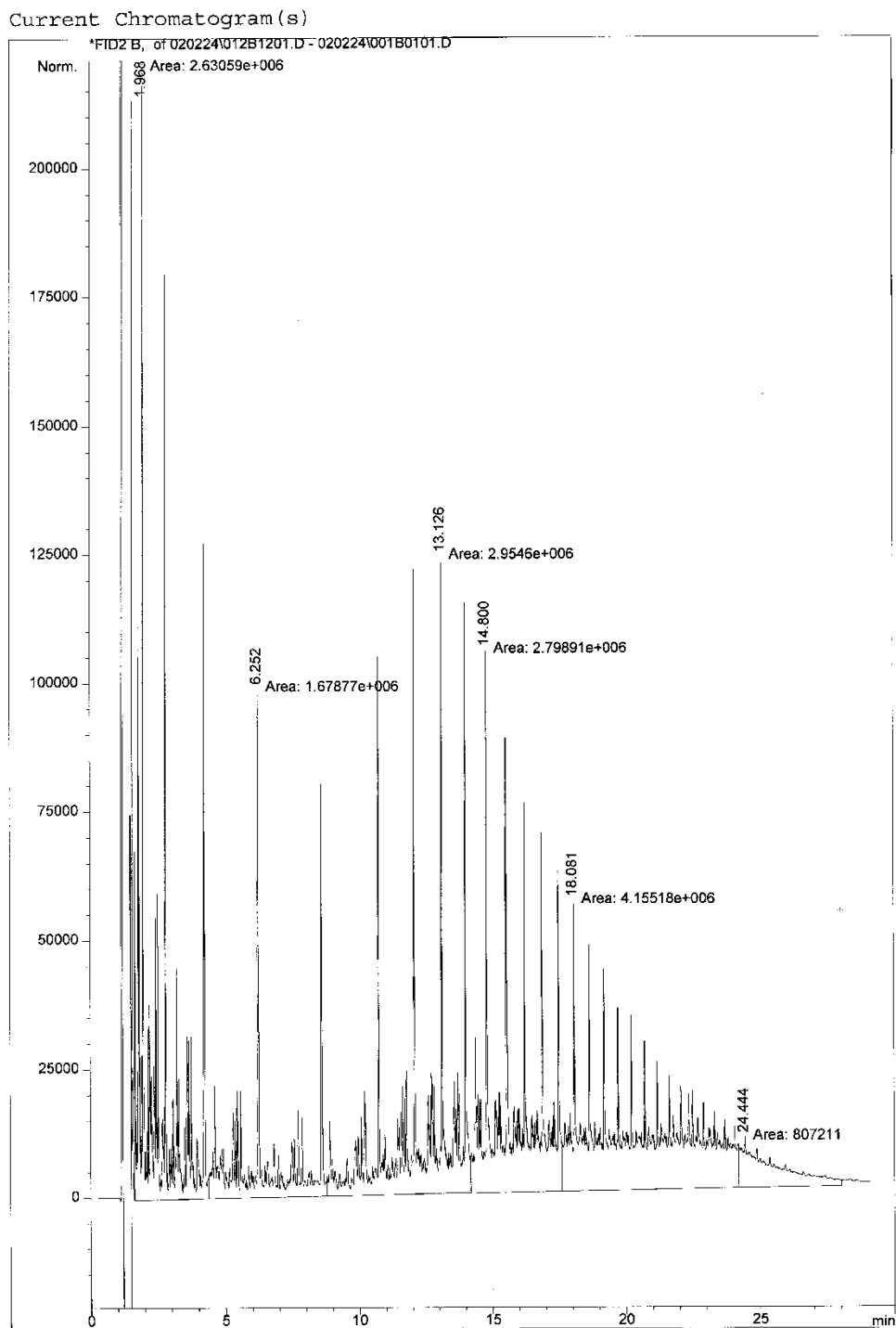
Opmerking: diesel bevat geen fractie <C10



BIJLAGE 2A:
GC-FID CHROMATOGRAM VAN ALIFATISCHE EXTRAHEERBARE PETROLEUM
KOOLWATERSTOFFEN (CRUDE OIL)

Print of window 38: Current Chromatogram(s)

Page 1 of 1

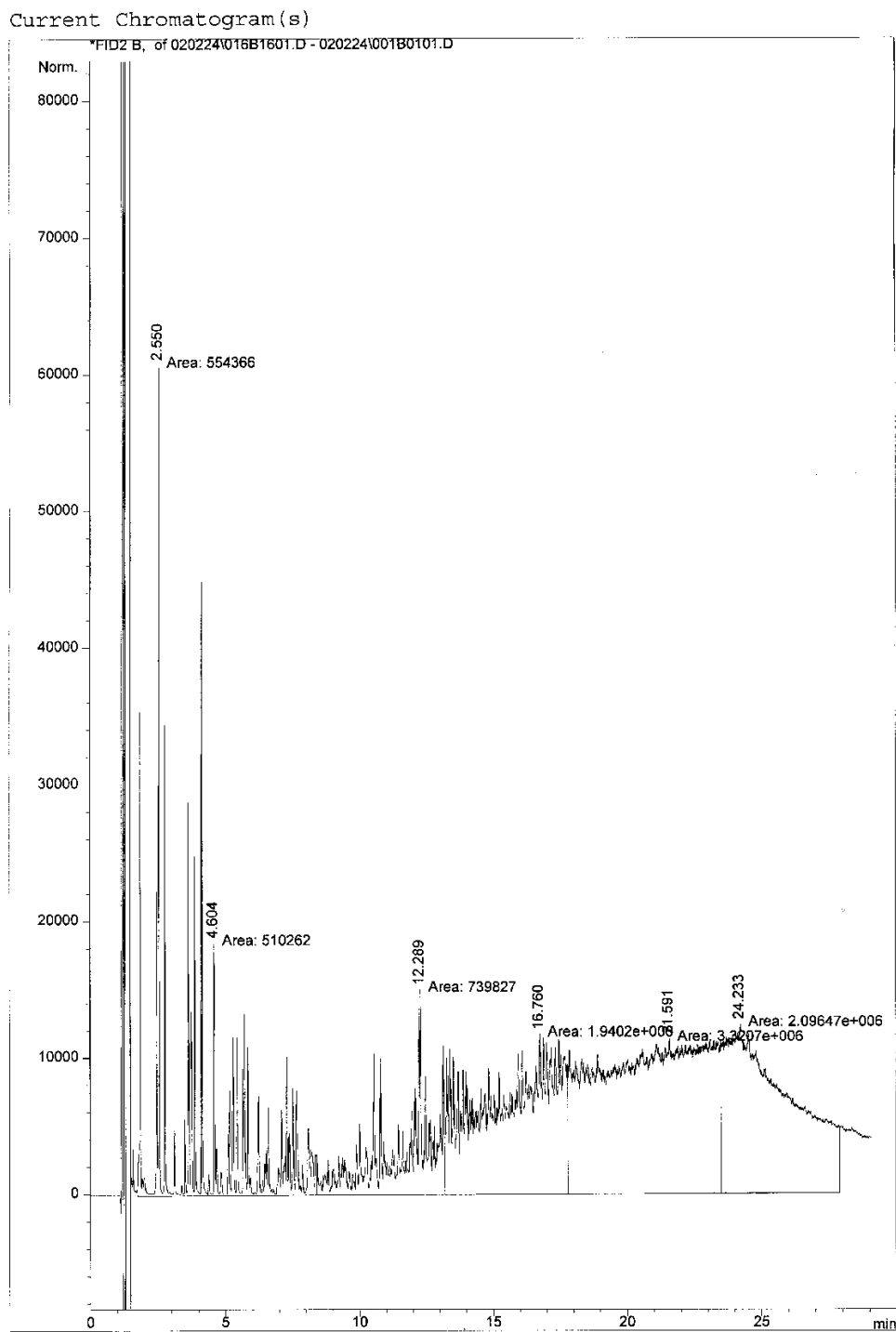


HP 5890 II+ 3/1/02 9:47:18 AM diane

BIJLAGE 2B:
GC-FID CHROMATOGRAM VAN AROMATISCHE EXTRAHEERBARE PETROLEUM
KOOLWATERSTOFFEN (CRUDE OIL)

Print of window 38: Current Chromatogram(s)

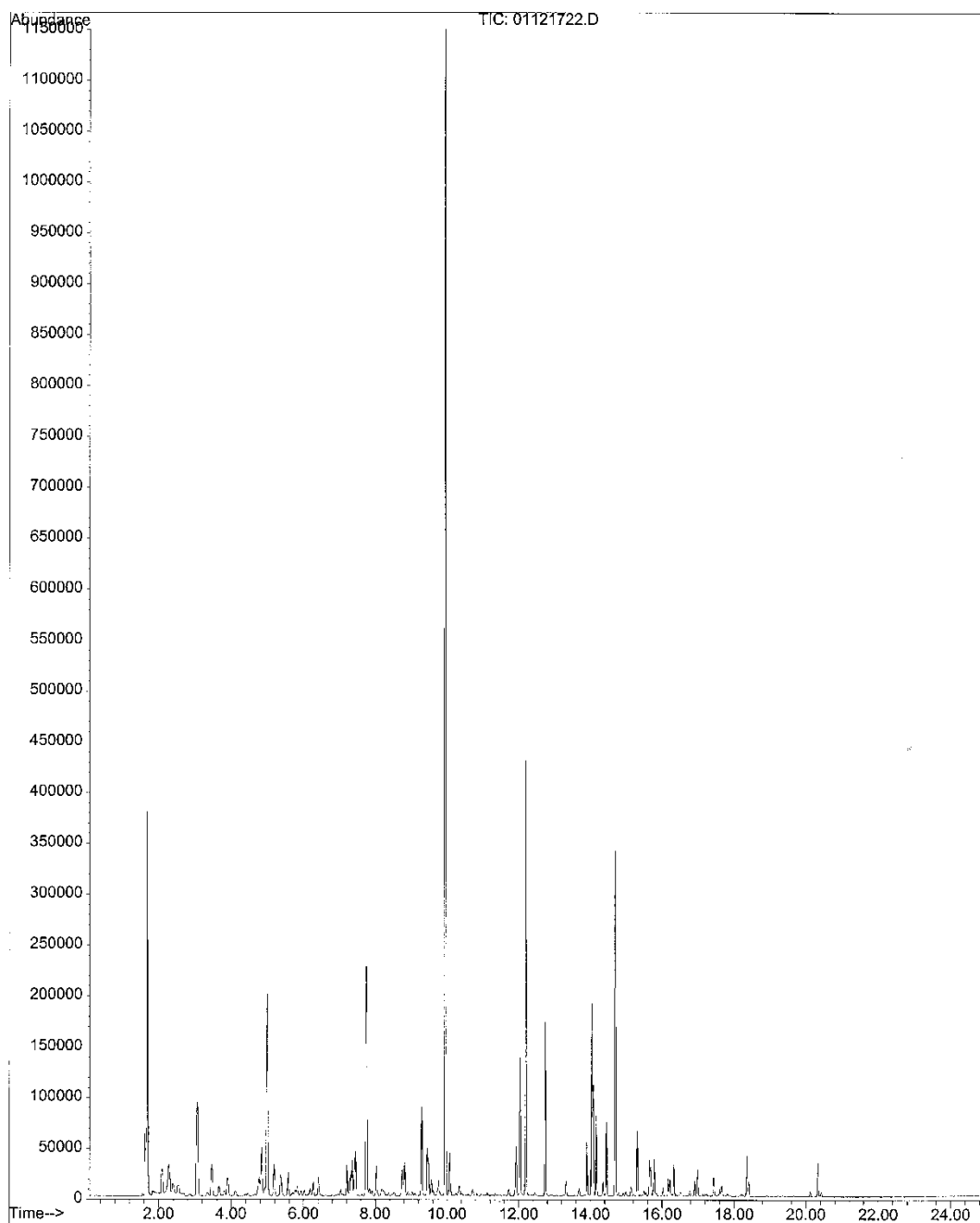
Page 1 of 1



HP 5890 II+ 3/1/02 9:55:56 AM diane

BIJLAGE 3:**HS-GC-MS CHROMATOGRAM (TIC) VAN TOTALE VLUCHTIGE PETROLEUM
KOOLWATERSTOFFEN (BENZINE)**

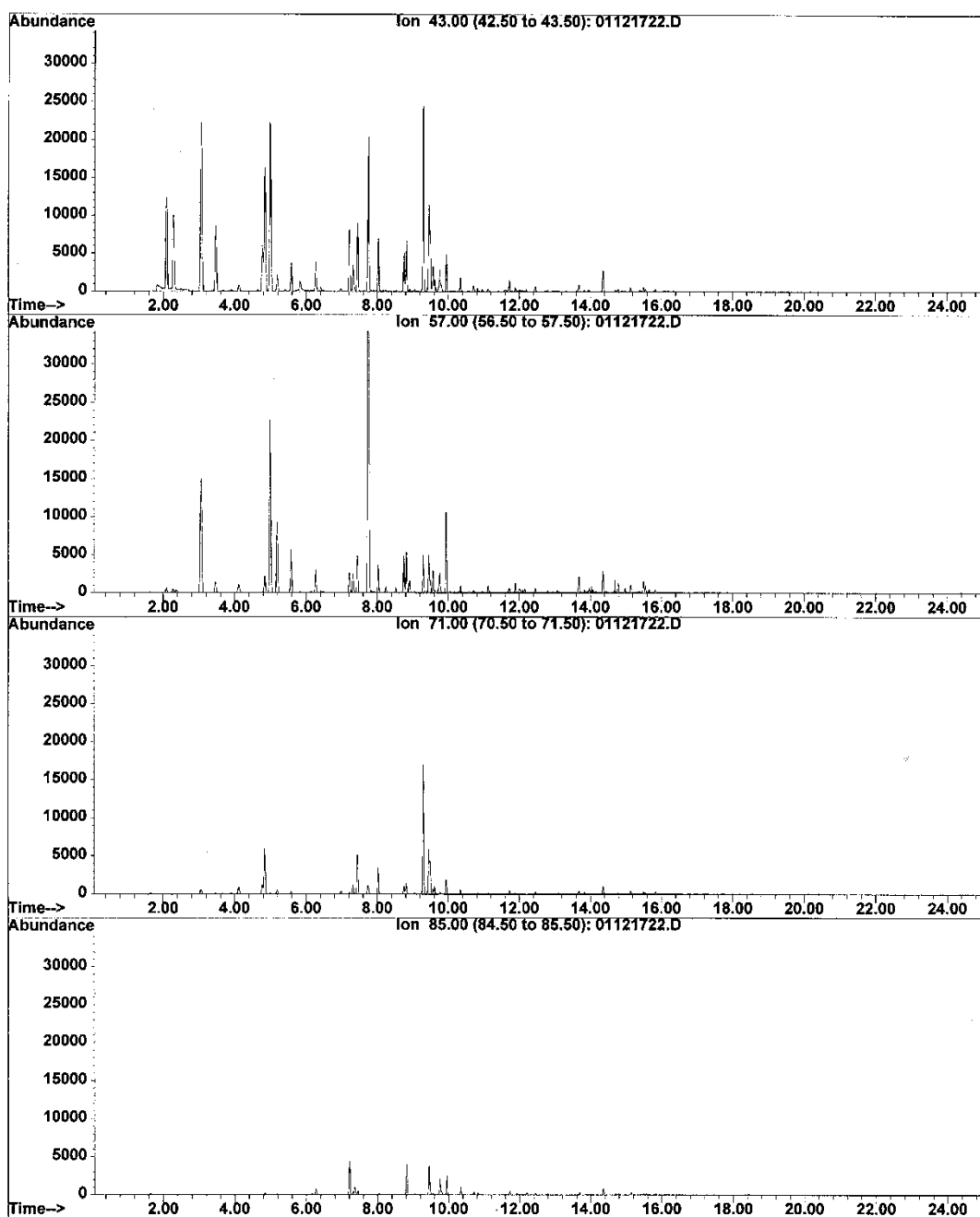
File : D:\01DEC17\01121722.D
Operator : D Bertels
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: D 4
Misc Info :
Vial Number: 22



BIJLAGE 4A:

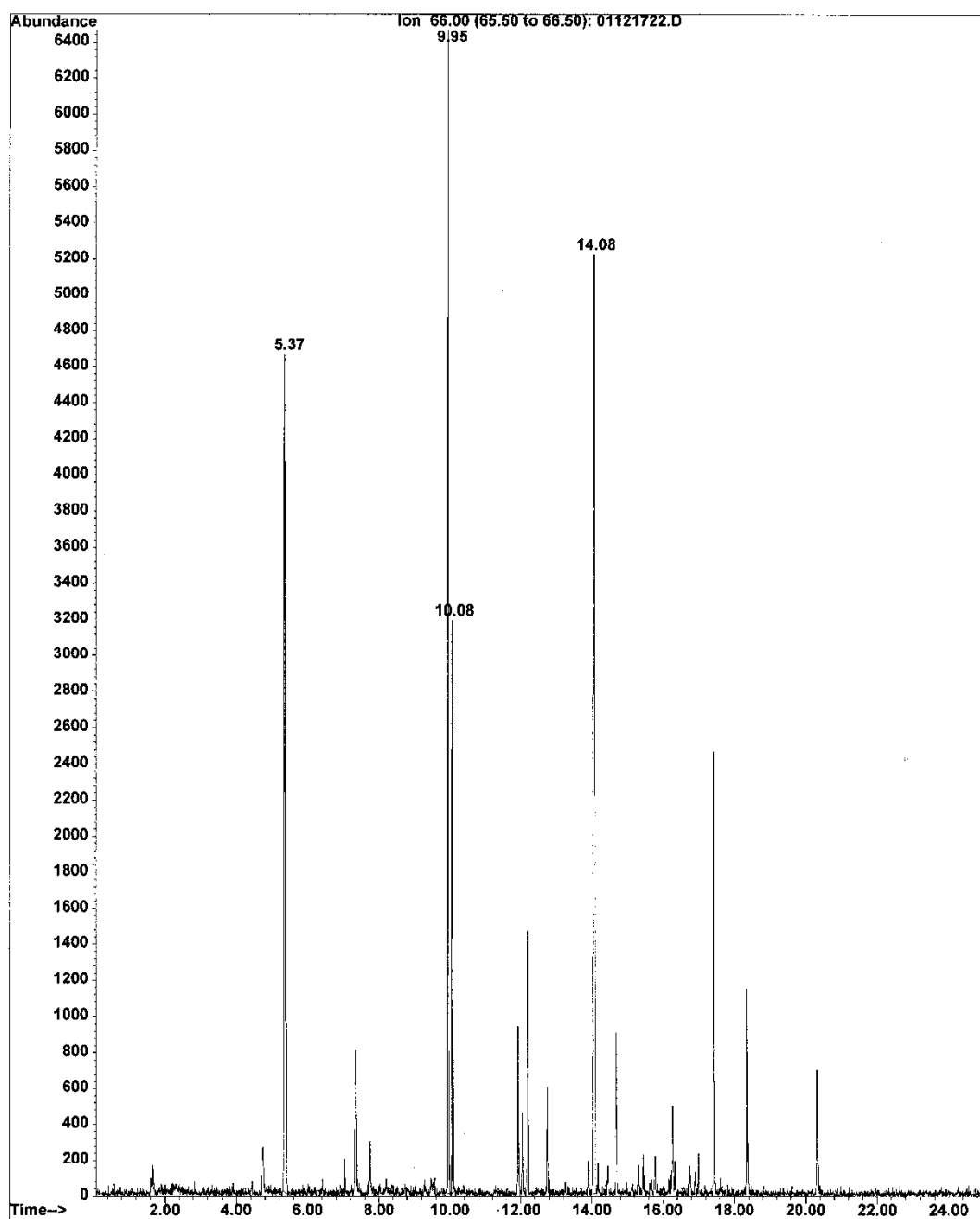
HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN ALIFATISCHE VLUCHTIGE
PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN (BENZINE)

File : D:\011217\01DEC17\01121722.D
Operator : D Bertels
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: D 4
Misc Info :
Vial Number: 22



BIJLAGE 4B:**HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN GEDEUTEREERDE N-ALKANEN (IS COMPONENTEN TOEGEVOEGD AAN BENZINE)**

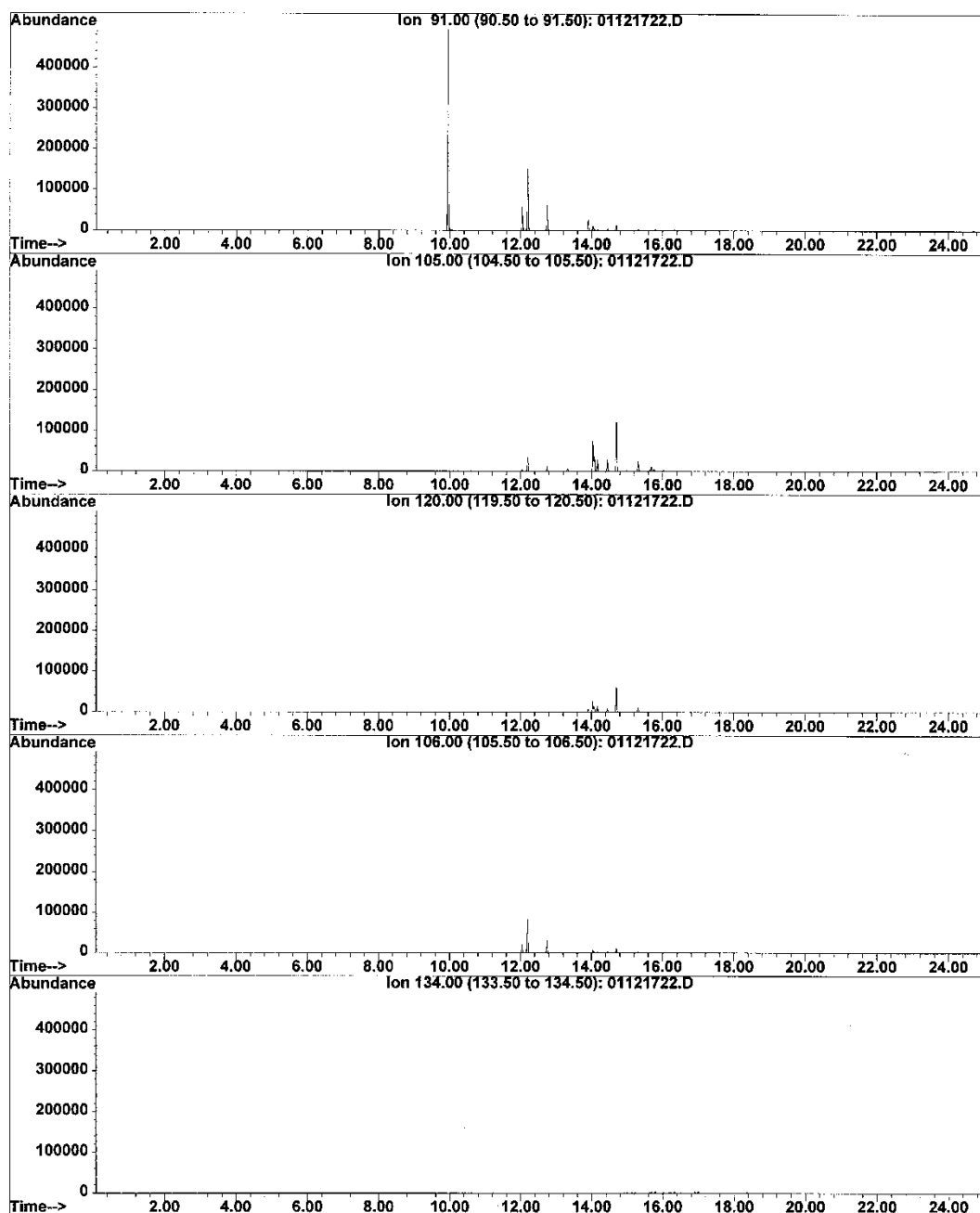
File : D:\011217\01DEC17\01121722.D
Operator : D Bertels
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: D 4
Misc Info :
Vial Number: 22



BIJLAGE 4C:

HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN AROMATISCHE VLUCHTIGE
PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN (BENZINE)

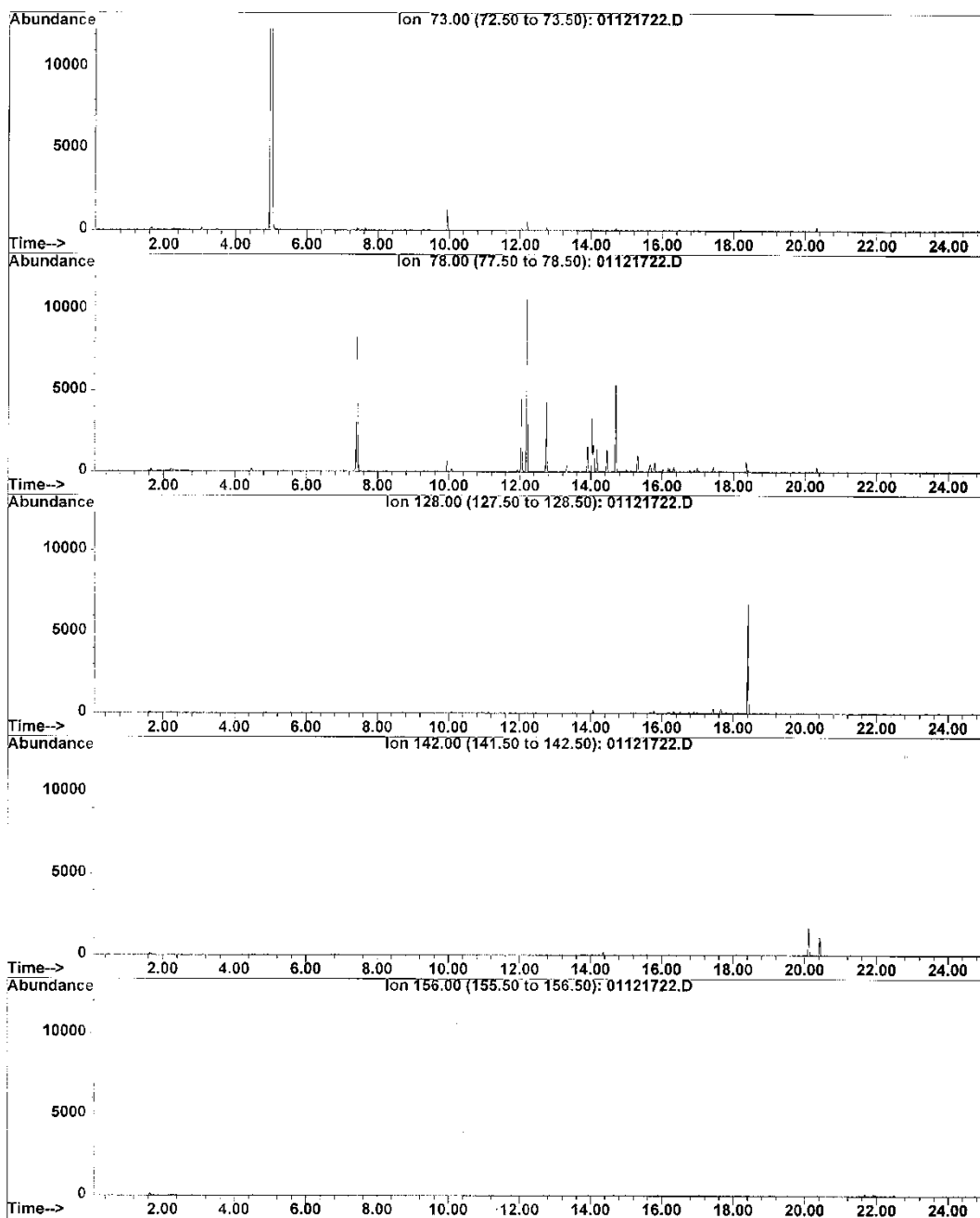
File : D:\011217\01DEC17\01121722.D
Operator : D Bertels
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: D 4
Misc Info :
Vial Number: 22



BIJLAGE 4C:

HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN AROMATISCHE VLUCHTIGE
PETROLEUM KOOLWATERSTOFFEN - VERVOLG (BENZINE)

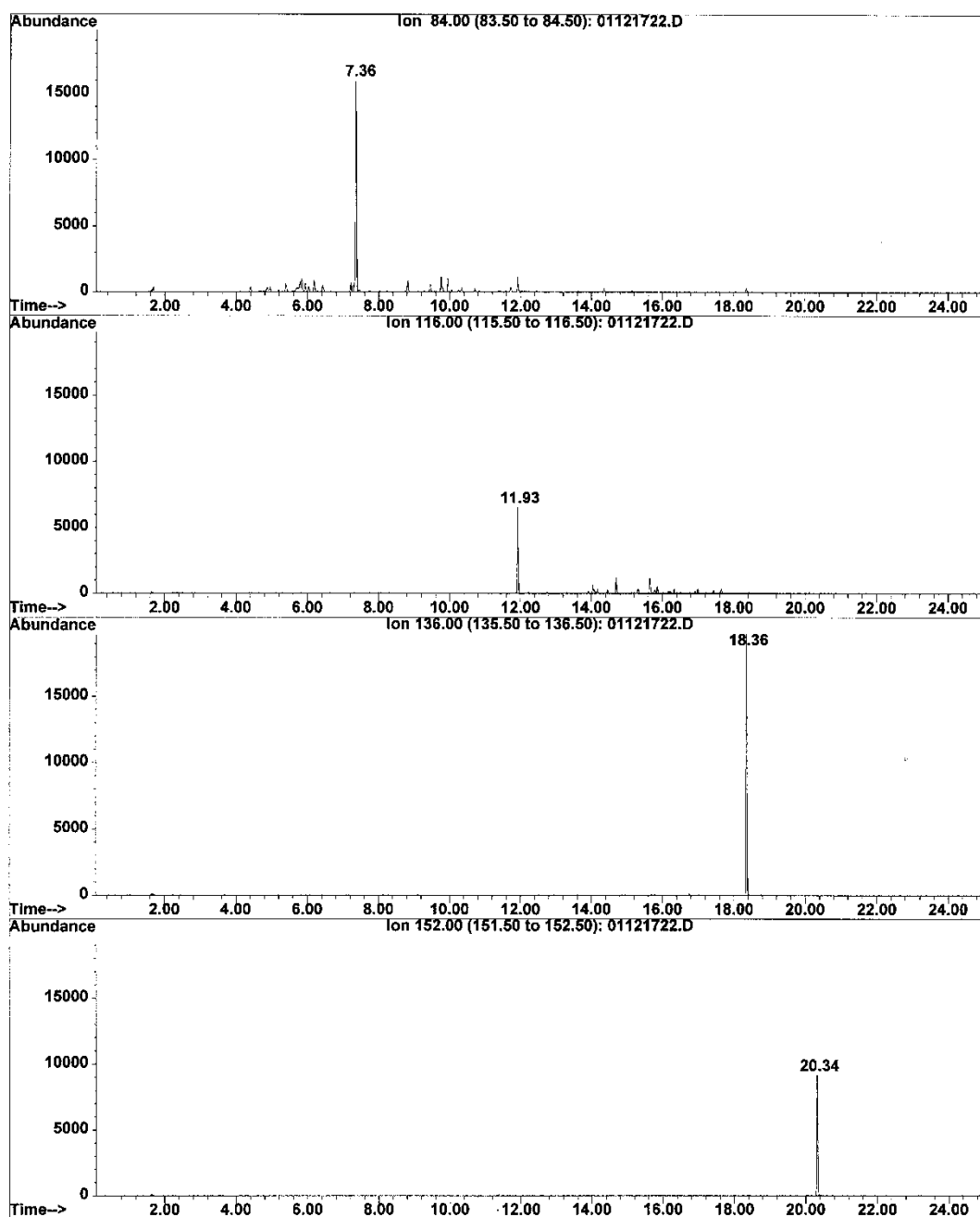
File : D:\011217\01DEC17\01121722.D
Operator : D Bertels
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: D 4
Misc Info :
Vial Number: 22



BIJLAGE 4D:

HS-GC-MS IONENCHROMATOGRAMMEN VAN GEDEUTEREERDE AROMATISCHE VERBINDINGEN (ISCOMPONENTEN TOEGEVOEGD AAN BENZINE)

File : D:\011217\01DEC17\01121722.D
Operator : D Bertels
Acquired : 18 Dec 2001 5:23 using AcqMethod VPHTOT
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: D 4
Misc Info :
Vial Number: 22



Biogene / petrogene oorsprong van minerale olie verontreinigingen in waterbodem

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	APPARATUUR EN MATERIAAL	3
4	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	4
5	MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING	5
6	ANALYSEPROCEDURE	5
6.1	<i>Extractie</i>	5
6.2	<i>Zuivering met florisil en silica</i>	5
6.2.1	testen van de florisilkwiteit	5
6.2.2	zuivering met florisil	6
6.2.3	zuivering over silica	6
6.3	<i>GC-MS analyse</i>	6
6.3.1	instellingen van de gaschromatograaf	6
6.3.2	instellingen van de massaspectrometer	7
6.3.3	meting	7
7	BEREKENINGEN	8
7.1	<i>Relatieve responsfactor</i>	8
7.2	<i>Berekening van de concentraties</i>	8
8	BEREKENINGEN EN INTERPRETATIE	8
8.1	<i>Indicatoren en ratio's</i>	8
8.1.1	Oneven/even ratio (O/E)	8
8.1.2	Dominante alkaan (DA)	9
8.1.3	Carbon Preference Index (CPI)	9
8.1.4	Pristaan/phytaan verhouding (Pri/Phy)	9
8.1.5	Verhouding van afzonderlijke n-alkanen tot de UCM (Res/UCM)	9
8.1.6	Verhouding Ts / Ts+Tm	9
8.1.7	Verhouding Te / Ts+Tm	9
8.1.8	Verhouding 22S / 22S+22R	9
8.2	<i>Interpretatie aan de hand van de beslissingstabel</i>	9
9	KWALITEITSCONTROLE	10
9.1	<i>Responslineariteit</i>	10
9.2	<i>Gaschromatografische karakteristieken</i>	10
9.3	<i>Procedureblanco</i>	11
10	RAPPORTERING	11
	BIJLAGE A Voorbeeldchromatogrammen	12
	BIJLAGE B Kwantificering	14

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt procedure CMA/3/R.4 van december 2011. Deze procedure beschrijft de analyse en interpretatie van biogene en petrogene indicatoren in waterbodem. Met deze methode kan een uitspraak gedaan worden over het biogeen en/of petrogeen karakter van apolaire koolwaterstoffen gedetecteerd met GC/FID (zie methode CMA/3/R.1).

2 PRINCIPE

De methode is gebaseerd op de GC/MS-meting van bepaalde indicatorcomponenten en de berekening van een aantal ratio's. Aan elk van deze indicatoren en ratio's wordt d.m.v. toetsing aan een referentiewaarde een biogene of petrogene score toegekend. Op basis van de totaalscore kan de verontreiniging getypeerd worden. Een belangrijk gegeven is dat minerale olie in reële waterbodems in praktijk bijna altijd een mengsel is van biogene en petrogene koolwaterstoffen. Vandaar dat 3 types onderscheiden worden : "overwegend biogene verontreiniging", "overwegend petrogene verontreiniging" en "mengsel van biogene en petrogene verontreiniging".

De staalvoorbereiding is conform aan deze van methode CMA/3/R.1, zodat het extract voor de bepaling van minerale olie met GC/FID vervolgens (indien nodig) gebruikt kan worden voor de bepaling van de biogene en petrogene kenmerken met GC/MS. De waterbodemstalen worden na chemische droging soxhlet-geëxtraheerd met een mengsel van aceton en n-hexaan. Na extractie wordt de interne standaard voor de GC/FID-bepaling toegevoegd (n-C40). Het extract wordt vervolgens gewassen met water om de aceton te verwijderen. Na toevoeging van gedeutereerde interne standaarden voor de GC/MS-analyse wordt het extract gezuiverd met florisil. Het aldus verkregen extract is geschikt voor de bepaling van minerale olie met GC/FID. Vervolgens wordt het extract gezuiverd over silica om de aromatische componenten te verwijderen. De indicatorcomponenten (n-alkanen, pristaan, phytaan, hopanen en UCM) worden bepaald d.m.v. een GC/MS-analyse in SIM.

Opmerking : UCM staat voor *Unresolved Complex Mixture*, waarmee de "bult" in het GC-chromatogram bedoeld wordt waarin geen individuele pieken meer zichtbaar zijn.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 mortier en stamper (porcelein)
- 3.4 soxhletapparaat en elektrische verwarmingsmantel met temperatuursregeling
- 3.5 schudapparaat met horizontale beweging, 150 tot 300 slagen per minuut
- 3.6 erlenmeyers van 100 en 250 ml
- 3.7 scheitrechters van 500 tot 2000 ml
- 3.8 gebruikelijk laboratoriumglaswerk, volgens de gebruikelijke procedure gereinigd en gespoeld met aceton en vervolgens hexaan of petroleumether
- 3.9 glasvezelfilters
- 3.10 glazen chromatografiekolom (met frit en teflon kraan) interne diameter ongeveer 1,5 cm lengte ongeveer 25 cm

- 3.11 injectiespuiten voor het doperen met interne standaard-oplossing
- 3.12 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.13 gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een niet-discriminerend injectiesysteem (on-column injector), een MS detector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur (de GC is ev. uitgerust met een groot volume injector)
- 3.14 injectiespuit voor de autosampler
- 3.15 capillaire kolom met apolaire fase, geschikt voor de scheiding van pristaan en phytaan van resp. n-C17 en n-C18 (poly-95%-dimethyl-5%-difenylosiloxaan, 60 m lengte, met een diameter van 0.25 mm en een filmdikte van 0.25 µm).

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 n-hexaan, aceton : residu-analyse kwaliteit
(opm: i.p.v. n-hexaan kan ook petroleumether (40°-60°C), isohexaan of een ander alkaan gebruikt worden)
- 4.2 natriumsulfaat (Na₂SO₄): granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.3 florisil, korrelgrootte 0.15 mm tot 0.25 mm (60-100 mesh), gedurende 16 u verhit bij 140°C en vervolgens bewaard in een exsiccator
- 4.4 silica: een laag van ongeveer 25 mm silica (Merck 'Kieselgel 100' 70-230 mesh of gelijkwaardig) wordt in een glazen schaal geactiveerd gedurende minstens 16 uur bij 130°C en vóór gebruik afgekoeld in een exsiccator tot kamertemperatuur
- 4.5 zoutzuur
- 4.6 magnesiumsulfaat
- 4.7 stockoplossing van even n-alkanen (C₁₀ t.e.m. C₄₀)
- 4.8 pristaan
- 4.9 phytaan
- 4.10 17α(H)-22,29,30-trisnorhopaan (Tm)
- 4.11 22,29,30-trisnorhop-17(21)-een (Te)
- 4.12 17α(H),21β(H)-22S-homohopaan (22S)
- 4.13 17α(H),21β(H)-22R-homohopaan (22R)
- 4.14 RIVM-olie voor het testen van het niet-discriminerend karakter van de GC-injector : mengsel van minerale oliën, bestaande uit een dieselolie en een motorolie, zoals verkrijgbaar bij het Nederlands Meetinstituut, Afdeling Massa&Chemie, Postbus 654, 2600 AR Delft
- 4.15 n-tetracontaan (interne standaard GC/FID)
- 4.16 voor het testen van de florisilkwiteit : n-decaan, 4-cholesten-3-one en tetraline
- 4.17 D50-n-tetracosaan (interne standaard GC/MS)
- 4.18 kalibratie-oplossing van alkanen en hopanen : deze oplossing in n-hexaan bevat de even n-alkanen van C₁₀ tot C₃₈, pristaan, phytaan, de hopanen, en D50-n-C₂₄ (interne standaard) in een concentratie van ongeveer 1 mg/l elk
- 4.19 doperingsoplossing van D50-n-C₂₄ in n-hexaan van ongeveer 20 mg/l
- 4.20 doperingsoplossing van n-tetracontaan in n-hexaan van ongeveer 1000 mg/l; de oplossing wordt bewaard bij kamertemperatuur en wordt vóór gebruik gesoniceerd om eventueel uitgekristalliseerd C₄₀ terug op te lossen
- 4.21 testoplossing voor de bepaling van de kwaliteit van florisil, bevattende ca 15 µg/g tetraline, 15 µg/g decaan en 60 µg/g 4-cholesten-3-one in hexaan

5 MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen van aceton/hexaan (50/50) gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof;
- indien het staal bovenstaand water bevat, wordt dit verwijderd door decantatie;
- weeg in een mortier ongeveer 10 g natte waterbodem af en voeg minstens een equivalente hoeveelheid natriumsulfaat toe; vermeng in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- weeg, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, 1 - 30 g van het met droogmiddel vermengde monster af, breng in de extractiehuls van de vooraf gereinigde soxhletopstelling; dicht af met een voorgereinigde glaswolprop;
- extraheer met n-hexaan/aceton mengsel (50/50) gedurende ongeveer 16 uur;
- breng het extract over naar een scheitrechter en spoel 3 maal na met 5 ml hexaan, voeg een hoeveelheid van de GC/FID-interne standaardoplossing toe zodat de concentratie van C40 in het eindextract ongeveer 100 mg/l zal bedragen
- verwijder de aceton door het extract gedurende enkele minuten uit te schudden met 500 ml water dat 40 g MgSO_4 bevat; voeg om de scheiding te bevorderen eventueel een additionele hoeveelheid hexaan toe
- droog het extract over een glasvezelfiltertje met Na_2SO_4
- voeg 50 μl toe van de doperingsoplossing D50-n-C24 (dit komt overeen met 1 μg interne standaard)
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume of bepaal het exacte gewicht.

6.2 ZUIVERING MET FLORISIL EN SILICA

6.2.1 TESTEN VAN DE FLORISILKVALITEIT

Van elke nieuwe partij florisil wordt het zuiveringsrendement gecontroleerd.

Aan ~~3.33 g~~ 5 ml van de testoplossing van decaan, tetraline en 4-cholesten-3-one wordt ~~0.33 g~~ 1.5 g florisil toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10 min. geschud en de oplossing wordt met GC/MS onderzocht. De terugvindingen van de verschillende verbindingen worden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de pieken in het totaal ionenchromatogram (zie verder) bekomen voor de behandelde en niet behandelde testoplossing:

$$T = (A_b/A_{nb}) * 100$$

met

T = de terugvinding in %

Ab = de piekoppervlakte van de component in de behandelde oplossing

Anb = de piekoppervlakte van de component in de niet-behandelde oplossing

De terugvindingen van de verbindingen moeten aan de volgende criteria voldoen:

tetraline	>30% >50%
4-cholesten-3-one	< 3%
decaan	> 90%

Opmerking:

Indien nodig kan de terugvinding van tetraline verhoogd worden door toevoeging van water aan de florisil (bv. 3-10%).

6.2.2 ZUIVERING MET FLORISIL

- voeg aan het volledige extract of aan een deel van het extract een geschikte hoeveelheid florisil toe (3 g florisil per inname van 10 g staal)
- schud het geheel gedurende 10 min;
- de florisil wordt afgescheiden door centrifugatie of filtratie; het gezuiverde geheel wordt ingedampt tot ongeveer 1 ml.

Opmerking : het aldus bekomen extract kan gebruikt worden voor de bepaling van minerale olie met GC/FID volgens procedure CMA/3/R.1.

6.2.3 ZUIVERING OVER SILICA

- vul een glazen chromatografiekolom met achtereenvolgens 3 g geactiveerde silica en 0,5 cm Na_2SO_4
- spoel met 20 ml n-hexaan en verwijder het eluaat
- breng het florisil-gezuiverd hexaanextract (ongeveer 1 ml) op de kolom
- spoel na met 3 ml n-hexaan en elueer met 12 ml n-hexaan (dit is de alifatische fractie)
- damp het eluaat in onder een N_2 -stroom tot ongeveer 1 ml; breng over in een meetvial voor GC-MS-analyse

6.3 GC-MS ANALYSE

6.3.1 INSTELLINGEN VAN DE GASCHROMATOOGRAAF

Stel de gaschromatograaf zodanig in dat :

- pristaan en phytaan gescheiden zijn van resp. n-C17 en n-C18
- voor standaardoplossing van RIVM olie de verhouding van de totale oppervlakte van C20 tot C40 t.o.v. van deze van C10 tot C20 gelegen is tussen 1.25 en 1.40 (het midden van de C20 piek wordt genomen als integratiegrens).

Typische GC-instellingen zijn hieronder weergegeven:

kolom	:	DB-5MS, 60m x 0.25mm x 0.25 μm ,
draaggas en flow	:	helium, 1.3 ml/min
injectiemodus	:	on column of andere (moet voldoen aan bovenvermelde criteria)
injectievolume	:	1 μl
Ovenprogramma	:	60°C, 4 min, 5°C/min naar 320°C, 40 min

6.3.2 INSTELLINGEN VAN DE MASSASPECTROMETER

Interfacetemperatuur : 280°C

Brontemperatuur : 230°C

Ionisatie : electron energy 70 eV, electron current 150 µA

SIM-ionen : m/z 57 (alkanen), m/z 66 (D50-n-C24), m/z 191 (hopanen)

6.3.3 METING

De volgende indicator-componenten worden kwantitatief bepaald :

- n-alkanen : van n-C10 t.e.m. n-C39
- pristaan en phytaan
- hopanen : 17α(H)-22,29,30-trisnorhopaan (Tm), 18 α(H)-22,29,30-trisnorhopaan (Ts), 17α(H),21β(H)-22S-homohopaan (22S), 17α(H),21β(H)-22R-homohopaan (22R) en 22,29,30-trisnorhop-17(21)-een (Te)
- UCM (*unresolved complex mixture*) : de "bult" in het GC-chromatogram waarin geen individuele pieken meer zichtbaar zijn.

Opmerking 18 α(H)-22,29,30-trisnorhopaan (Ts) is niet opgenomen in het kalibratiemengsel omdat dit product niet commercieel verkrijgbaar is. De identificatie gebeurt door middel van het voorbeeldchromatogram in bijlage 1.

De berekeningen gebeuren volgens de interne standaard methode. Hierbij wordt het gehalte van elke component gekwantificeerd ten opzichte van D50-n-C24 die bij het begin van de opwerking aan het monster werd toegevoegd.

Voor de integratie van de chromatogrammen worden volgende ionen geëxtraheerd :

D50-n-C24	: m/z 66
n-alkanen	: m/z 57
pristaan, phytaan	: m/z 57
UCM	: m/z 57
hopanen	: m/z 191

De piekoppervlakte van de UCM wordt bekomen door van het totale ionenchromatogram (m/z 57 van vlak na n-C10 tot vlak voor n-C40) alle piekoppervlakten van de individuele pieken (geïntegreerd tot op de "bult") af te trekken. In bijlage 1 zijn voorbeeldchromatogrammen gegeven van pristaan/phytaan, UCM en de hopanen.

Kwantificering (zie ook bijlage 2) :

- alkanen : C10 en C11 t.o.v. C10, C12 en C13 t.o.v. C12, C14 en C15 tov C14 etc.
- pristaan tov pristaan
- phytaan tov phytaan
- UCM : tov n-C30
- hopanen : Te tov Te, Tm en Ts tov Tm, 22S tov 22S, 22R tov 22R.

Wordt een signaal waargenomen groter dan de hoogste concentratie van het lineaire bereik (zie hieronder) dan dient de oplossing verdund te worden

7 BEREKENINGEN

7.1 RELATIEVE RESPONSFACITOR

De kwantificering is gebaseerd op de bepaling van een relatieve responsfactor (RRF)

$$RRF = \frac{A * C_{is}}{A_{is} * C}$$

met

RRF = relatieve responsfactor voor de component

A = piekoppervlakte van de component in de kalibratiestandaard

C = concentratie van de component in de kalibratiestandaard in µg/g

A_{is} = piekoppervlakte van de interne standaard (D50-n-C24)

C_{is} = concentratie van de interne standaard in de kalibratiestandaard in µg/g

Voor de bepaling van de concentratie van een component in het monster wordt gebruik gemaakt van de gemiddelde RRF-waarde (<RRF>) bekomen uitgaande van twee injecties van de kalibratiestandaard, nl. de laatste voorafgaand aan en de eerste volgend op het monsterpreparaat.

7.2 BEREKENING VAN DE CONCENTRATIES

De concentratie van elke indicator-component het monster wordt berekend met de onderstaande formule:

$$C = \left(\frac{A}{A_{is}} \right) * \frac{g_{is}}{<RRF> * G}$$

met

C = de concentratie van de indicator-component in het monster (µg/kg ds)

A = piekoppervlakte van de indicator-component in het monster

A_{is} = de piekoppervlakte van de interne standaard in het monster

<RRF> = de gemiddelde relatieve responsfactor

G = de hoeveelheid in behandeling genomen monster (g ds)

g_{is} = de hoeveelheid inwendige standaard toegevoegd aan het monster (ng)

8 BEREKENINGEN EN INTERPRETATIE

8.1 INDICATOREN EN RATIO'S

8.1.1 ONEVEN/EVEN RATIO (O/E)

Dit is de verhouding tussen de som van de concentraties van de even n-alkanen en de som van de concentraties van de oneven n-alkanen (van C10 t.e.m. C39). Een O/E-waarde kleiner dan 2 wijst op petrogeene oorsprong, hoger dan 8 op biogene oorsprong.

8.1.2 DOMINANTE ALKAAN (DA)

Dit is het koolstofgetal van het n-alkaan met de hoogste hoogste concentratie. In petrogene mengsels is de DA meestal C16, C18 of C20. In wassen van landplanten is de DA meestal oneven en loopt van C23 tot C31. In wassen afkomstig van waterplanten is de DA oneven en kan variëren van C15 tot C21.

8.1.3 CARBON PREFERENCE INDEX (CPI)

De CPI is gedefinieerd als 2 keer de som van C27 en C29 gedeeld door de som van C26, C30 en twee keer C28. Dus $CPI = 2(C27+C29) / (C26 + 2(C28) + C30)$. Deze index bedraagt in zuivere petroleumproducten ongeveer 1. In petroleum verontreinigde riviersedimenten schommelt de waarde doorgaans tussen 1.5 en 4. Plantenwaxen en in niet gecontamineerde sedimenten worden gekenmerkt door een hogere CPI. Waarden kleiner dan 4 wijzen dus op petrogene oorsprong.

8.1.4 PRISTAAN/PHYTAAN VERHOUDING (PRI/PHY)

Over het algemeen ligt de verhouding Pri/Phy in petroleumproducten rond de 1. Waarden kleiner dan 3 worden geïnterpreteerd als petrogeen.

8.1.5 VERHOUDING VAN AFZONDERLIJKE N-ALKANEN TOT DE UCM (RES/UCM)

In puur biogene koolwaterstoffen is de UCM (de "bult" in het chromatogram) afwezig. Dus de aanwezigheid van een UCM is reeds een indicatie voor petrogene oorsprong. Res/UCM is de som van de afzonderlijk waarneembare n-alkanen gedeeld door de concentratie van de UCM. Waarden kleiner dan 0.3 worden in verband gebracht met petrogene oorsprong.

8.1.6 VERHOUDING Ts / Ts+Tm

Ts staat in bovenstaande ratio voor 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopaan en Tm staat voor 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopaan. In ruwe olie is de ratio Ts/(Ts+Tm) typisch gelegen tussen 0.3 en 0.6, in smeerolie tussen 0.4 en 0.7.

8.1.7 VERHOUDING Te / Ts+Tm

In de Te/(Ts+Tm) ratio staat Te voor 22,29,30-trisnorhop-17(21)-een, een biogene precursor voor Ts en Tm. In ruwe olie is de ratio typisch <0.5; vanaf een waarde >1 wordt biogene oorsprong vermoed.

8.1.8 VERHOUDING 22S / 22S+22R

Deze ratio wordt berekend aan de hand van 2 stereo-isomeren van homohopanen : 17 α (H),21 β (H)-22R-homohopaan en 17 α (H),21 β (H)-22S-homohopaan. In ruwe olie ligt de ratio tussen 0.5 en 0.6.

8.2 INTERPRETATIE AAN DE HAND VAN DE BESLISSINGSTABEL

De berekende ratio's worden ingevuld in de eerste kolom van onderstaande beslissingstabel. De bekomen waarden worden getoetst aan het criterium. In de laatste kolom wordt een "1" of een "-1" ingevuld naargelang de toetsing respectievelijk een petrogeen of biogeen resultaat oplevert. Indien de waarde tussen 2 criteria in ligt, wordt "0" ingevuld. Tenslotte wordt de som gemaakt van de getallen in de laatste kolom. Indien deze som groter is dan 3 wordt de verontreiniging

gerapporteerd als "overwegend petrogeene verontreiniging". Een som kleiner dan -3 wordt gerapporteerd als "overwegend biogene verontreiniging". Indien de som gelegen is tussen -3 en 3 (grenzen inbegrepen) wordt gerapporteerd "mengsel van biogene en petrogeene verontreiniging".

INDICATOR / RATIO	TOETSINGSWAARDE	RESULTAAT
O/E	< 2 : petrogeen > 8 : biogeen	
DA	n-C16, n-C18 of n-C20 : petrogeen n-C15 - n-C31 (oneven) : biogeen	
CPI	< 4 : petrogeen > 4 : biogeen	
Pri / Phy	< 2 : petrogeen > 3 : biogeen	
UCM	aanwezig : petrogeen afwezig : biogeen	
res / UCM	< 0.3 : petrogeen > 0.3 : biogeen	
Ts / Ts + Tm	> 0.3 : petrogeen < 0.3 : biogeen	
Te / Ts + Tm	< 0.5 : petrogeen > 1.0 : biogeen	
22S / 22S + 22R	0.55 - 0.65 : petrogeen < 0.55 of > 0.65 : biogeen	
SOM		

9 KWALITEITSCONTROLE

9.1 RESPONSLINEARITEIT

Uitgaande van minstens 5 oplossingen met oplopende concentraties van n-alkanen, pristaan, phytan en de hopanen en met een constante concentratie van D50-n-C24 (interne standaard) wordt de lineariteit van de detectorrespons gecontroleerd. In geval van groot volume injectie worden de concentraties aangepast in functie van het geïnjecteerde volume.

Wanneer de piekoppervlakte voor C10-C40 fractie in een geïnjecteerd monster-preparaat hoger is dan de hoogste oppervlakte die bij de recentste lineariteitstest werd bekomen dient een hermeting te gebeuren op het oorspronkelijke preparaat na verdunning, voor zover het signaal van de inwendige standaard integreerbaar blijft, ofwel dient de analyse hernomen te worden na inname van een kleinere hoeveelheid monster.

9.2 GASCHROMATOGRAFISCHE KARAKTERISTIEKEN

Zoals vermeld onder 6.3.1 dient regelmatig een controle op chromatografische scheiding en op het niet-discriminerend gedrag van de injector te gebeuren.

9.3 PROCEDUREBLANCO

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

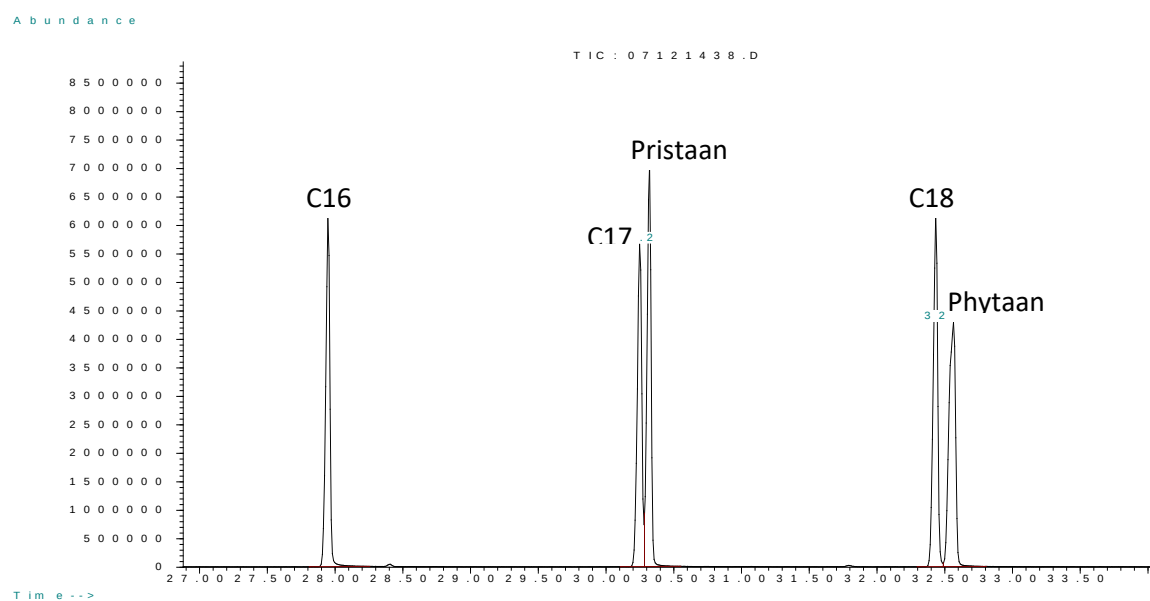
10 RAPPORTERING

Vermeld op het analyseverslag de typering van de verontreiniging als "overwegend petrogene verontreiniging", "overwegend biogene verontreiniging" of "mengsel van biogene en petrogene verontreiniging".

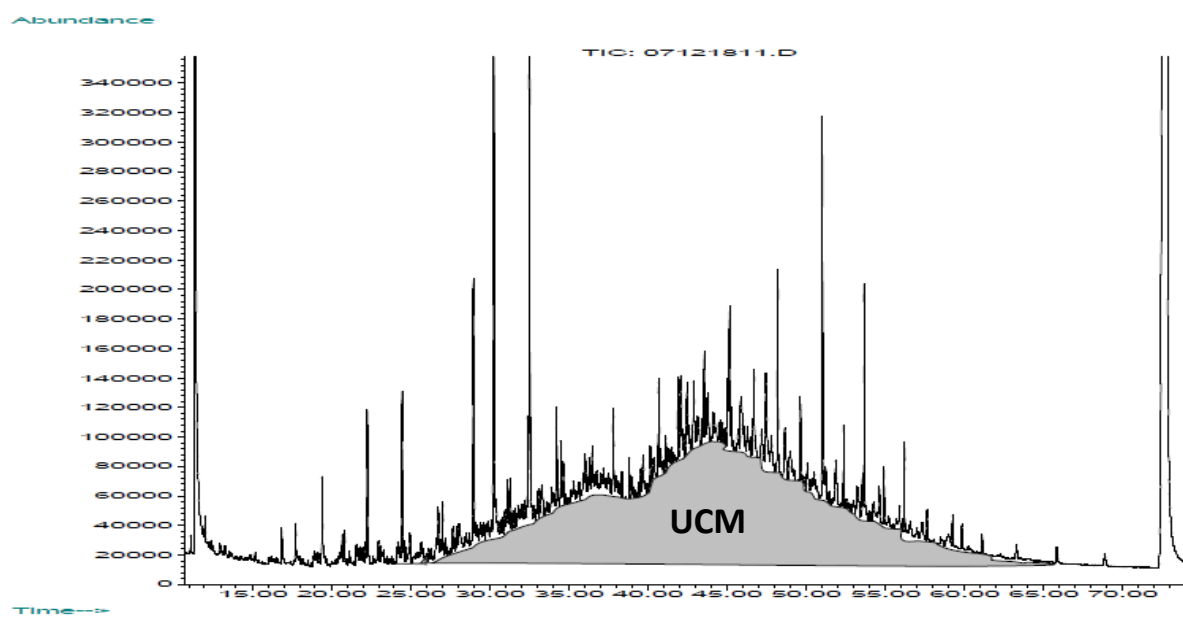
Voeg de ingevulde beslissingstabel (8.2) toe, alsook de ionenchromatogrammen van de alkanen (m/z 57) en van de hopanen (m/z = 191).

BIJLAGE A VOORBEELDCHROMATOGRAMMEN

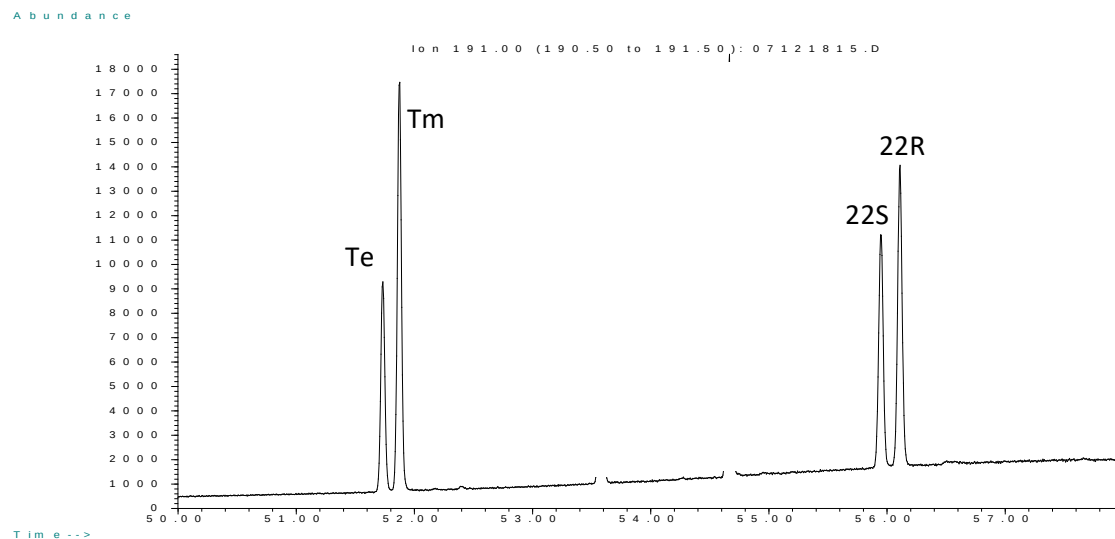
(1) phytaan en pristaan in de standaardoplossing (m/z 57)



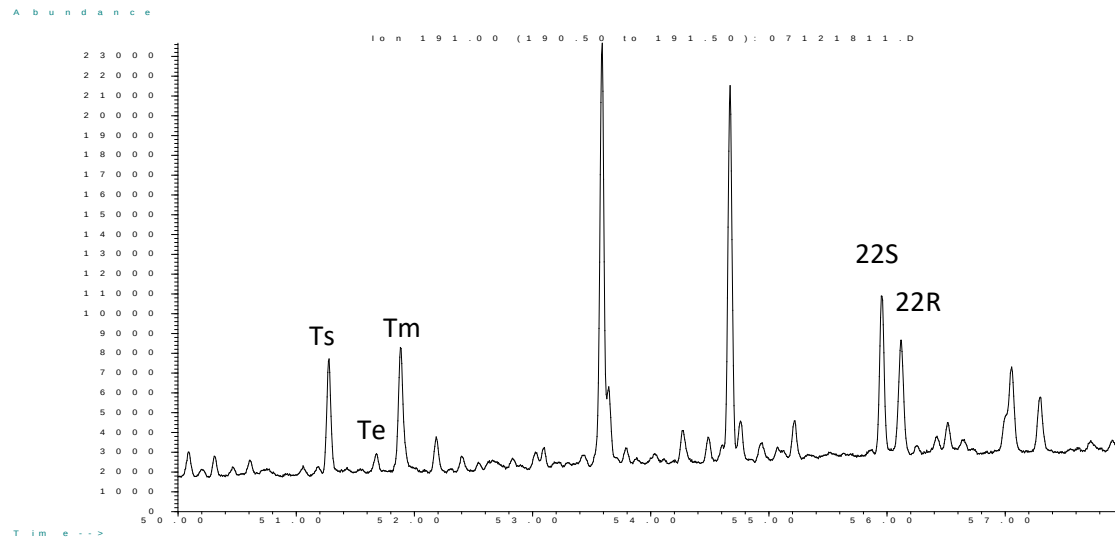
(2) UCM (m/z 57)



(3) hopanen in de standaardoplossing (m/z 191)



(4) hopanen in een reëel waterbodemstaal (m/z/ 191)



Opmerking : Ts, Te en Tm elueren tuseen C28 en C30, en 22S en 22R elueren tussen C32 en C34

BIJLAGE B
KWANTIFICERING

Component	Ion	Kalibratiestandaard	Interne standaard
alkanen n-C8 t.e.m. n-C40	57	even alkanen n-C8 t.e.m. n-C40	D50-n-C24
pristaan	57	pristaan	"
phytaan	57	phytaan	"
17 α (H)-22,29,30-trisnorhopaan (Tm)	191	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopaan (Tm)	"
18 α (H)-22,29,30-trisnorhopaan (Ts)	191	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopaan (Tm)	"
22,29,30-trisnorhop-17(21)-een (Te)	191	22,29,30-trisnorhop-17(21)-een (Te)	"
17 α (H),21 β (H)-22S-homohopaan (22S)	191	17 α (H),21 β (H)-22S-homohopaan (22S)	"
17 α (H),21 β (H)-22R-homohopaan (22R)	191	17 α (H),21 β (H)-22R-homohopaan (22R)	"
UCM (Unresolved Complex Mixture)	57	n-C30	"

Vluchtige minerale olie

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
2.1	<i>Preconcentrering</i>	3
2.2	<i>Identificatie en kwantificering</i>	3
3	MONSTERBEWARING EN MONSTERVOORBEHANDELING	4
4	APPARATUUR EN MATERIALEN	4
5	REAGENTIA	4
6	ANALYSEPROCEDURE	5
6.1	<i>Staalvoorbereiding water</i>	5
6.2	<i>Staalvoorbereiding bodem</i>	5
6.3	<i>Kalibratie en controlestaal</i>	5
6.4	<i>Dampfasebemonstering</i>	6
6.5	<i>GC/MS-analyse</i>	6
6.6	<i>Integratie van de chromatogrammen</i>	7
6.7	<i>Kalibratie</i>	7
6.8	<i>Kwantificering</i>	8
7	BEREKENINGEN	9
8	KWALITEITSPARAMETERS	10
9	RAPPORTERING	10
	BIJLAGE A TYPISCH CHROMATOGRAM VAN EEN BENZINE/WHITESPIRIT MENGSEL	11

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/R.5 van december 2011.

Deze methode ~~is nieuw en~~ beschrijft de kwantitatieve bepaling van vluchtige minerale olie in bodem en grondwater met behulp van gaschromatografie. De methode is niet toepasbaar op waterbodems. Onder vluchtige minerale olie wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die bij gaschromatografische analyse van de dampfase op een apolaire kolom elueren in het retentietijdsgebied van n-pentaan tot n-decaan (beide inbegrepen).

De methode behelst een headspace- of dampfasepreconcentrering gevolgd door analyse met een gaschromatograaf uitgerust met een massaspectrometrische detector (GC/MS). De GC/MS-analyse laat ondubbelzinnige identificatie van de aanwezige verontreiniging toe.

Het meetbereik van de methode begint voor water bij ongeveer 150 µg/l en voor bodem bij ongeveer 100 mg/kg ds, afhankelijk van het type verontreiniging.

2 PRINCIPE

2.1 PRECONCENTRERING

Waterstalen worden overgebracht in een meetvial en gedopeerd met een interne standaard. Om de gevoeligheid te verbeteren en om de instelling van het evenwicht te bevorderen wordt zout (NaCl) toegevoegd.

Bodemstalen worden met methanol geëxtraheerd. Een deel van het extract wordt na verdunning in ethanol toegevoegd aan een meetvial met blancowater. Aan het blancowater wordt vooraf een interne standaard toegevoegd en zout (NaCl).

De aldus bekomen meetoplossingen worden onderworpen aan een dampfasebemonstering en meting met GC/MS. De meetoplossing wordt daarbij op een welbepaalde temperatuur gebracht en na instelling van het evenwicht tussen vloeibare en dampfase wordt de dampfase van het staal bemonsterd en via een verwarmde transferlijn in de GC/MS geïnjecteerd. Om de gevoeligheid te verhogen kan de eventueel gepreconcentreerd worden op een adsorbens; na desorptie worden de vrijgesteld componenten (al dan niet na focussering d.m.v. een koude val) geanalyseerd met GC/MS.

2.2 IDENTIFICATIE EN KWANTIFICERING

De analyse gebeurt met behulp van de GC/MS techniek in full scan. De oppervlakte van het totaal ionenchromatogram (TIC) wordt geïntegreerd vanaf n-pentaan (C5) tot n-decaan (C10) waarbij beide n-alkanen inbegrepen zijn. De totale piekoppervlakte wordt vergeleken met de oppervlakte bekomen voor de kalibratiestandaard n-octaan. Er wordt gebruik gemaakt van de interne standaard methode, waarbij een gekende hoeveelheid van een isotoopgemerkte of gefluoreerde verbinding als interne standaard toegevoegd wordt.

3 MONSTERBEWARING EN MONSTERVOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

Van waterstalen met een zichtbare drijf laag wordt geen kwantitatieve bepaling uitgevoerd. De identiteit van de drijf laag wordt wel onderzocht. In het rapport wordt de aanwezigheid van een drijf laag gemeld samen met de identiteit.

4 APPARATUUR EN MATERIALEN

- 4.1 penicillineflesjes van ongeveer 25 ml met crimp-cap voor de extractie van bodem- en vaste afvalmonsters
- 4.2 steekboor met een inwendige diameter van 1 cm
- 4.3 injectiespuiten van verschillende volumes tussen 10 en 250 µl
- 4.4 ultrasoonbad
- 4.5 een dampfasebemonsteringsautomaat (headspace-automaat), uitgerust met een monsterwisselaar, een eenheid voor de thermostatisatie van de waterstalen, een dampfase-injectiesysteem en een verwarmde transferleiding
- 4.6 monsterflesjes van 10 of 20 ml, voorzien van crimp cap en rubberen septum met teflon afscherm laag, bestemd voor dampfase-analyse
- 4.7 een gaschromatograaf uitgerust voor het gebruik van capillaire kolommen. De injectiepoort is ev. voorzien van een regelbare effluentsplitter.
- 4.8 analytische kolom: capillaire kolom met apolaire, chemisch gebonden fase met een lengte van 30 tot 60 m, een interne diameter van 0,15 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,25 tot 3 µm.
- 4.9 een lage resolutie massaspectrometer

5 REAGENTIA

- 5.1 helium met een zuiverheid van minstens 99.9999 %
- 5.2 blanco water: mineraalwater (Spa Reine of gelijkwaardig)
- 5.3 natriumchloride p.a.
- 5.4 ethanol en methanol : geschikt voor residu-analyse of van purge & trap kwaliteit
- 5.5 Interne standaard met een zuiverheid van minstens 98 %: D8-tolueen of een andere isotoopgemerkte of gefluoreerde verbinding, bv. D8-styreen, D10-ethylbenzeen of fluorbenzeen
- 5.6 Standaardoplossingen voor dopering :
 - Kalibratie : doperingsoplossing van n-octaan in ethanol die bv. 20 mg/l bevat
 - Interne standaard : doperingsoplossing van de interne standaard in methanol of ethanol die bv. 20 mg/l bevat
 - Controlestaal : doperingsoplossing van een mengsel van benzine en white spirit (50/50) in ethanol die bv. 25 mg/l bevat

6 ANALYSEPROCEDURE

Bij de behandeling van de stalen en tijdens de preconcentreringsstap is het van het allergrootste belang om in een solventvrije omgeving te werken. Een werkruimte gescheiden van de normale laboruimte dient voorzien te worden.

Opmerking : de kwantitatieve gegevens die in onderstaande staalvoorbereiding beschreven zijn (bv. staalinname, hoeveelheid interne standaard etc.) dienen als voorbeeld en kunnen aangepast worden in functie van de gevoeligheid/configuratie van het gebruikte headspace-GC/MS toestel.

6.1 STAALVOORBEREIDING WATER

In een headspacevial van 10 ml wordt achtereenvolgens afgewogen :

- 1.5 g zout (NaCl)
- 5.0 ml waterstaal
- 25 µl van de interne standaard doperingsoplossing

De meetvial wordt onmiddellijk afgesloten met een cap en gedurende 10 min. gesoniceerd. Daarna wordt de vial overgebracht naar de monsterwisselaar van de headspace-automaat.

6.2 STAALVOORBEREIDING BODEM

Van bodem wordt m.b.v. een steekboor een deelmonster van ongeveer 10 g uit de monsterfles genomen. Het deelmonster wordt overgebracht naar een penicillineflesje en er wordt ongeveer 10 g methanol toegevoegd (noteer het gewicht van het deelmonster en van het solvent). Het flesje wordt afgesloten met een cap en wordt gedurende 30 minuten gesoniceerd. Na bezinken van de vaste deeltjes wordt 1 g van de bovenstaande methanolfase afgenomen en gravimetrisch 1/25 verdund in ethanol. In een headspacevial van 10 ml wordt achtereenvolgens afgewogen :

- 1.5 g zout (NaCl)
- 5.0 ml blanco water
- 25 µl van de interne standaard doperingsoplossing
- 0.5 g van het verdund bodemextract in ethanol

De meetvial wordt onmiddellijk afgesloten met een cap en gedurende 10 min. gesoniceerd. Daarna wordt de vial overgebracht naar de monsterwisselaar van de headspace-automaat.

6.3 KALIBRATIE EN CONTROLESTAAL

De kalibratie gebeurt aan de hand van n-octaan. In een headspacevial van 10 ml wordt achtereenvolgens afgewogen :

- 1.5 g zout (NaCl)
- 5.0 ml blanco water
- 25 µl van de interne standaard doperingsoplossing
- 25 µl van de doperingsoplossing n-octaan in ethanol

Bij elke meetreeks wordt een controlestaal meegenomen. Het controlestaal bevat een mengsel van benzine en white spirit (50/50). In een headspacevial van 10 ml wordt achtereenvolgens afgewogen :

- 1.5 g zout (NaCl)
- 5.0 ml blanco water
- 25 µl van de interne standaard doperingsoplossing
- 25 µl van de doperingsoplossing controlestaal

6.4 DAMPFASEBEMONSTERING

Hieronder is alleen het looptype injectiesysteem besproken. In de handel zijn ook andere systemen verkrijgbaar waarmee goede resultaten bekomen kunnen worden (bvb. spuitinjectie, purge&trap, "pressure balanced" injectiesysteem).

Voor een goede kwantitatieve dampfase-analyse is het essentieel dat het proces van de dampfasebemonstering voor alle stalen en standaarden steeds op identieke wijze gebeurt : met dezelfde hoeveelheid monster in monsterflesjes van gelijk volume (dezelfde gas-vloeistof verhouding), met dezelfde zouthoeveelheid, met gelijke thermostatisatieduur en temperatuur, en met dezelfde schudcondities.

Het monsterflesje wordt gedurende een bepaalde tijd opgewarmd in de oven van het headspace-toestel. De vluchtige organische componenten zullen migreren naar de dampfase en na verloop van tijd zal er zich een evenwicht instellen tussen de concentratie in de dampfase en in de vloeibare fase. Het monsterflesje wordt vervolgens onder druk gebracht met Helium. Daarna wordt de dampfase ontspannen in een loop. De inhoud van de loop wordt door het GC-draaggas naar de analytische kolom overgebracht. Eventueel worden de vluchtige verbindingen gefocusseerd d.m.v. een koude val; de val wordt daarna snel opgewarmd zodat de componenten door het draaggas overgebracht worden naar de capillaire kolom in de gaschromatograaf.

Typische headspace-instellingen zijn hieronder weergegeven.

Oventemperatuur :	70°C
Looptemperatuur :	80°C
Transferleidingtemp.:	90°C
Thermostatisatieduur :	30 min
Pressurization druk :	70 kPa
Pressurization duur :	0.25 min
Loopvulling duur :	0.5 min
Injectieduur :	2 min

6.5 GC/MS-ANALYSE

Toestelinstellingen

Het draaggas met de vluchtige minerale olie wordt in de injector van de gaschromatograaf eventueel verder gesplit. De chromatografisch gescheiden componenten worden gedetecteerd met een lage resolutie massaspectrometer, waarbij gescand wordt van massa 30 tot massa 250.

Typische GC/MS-instellingen zijn hieronder weergegeven. In bijlage 1 is het TIC chromatogram afgebeeld van een mengsel van benzine en white spirit.

Kolomspecificaties:	DB-5ms of equivalent, 60 m x 0.25 mm x 0.5µm
Draaggas en druk:	helium, constant flow
Split vent:	25 ml/min
Kolom flow	1 ml/min
Injectortemp.:	250 °C
Ovenprogramma:	35°C (3 min), 35°C → 170°C @5 °C (0 min)
MS-Interfacetemp.:	280 °C
MS-Brontemperatuur:	230 °C
Elektronenenergie:	70 eV
Scan range:	30 tot 250

6.6 INTEGRATIE VAN DE CHROMATOGRAMMEN

De piek van de interne standaard wordt geïntegreerd bij het karakteristiek ion (bv. voor D8-tolueen is dit $m/z=98$).

Voor de kalibratie wordt de piekoppervlakte van n-octaan geïntegreerd in het TIC-chromatogram.

Voor de bepaling de vluchtige minerale olie wordt het volledig TIC-chromatogram geïntegreerd, van n-pentaaan tot n-decaan (beide alkanen inbegrepen). De integratie wordt gestart onmiddellijk voor de piek van n-pentaaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) en de basislijn wordt horizontaal geforceerd tot vlak na de piek van n-decaan (of de retentietijd hiermee overeenkomend).

Opmerking : de TIC-piekoppervlakte van de vluchtige minerale olie dient gecorrigeerd te worden voor bijdrage van de toegevoegde interne standaard. Deze bijdrage kan berekend worden door de piekoppervlakte van de interne standaard bij het karakteristiek ion te vermenigvuldigen met een factor gelijk aan de verhouding tussen TIC en het karakteristiek ion (bepaald in de procedureblanco).

6.7 KALIBRATIE

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

- (1) aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met één kalibratieoplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRF van n-octaan binnen bepaalde grenzen constant is over het meetgebied. ~~Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal stalen (max. 10) een kalibratieoplossing geanalyseerd.~~ De RRF van n-octaan wordt berekend uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van n-octaan en de interne standaard:

$$RRF = \frac{A \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C}$$

met

RRF	= relatieve responsfactor van n-octaan
A	= piekoppervlakte (TIC) van n-octaan in de kalibratiemeetoplossing
C	= concentratie van n-octaan in de kalibratiemeetoplossing ($\mu\text{g/l}$)
C_{IS}	= concentratie van de IS in de kalibratiemeetoplossing ($\mu\text{g/l}$)
A_{IS}	= piekoppervlakte van het karakteristiek ion van de IS

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratieoplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd. ~~De RRFen van de 2 kalibratieoplossingen mogen niet meer dan 15 % van dat gemiddelde afwijken.~~

- (2) aan de hand van 'bracketing'. De kalibratiereeks wordt geïnjecteerd minstens bij het begin en bij het einde van de meetreeks. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.

- (3) aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.

~~In dat geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 3 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het lineair gebied. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. De correlatiecoëfficiënt dient groter te zijn dan 0.995 en de afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 15% bedragen. Om een welbepaald aantal stalen (max. 20) wordt een kalibratieoplossing geanalyseerd om de geldigheid van de kalibratierechte te controleren; deze standaard mag maximaal 15% afwijken van de rechte.~~

- (4) aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie-oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve VOC en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.

Opmerking:

Voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard bepaald wordt t.o.v. de overeenkomstige 'recovery'-standaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \cdot C_{RS}}{A_{RS} \cdot C_{is}}$$

met

RRF_{is}	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
A_{is}	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratie-oplossing
C_{is}	=	concentratie (in ng/μl) van de interne standaard in de kalibratie-oplossing
C_{RS}	=	concentratie (in ng/μl) van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratie-oplossing
A_{RS}	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige recoverystandaard bij injectie van de kalibratieoplossing

6.8 KWANTIFICERING

Voor de monsters worden de TIC-chromatogrammen geregistreerd zoals aangegeven onder 6.6. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactor of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard wordt het gehalte van de vluchtige minerale olie in het monster berekend.

De terugvinding van de inwendige standaard wordt berekend aan de hand van zijn relatieve responsfactor.

7 BEREKENINGEN

~~Gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakte van de vluchtige minerale olie en van de interne standaard in de respectievelijke chromatogrammen van het monster en rekening houdend met de relatieve responsfactor van n-octaan kan de concentratie van vluchtige minerale olie in het staal berekend worden.~~

~~Voor bodemstalen:~~

$$C_i = \frac{A \cdot g_{IS}}{A_{IS} \cdot \langle RRF \rangle \cdot G}$$

~~met~~

~~C_i = concentratie aan vluchtige minerale olie in het bodemstaal (mg/kg ds)~~

~~A = piekoppervlakte (TIC) van vluchtige minerale olie in het staal (gecorrigeerd voor bijdrage van de interne standaarden)~~

~~A_{IS} = piekoppervlakte van het karakteristiek ion van de IS in het staal~~

~~g_{IS} = toegevoegde hoeveelheid IS in de meetvial (µg)~~

~~<RRF> = gemiddelde responsfactor van n-octaan (van de kalibratieoplossing voor en na het staal)~~

~~G = de hoeveelheid staal overeenkomend met het ethanolextract dat overgebracht werd naar de meetvial (g droge stof)~~

~~Voor watermonsters wordt de concentratie als volgt berekend:~~

$$C_i = \frac{A \cdot g_{IS}}{A_{IS} \cdot RRF_i \cdot V}$$

~~met~~

~~C_i = concentratie aan vluchtige minerale olie in het waterstaal (µg/l)~~

~~A = piekoppervlakte (TIC) van vluchtige minerale olie in het staal (gecorrigeerd voor bijdrage van de interne standaarden)~~

~~A_{IS} = piekoppervlakte van het karakteristiek ion van de IS in het staal~~

~~g_{IS} = toegevoegde hoeveelheid IS in de meetvial (ng)~~

~~<RRF> = gemiddelde responsfactor van n-octaan (van de kalibratieoplossing voor en na het staal)~~

~~V = de hoeveelheid waterstaal aanwezig in de meetvial (g)~~

8 KWALITEITSPARAMETERS

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

Responslineariteit

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6

~~Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd na elke reiniging van de MS-bron of bij een andere ernstige instrumentele ingreep.~~

Stelt men bij de analyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast (d.i. de hoogst geregistreeerde oppervlakte in het lineaire gebied), dan moet de analyse hernomen worden met een verdund staal. Watermonsters worden met blancowater verdund. Voor bodem wordt het ethanolextract verdund in ethanol.

Relatieve responsfactoren

~~De relatieve responsfactor van n-octaan, bepaald aan de hand van de kalibratiemeetoplossing, mag voor 2 opeenvolgende analyses (binnen dezelfde meetreeks) niet meer dan 15 % van het gemiddelde afwijken.~~

Procedureblanco

In elke analysereeks is een procedureblanco opgenomen. De gemeten concentraties van de vluchtige minerale olie in de procedureblanco moet kleiner zijn dan 75 µg/l.

~~Duplo-analyse~~

~~Op regelmatige basis wordt een staal opnieuw geanalyseerd. De gemeten concentraties aan vluchtige minerale olie mogen niet meer van elkaar afwijken dan 3 maal de herhaalbaarheid bekomen bij de validatie.~~

Controlestaal

~~Bij elke meetreeks wordt een controlestaal meegenomen. De terugvinding wordt uitgezet op controlekaart en dient tussen 70% en 130% te liggen.~~

9 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte van de vluchtige minerale olie in µg/l (water) of in mg/kg ds (bodem). De rapportteergrens bedraagt 150 µg/l (water) of 100 mg/kg ds (bodem).

Opmerking :

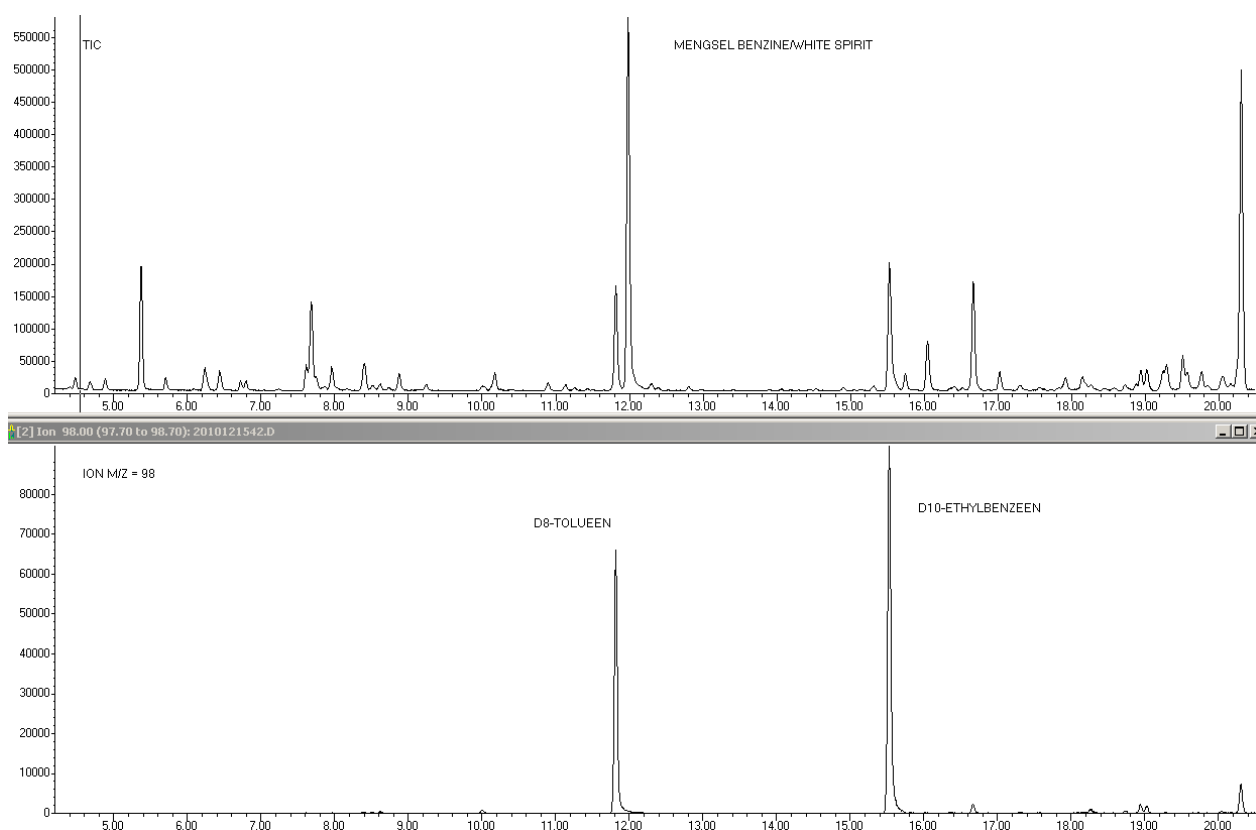
Benzine, diesel en andere apolaire petrogene koolwaterstoffenmengsels bevatten voornamelijk alkanen, alkenen, cycloalkanen en monoaromatische verbindingen. In benzine kunnen ook geoxygeneerde verbindingen aanwezig zijn (ethers en alcoholen). Indien andere, niet typische verbindingen waargenomen worden (bv. gehalogeneerde koolwaterstoffen) dan dient daarvan melding gemaakt te worden in het analyseverslag.

BIJLAGE A

TYPISCH CHROMATOGRAM VAN EEN BENZINE/WHITESPIRIT MENGSEL

Boven : TIC-chromatogram van een mengsel van benzine en white spirit (C5 tot C10)

Onder : Ionenchromatogram op het karakteristiek ion van de interne standaard (in dit voorbeeld werden D8-tolueen en D10-ethylbenzeen toegevoegd, die een karakteristiek ion hebben bij $m/z=98$)



Polyaromatische koolwaterstoffen, organochloorpesticiden, polychloorbifenylen en hogere chloorbenzenen met gaschromatografie- tandem massaspectrometrie (GC-MS/MS)

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	4
3	Apparatuur en materiaal	4
4	Reagentia en oplossingen	5
5	MonsterbeWaring	6
6	Analyseprocedure	7
6.1	<i>Extractieprocedure</i>	7
6.1.1	bodem, slib en vast afval	7
6.1.2	waterstalen	10
6.2	<i>Analyse</i>	11
6.2.1	analysetechniek	11
6.2.2	kalibratie	11
6.2.3	identificatie	12
6.2.4	kwantificatie	13
7	Kwaliteitsparameters	13
8	Rapportering	14
	BIJLAGE 1 : Typische GC-MS/MS instellingen	15
	BIJLAGE 2 : Typische GC-MS/MS transitie	16

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure **vervangt de procedure van oktober 2017** en beschrijft de bepaling van polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK) en een aantal matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen zoals polychloorbifenylen (PCB), organochloorpesticiden (OCP) en chloorbenzenen (CBz) met gaschromatografie gekoppeld aan een tandem massa spectrometer (GC-MS/MS). Deze componenten kunnen bepaald worden in de volgende matrices :

- bodem, waterbodem*, sediment en bagger- en ruimingsspecie*
- in vaste afvalstoffen;
- in grondwater, eluaten en waterig afval;
- in olie en organische solventen.

Deze methode geldt niet voor afvalstoffen die in of als meststof of bodemverbeterend middel worden gebruikt zoals compost, digestaten, aanverwante input- en outputstromen van de verwerking van biologisch afval, zuiveringsslib. Hiervoor gelden de methoden CMA/3/W (PAK) en CMA/3/X (PCB en CBz).

* de OCP kunnen met deze methode niet bepaald worden in waterbodem en bagger- en ruimingsspecie. De bepaling van OCP in deze matrices dient te gebeuren met methode CMA/3/Y.

Deze procedure is gericht op de kwantificering van volgende componenten:

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK)

naftaleen	benz(a)anthraceen
acenaftyleen	chryseen
acenaften	benzo(b)fluorantheen
fluoreen	benzo(k)fluorantheen
fenantreen	benzo(a)pyreen
anthraceen	indeno(1,2,3,c,d)pyreen
fluorantheen	dibenzo(a,h)anthraceen
pyreen	benzo(g,h,i)peryleen

Polychloorbifenylen (PCB)

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

Organochloorpesticiden (OCP)

alfa -HCH (hexachloorcyclohexaan)	trans-chloordaan
beta-HCH	cis-chloordaan
gamma-HCH (lindaan)	o,p'-DDE
aldrin	p,p'-DDE
dieldrin	o,p'-DDD
alfa-endosulfan	p,p'-DDD
beta-endosulfan	o,p'-DDT
endosulfansulfaat	p,p'-DDT

Chloorbenzenen (CBz)

1,2,3-trichloorbenzeen	1,2,3,4-tetrachloorbenzeen
1,2,4-trichloorbenzeen	1,2,3,5-tetrachloorbenzeen
1,3,5-trichloorbenzeen	pentachloorbenzeen

1,2,4,5-tetrachloorbenzeen

hexachloorbenzeen

De meer vluchtige chloorbenzenen (monochloorbenzeen en de dichloorbenzeenisomeren) worden bepaald met de procedure CMA/3/E, die een purge&trap of headspace preconcentreringsstap inhoudt. Ook trichloorbenzenen kunnen met deze laatste methode bepaald worden.

De in de bovenstaande lijst opgenomen PCB's omvatten de zogenaamde "marker" of standaard PCB congenen.

Richtlijn 96/59/EG van de Raad van 16 september 1996 betreffende de verwijdering van polychloorfifylen en polychoorterfifylen (PCB's/PCT's) en bijhorend normenkader.

Het totaal PCB-gehalte wordt - zoals omschreven in CMA/3/A - gedefinieerd als 5 maal de som van de gehalten van PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 en PCB-180 (6 congenen).

Een bodem, sediment, afvalstof of water is PCB-houdend indien het voornoemde totaal PCB-gehalte hoger is dan de grenswaarde van 50 ppm, zoals opgenomen in de Europese Richtlijn 96/59/EG en de daaruit omgezette vigerende Vlaamse wetgeving.

Opmerking :

- voor andere milieuwetgeving dan de voormelde Richtlijn 96/59/EG wordt het totaal PCB-gehalte gedefinieerd als de som van de 7 PCB-congenen. Bijgevolg wordt de normwaarde voor totaal PCB gelijkgesteld aan de normwaarde voor de som van de 7 PCB-congenen.

2 PRINCIPE

Extractie

Bodem-, slib- en vaste afvalmonsters worden vermengd met met diatomeeënaarde (Celite) en na dopering met inwendige standaard onderworpen aan een versnelde solvent extractie (PLE) met aceton/hexaan.

Watermonsters worden geëxtraheerd met dichloormethaan, petroleumether, hexaan of een ander alkaan. De extractie van watermonsters kan ook gebeuren dmv vaste fase extractie (SPE).

Zuivering

De extracten worden gezuiverd dmv gelpermeatie chromatografie GPC).

Indien weinig interferenties verwacht worden (bv. propere bodem- en waterstalen) kan de zuiveringsstap achterwege gelaten worden.

Analyse

Aan de ingedampde extracten wordt een recovery standaard toegevoegd. De extracten worden geanalyseerd met een gaschromatograaf uitgerust met een tandem massaspectrometrische detector (GC-MS/MS). De detectie gebeurt in SRM modus. De identificatie gebeurt aan de hand van de retentietijden in de ionenchromatogrammen en door vergelijking van de relatieve intensiteiten van de m/z signalen van het kwantificeringstransitie en het bevestigingstransitie. De kwantificering gebeurt door integratie van de piekoppervlakken behorend bij de chromatogrammen van de kwantificeringstransitie. Er wordt gebruik gemaakt van de inwendige standaard methode.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg

3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g

- 3.3 mortier en stamper (porcelein)
- 3.4 in geval van PLE-extractie: PLE-toestel, bv. Dionex ASE 200 accelerated solvent extractor met extractiecellen van 11 tot 33 ml en opvangvials van 40 tot 60 ml
- 3.5 in geval van soxhlet extractie: soxhletapparaat van 100-250 ml, extractiehulsen, elektrische verwarmingsmantel met temperatuurs-regeling
- 3.6 in geval van vloeistof-vloeistofextractie: scheitrechter (500-1000 ml)
- 3.7 injectiespuiten van 50-250 µl voor het doperen met resp. interne standaard en recovery standaard
- 3.8 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.9 glazen chromatografische kolommen, i.d. 10-15 mm, met gefritteerde basis en teflonkraan; de kolommen zijn voorzien van een slijpstuk bovenaan waarop een broomtrechter geplaatst kan worden
- 3.10 erlenmeyers (100 en 250 ml)
- 3.11 maatcilinder (100 ml)
- 3.12 GC-MS/MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een tandem massaspectrometer en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur. De GC is eventueel uitgerust met een PTV (programmed temperature vaporiser) of on-column groot-volume injector.
- 3.13 fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase (fenylmethylsilicone of overeenkomstige carboraanpolymer), bv. HT-5, 25 m x 0,22 mm x 0,10 µm

Opmerkingen:

- op een apolaire kolomfase kunnen benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen en benzo(j)fluorantheen niet van elkaar gescheiden worden. Indien deze componenten op de gebruikte kolom niet gescheiden kunnen worden, moeten ze berekend worden als een vast percentage van hun som (resp. 50%, 25%, 25%).
- Indien PCB-28 en PCB-31 onvoldoende gescheiden zijn op de gebruikte kolom, en indien het resultaat voor PCB-28 positief is, dient de analyse hernomen te worden op een kolom waar deze 2 componenten wel voldoende gescheiden zijn

- 3.14 injectiespuit van 10 µl
- 3.15 glazen amberkleurige monsterflesjes (penicillineflesjes) van 5 ml

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 dichloormethaan, hexaan, petroleumether (40-60°C), isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan : voor residuanalyse (of gelijkwaardig)
- 4.2 aceton, nonaan, toluen : voor residu-analyse
- 4.3 natriumsulfaat (Na_2SO_4): poeder, watervrij. Na_2SO_4 wordt in de droogoven bewaard bij 130°C
- 4.4 diatomeeënaarde(Celite) : korrelgrootte 0,01-0,04 mm (bv. Merck Celite 545)
- 4.5 zeezand: met zuur gereinigd en gegloeid
- 4.6 Brij 35 (Polyoxyethylene(23)lauryl ether), bv. 30% oplossing

Standaardoplossingen

Opmerkingen :

- alternatief aan de onderstaande werkwijze waar standaardoplossingen worden bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal kunnen reeds bereide standaardoplossingen in de handel aangekocht worden

- met betrekking tot de houdbaarheid van de standaarden is nonaan als solvent de beste keuze, maar ook tolueen of een ander niet-vluchtig alkaan mag gebruikt worden. In geval van groot-volume injectie kan het gebruik van meer vluchtige alkanen aangewezen zijn wanneer de oplosbaarheid te laag is wordt een minimale hoeveelheid aceton toegevoegd.
- 4.7 stockoplossingen van de natieve componenten :
van elke bovenstaande component wordt een afzonderlijke stockstandaard van bv. 100 µg/g bereid in bv. hexaan. Deze standaard wordt bereid uit zuiver vast product (min 98%)
- 4.8 stockoplossingen van isotoopgemerkte interne standaarden :
van elke isotoopgemerkte interne standaard wordt een afzonderlijke stockstandaard van bv. 100 µg/g bereid in bv. hexaan. Deze standaard wordt bereid uit zuiver vast product (min 98%)

Opmerking :

- De beste resultaten bekomen indien met isotoopdilutie gewerkt wordt (elke natieve verbinding wordt gekwantificeerd t.o.v. de overeenkomstige isotoop gemerkte verbinding). De kwantificatie kan echter ook gebeuren t.o.v. een geringer aantal interne standaarden. Minstens de volgende isotoopgemerkte verbindingen dienen toegevoegd te worden :
- 5 isotoopgemerkte PAK verspreid over het volledige retentietijdsgebied, waaronder D8-naftaleen
 - 2 isotoopgemerkte chloorbenzenen : tetrachloorbenzeen en hexachloorbenzeen
 - 3 isotoopgemerkte PCB verspreid over het volledige retentietijdsgebied
 - 3 isotoopgemerkte OCP : p,p'-DDE, D8-DDT en een isomeer van HCH
- 4.9 stockoplossingen van recoverystandaard :
van elke recoverystandaard wordt een afzonderlijke stockstandaard van bv. 100 µg/g bereid in bv. hexaan. Deze standaard wordt bereid uit zuiver vast product (min 98%)
- 4.10 werkoplossing van de interne standaarden :
door menging van de individuele stockoplossingen van de isotoopgemerkte interne standaarden wordt een doeringsoplossing bereid met een concentratie van bv. 10 µg/g van elke interne standaarden
- 4.11 werkoplossing van de recoverystandaarden :
door menging van de individuele stockoplossingen van de recoverystandaarden wordt een doeringsoplossing bereid met een concentratie van bv. 10 µg/g van elke recoverystandaard
- 4.12 kalibratieoplossingen:
uitgaande van de stockoplossingen van de natieve componenten, de isotoopgemerkte interne standaarden en de recoverystandaarden worden kalibratieoplossingen bereid die de te analyseren componenten bevatten in oplopende concentraties van bv. 0.002 tot 0.5 µg/g en de interne standaarden en de recoverystandaarden in een constante concentratie van bv. 0.1 µg/g

5 MONSTERBEWARING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Waterstalen worden in de regel niet vooraf gefiltreerd! Alleen in geval van grondwaterstalen worden de stalen onmiddellijk na aankomst in het labo opgeschud. Men laat de stalen gedurende minstens 4 uur rusten zodat de deeltjes kunnen uitzakken. Aansluitend worden de stalen

voorzichtig gedecanteerd. Niet meer dan de helft van de bovenstaande waterlaag wordt gedecanteerd om zo weinig mogelijk deeltjes in bewerking te nemen.

Bodem en afvalstoffen worden voorbehandeld zoals beschreven in CMA/5/B.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIEPROCEDURE

6.1.1 BODEM, SLIB EN VAST AFVAL

De extractie gebeurt met warme extractietechnieken.

Voor stalen met gering watergehalte zoals bodemstalen wordt standaard een PLE-extractie met hexaan/aceton toegepast. Indien de PLE-extractie praktisch moeilijk uitvoerbaar is of onvoldoende monsterinname toelaat wordt gebruik gemaakt van een gewone soxhletextractie met hexaan/aceton.

Voor stalen met een watergehalte van meer dan 30% (bv. waterbodem na decantatie) is enkelvoudige PLE geen geschikte extractietechniek: het water wordt onder de PLE condities niet vastgehouden door het droogmiddel en het extractierendement is te laag. In dat geval wordt de extractie met soxhlet uitgevoerd. In geval van baggerspecie of waterbodem kan het monster ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C alvorens de PLE-extractie uit te voeren. Voor bodemstalen met een watergehalte van minder dan 40% kan ook een dubbele PLE-extractie uitgevoerd worden. Ook bij onvoldoende aantoonbaarheid omwille van een te laag droge stof gehalte (bv. slibstalen met minder dan 5% droge stof), kan het monster ingedikt worden door te drogen aan de lucht bij 40°C. Alternatief wordt een meervoudige soxhletextractie uitgevoerd.

Voor waterbodem, en bagger- en ruimingsspecie is het eveneens toegestaan om de stalen in te dikken of te drogen door middel van vriesdrogen. Worden stalen ingedikt dan dient dit vermeld te worden op het analyseverslag.

Shreddermaterialen die plastic componenten bevatten kunnen problemen geven bij warme extractie met aceton/hexaan; shreddermaterialen met plastic worden daarom steeds geëxtraheerd met hexaan alleen.

Werkwijze voor PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig
- weeg een hoeveelheid diatomeeënaarde af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- breng in de extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vul de extractiecel verder op met zeezand
- voeg met behulp van een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract bv. 0.1 µg/g zal bedragen (in geval van grootvolume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd)
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap'
- voer de extractie uit met onderstaande PLE-instellingen (ipv hexaan mag ook petroleumether, isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden)

HEAT	5 min	PRESSURE	70-100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	aceton 50 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	n-hexaan 50 %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- damp het extract (ca. 20-40 ml) in onder stikstofstroom tot ongeveer 5 ml (niet in het geval van groot-volume injectie; in dat geval wordt de aceton uit het extract weggewassen met water)
- indien het extract gezuiverd wordt over GPC dient een solventwissel uitgevoerd te worden naar dichloromethaan, en het extract wordt ingedampt tot een volume dat geschikt is voor het GPC-toestel (typisch 2 ml). Voor de GPC-zuivering wordt verwezen naar CMA/3/Z. Na GPC-zuivering wordt het extract ingedampt tot 1 à 5 ml met solventwissel naar hexaan
- indien geen GPC-zuivering wordt uitgevoerd, wordt het extract ingedampt tot 1 à 5 ml met solventwissel naar hexaan
- aan het ingedampte extract wordt m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de recovery standaard werkoplossing toegevoegd

Werkwijze voor dubbele PLE-extractie:

- weeg in een mortier een hoeveelheid (bv. 10 g) van het homogene monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig;
- weeg een hoeveelheid droogmiddel (diatomeeënaarde of natriumsulfaat) af, tot op 0,01 g nauwkeurig; vermeng met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt;
- breng in de extractiecel een cellulosefiltertje en weeg vervolgens in de extractiecel, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, een hoeveelheid van het met diatomeeënaarde vermengde monster af, tot op 0,01 g nauwkeurig (indien nodig wordt het monster verdeeld over 2 cellen); vul de extractiecel verder op met zeezand;
- voeg met behulp van een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte chloorkoolwaterstof in het eindextract bv. 0.1 µg/g zal bedragen (in geval van grootvolume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd)
- sluit de bovenkant van de extractiecel handdicht af met een 'cap';
- voer een eerste extractie uit met aceton, met onderstaande typische PLE instellingen (ipv hexaan mag ook petroleumether, isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan gebruikt worden)

HEAT	5 min	PRESSURE	70 - 100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Aceton 100 %
PURGE	150 sec	SOL # 2	- %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- voer een tweede extractie uit met aceton/hexaan, met onderstaande typische PLE instellingen;

HEAT	5 min	PRESSURE	70 - 100 bar
STATIC	5 min	TEMPERATURE	100 °C
FLUSH%	60 vol	SOL # 1	Aceton/Hexaan 50/50
PURGE	150 sec	SOL # 2	- %
CYCLES	1	SOL # 3	- %

- Voeg beide extracten samen en homogeniseer
- Was de aceton uit het extract weg met water
- leng, indien geen indampstap voorzien wordt, het hexaanextract aan tot gekend volume of bepaal het exacte gewicht

Werkwijze voor soxhletextractie:

- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen van een mengsel aceton/hexaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof
- voer, in geval van een slibmonster of soortgelijk vrij nat monster, eerst een chemische droging van het monster met natriumsulfaat uit door afwegen in een mortier van een hoeveelheid (ca. 10 g) van het homogene monster tot op 0.01 g nauwkeurig, afwegen van minstens een equivalente hoeveelheid natriumsulfaat tot op 0.01 g nauwkeurig, en vermengen met het monster in de mortier tot een droge massa bekomen wordt.
- weeg, afhankelijk van de verwachte verontreinigingsgraad van het monster, 1 - 30 g van het (desgevallend vooraf met natriumsulfaat vermengde) monster af tot op 0,01 g nauwkeurig, breng in de extractiehuls van de vooraf gereinigde soxhlet-opstelling, en dicht af met een voorgereinigde glaswolprop
- voeg met behulp van een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke isotoopgemerkte interne standaard in het eindextract bv. 0.1 µg/g zal bedragen. In geval van groot-volume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid standaard toegevoegd
- extraheer met een gekende hoeveelheid aceton gedurende ca. 3 uur
- voeg n-hexaan toe aan de rondbodempkolf (evenveel als er aceton toegevoegd werd)
- extraheer met het n-hexaan/aceton mengsel gedurende ca. 16 uur
- vervang de koeler van de soxhletopstelling door een destillatie-opstelling en damp het extract in tot ca. 20 ml; damp het extract daarna verder in onder stikstofstroom tot 1 à 5 ml (niet in het geval van groot-volume injectie; in dat geval wordt de aceton uit het extract weggewassen met water)
- indien het extract gezuiverd wordt over GPC dient een solventwissel uitgevoerd te worden naar dichloromethaan, en het extract wordt ingedampt tot een volume dat geschikt is voor het GPC-toestel (typisch 2 ml). Voor de GPC-zuivering wordt verwezen naar CMA/3/Z. Na GPC-zuivering wordt het extract ingedampt tot 1 à 5 ml met solventwissel naar hexaan
- indien geen GPC-zuivering wordt uitgevoerd, wordt het extract ingedampt tot 1 à 5 ml met solventwissel naar hexaan
- aan het ingedampte extract wordt m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de recovery standaard werkoplossing toegevoegd

Werkwijze voor shreddermaterialen (soxhletextractie met n-hexaan):

- droog het shreddermateriaal in een oven bij 40°C
- spoel vóór extractie van een monster de soxhletopstelling (inclusief de te gebruiken extractiehuls en glaswolprop) door refluxen met hexaan gedurende minstens een half uur; ledig vervolgens de opstelling en droog de extractiehuls en glaswolprop in een droogstoof
- weeg ongeveer 10g van het gedroogd monster af in de soxhlethuls
- extraheer met n-hexaan gedurende 16 uur
- neem van het soxhletextract een deel af overeenkomend met bv. 1 g staal en voeg hieraan een gekende hoeveelheid van de interne standaard werkoplossing toe, zodanig dat de concentratie van elke isotoopgemerkte interne standaard in het eindextract bv. 0.1 µg/g zal bedragen. In geval van groot-volume injectie wordt een in functie van het injectievolume aangepaste hoeveelheid interne standaard toegevoegd

- damp het extract in tot een volume dat geschikt is voor het GPC-toestel (typisch 2 ml). Voor de GPC-zuivering wordt verwezen naar CMA/3/Z. Na GPC-zuivering wordt het extract ingedampt tot 1 à 5 ml met solventwissel naar hexaan
- aan het ingedampte extract wordt m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de recovery standaard werkoplossing toegevoegd

6.1.2 WATERSTALEN

- weeg de monsterfles tot op 0,1 g nauwkeurig
- breng de volledige inhoud van de monsterfles over in een geschikte scheitrechter

Opmerking:

Deelmonsternamen (waarbij slechts een deel van de flesinhoud gebruikt wordt) is toegestaan, zowel bij vloeistof/vloeistof-extractie als bij vaste-fase extractie, op voorwaarde dat aan het waterstaal een niet-schuimend detergent (bv. 0.05% Brij35) of een watermengbaar solvent (methanol >5% of isopropanol >15%) als additief toegevoegd wordt om de componenten van de glaswand en van de eventueel aanwezige gesuspendeerde deeltjes te verwijderen. Indien Brij35 gebruikt wordt, wordt aanbevolen om een 'backflush' injectie toe te passen bij de GC-meting, om vervuiling van de chromatografische kolom te voorkomen. Belangrijk bij deelstaalnamen is dat de toegepaste werkwijze vooraf gevalideerd wordt; de terugvinding van de componenten kan immers beïnvloed worden door o.a. de contacttijd tussen staal en additief, het volume ingenomen staal, het aantal extracties, etc.

- breng ca 1 ml aceton in een penicillineflesje; voeg met behulp van een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de interne standaard-werkoplossing toe aan de aceton, zodanig dat de concentratie van elke gemerkte interne standaard in het eindextract bv. 0.1 µg/g zal bedragen; breng met behulp van een pasteurpipet de bovenstaande acetonoplossing met interne standaarden over naar de scheitrechter; spoel het penicillineflesje enkele malen na met het extractiesolvent (dichloormethaan, hexaan, petroleumether (40-60°C), isohexaan, cyclohexaan of een ander alkaan) en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter
- spoel de monsterfles na met extractiesolvent en breng de spoelvloeistof over naar de scheitrechter; de hoeveelheid extractiesolvent dient minstens 1/20 van de staalhoeveelheid te bedragen. Dient op het waterstaal ook een minerale olie bepaling te gebeuren dan wordt als extractievloeistof hexaan, cyclohexaan, isohexaan, petroleumether of een ander alkaan gebruikt
- schud het geheel krachtig gedurende ca. 3 min
- laat de organische fase af over een filter gevuld met Na₂SO₄
- herneem de spoel- en extractiestap minstens 1 keer
- damp de verzamelde extracten in onder een stikstofstroom tot een eindvolume van 1 tot 5 ml met solventwissel naar hexaan (niet in geval van LV-GC)
- aan het ingedampte extract wordt m.b.v. een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de recovery standaard werkoplossing toegevoegd
- weeg de lege monsterfles en bepaal het gewicht en hieruit het volume van de oorspronkelijke inhoud

6.2 ANALYSE

6.2.1 ANALYSETECHNIEK

Van de preparaten en van de kalibratieoplossingen wordt bv. 1 µl splitless of on-column in de gaschromatograaf geïnjecteerd. Alternatief kan groot-volume injectie met een PTV injector of een on-column injector met solvent vapour exit toegepast worden.

De chromatografische scheiding van de componenten wordt normaal uitgevoerd op een apolaire capillaire kolom met chemisch gebonden fase.

De detectie van de componenten gebeurt met een tandem tandem massaspectrometer (MS/MS). De opname van het chromatogram gebeurt in SRM modus. Typische GC-MS/MS werkvoorwaarden zijn weergegeven in bijlage 1. De moeder- en dochterionen van de typische transitie zijn weergegeven in bijlage 2. De optimale transitie zijn o.a. afhankelijk van het gebruikte toestel.

Om de meest geschikte transitie te vinden wordt meestal onderstaande werkwijze toegepast :

- opname in SCAN om geschikte moederionen te bepalen
- PRODUCT ION SCAN om geschikte dochterionen te bepalen
- optimalisatie van de COLLISION ENERGY

6.2.2 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende componenten gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij wordt elke verbinding gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde isotoop-gemerkte verbinding die bij het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd.

De kalibratie kan op verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

- aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met één kalibratie-oplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. De RRFen voor elke te bepalen component worden bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

$$RRF_i = \frac{A_i \times C_{IS}}{A_{IS} \times C_i}$$

met

RRFi	=	relatieve responsfactor van natieve component i
Ai	=	piekoppervlakte van natieve component i bij injectie van de kalibratieoplossing
Ci	=	concentratie (in ng/µl) van de natieve component i in de kalibratie oplossing
CIS	=	concentratie (in ng/µl) van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing
AIS	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratieoplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd.

- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over

het lineair gebied. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.

- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.
- aan de hand van 'bracketing'. Daarbij wordt de kalibratiereeks geïnjecteerd bij het begin en bij het einde van de meetreeks. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.

Opmerking:

- voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard bepaald wordt t.o.v. de overeenkomstige 'recovery'-standaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \times C_{RS}}{A_{RS} \times C_{is}}$$

met

RRF _{is}	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
A _{is}	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing
C _{is}	=	concentratie (in ng/μl) van de interne standaard in de kalibratieoplossing
C _{RS}	=	concentratie (in ng/μl) van de recoverystandaard in de kalibratieoplossing
A _{RS}	=	piekoppervlakte van de recoverystandaard bij injectie van de kalibratieoplossing

6.2.3 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van natieve PCB's, OCP's en chloorbenzenen in de monsters wordt bevestigd op basis van de criteria voor retentietijden en ionenratio's zoals vermeld in CMA/6/D.

In bijlage 1 zijn voorbeelden van transitie opgegeven voor de kwantificering en bevestiging van de natieve componenten en de interne standaarden.

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

Opmerking :

- 1,2,3,5-tetrachloorbenzeen en 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen coëluëren op een apolaire kolom en kunnen ook massaspectrometrisch niet onderscheiden worden. Zij worden dan ook niet individueel maar als som van beide isomeren gerapporteerd.

6.2.4 KWANTIFICATIE

Voor de monsterextracten worden de typische transitie's geregistreerd zoals hierboven beschreven voor de kalibratieoplossingen. Van de geïdentificeerde componenten worden de piekoppervlakten behorende bij de kwantificeringstransitie berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

Voor elk staal worden tegelijk de terugvindingen van de interne standaarden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de kwantificeringstransities behorend bij respectievelijk de interne standaarden en de recoverystandaard.

7 KWALITEITSPARAMETERS

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

Responslineariteit

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6.

Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de interne standaard nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

Gaschromatografische scheiding

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard. Het aantal platen N_{th} wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left(\frac{t_{R_i}}{w_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is t_{R_i} de waargenomen retentietijd voor de verbinding i en $w_{1/2}$ de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Alternatief kan men, indien voorhanden, gebruik maken van een kritisch paar waaraan een minimum scheidingspercentage kan toegekend worden.

Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

Scheiding van PCB: er blijken geen GC-kolommen beschikbaar te zijn waarmee alle kritische PCB-paren gescheiden zijn. Daarom dient ofwel het koppel PCB-28/PCB-31 gescheiden te zijn, ofwel het koppel PCB-138/PCB163.

De scheiding van de PCB kan op verschillende manieren gecontroleerd worden:

- (1) Aan de hand van de piekresolutie. De resolutie van PCB-28 en PCB-31 dient minsten 0.5 te bedragen. De resolutie wordt gedefinieerd als de verhouding van de afstand tussen de maxima van twee pieken enerzijds en hun gemiddelde piekbreedte aan de basis anderzijds.
- (2) ~~Aan de hand van de piekhoogte en de valleihogte van het paar PCB-28 en PCB-31: de verhouding tussen de hoogte van de piek met de laagste respons enerzijds en de valleihogte anderzijds dient groter te zijn dan 0.3. Aan de hand van de piekhoogte en de valleihogte : de verhouding tussen de valleihogte enerzijds en de hoogte van de piek met de laagste respons dient kleiner te zijn dan 0,9. Aan de hand van de piekhoogte en de valleihogte : de verhouding tussen de valleihogte enerzijds en de hoogte van de piek met de laagste respons dient kleiner te zijn dan 0,7.~~
- (3) Alternatief kan gebruik gemaakt worden van de verhouding tussen enerzijds (piekhoogte laagste piek – valleihogte) en anderzijds de piekhoogte van de laagste piek, deze verhouding dient groter te zijn dan 0,5.

8 RAPPORTERING

~~Voor PAK, OCP en chloorbenzenen: vermeld in het analyseverslag het gehalte van de gedetecteerde verbindingen in mg/kg ds voor bodem, slib en vaste afval monsters en in µg/l voor watermonsters.~~

~~Voor PCB: vermeld in het analyseverslag het totaal PCB-gehalte in mg/kg ds (voor bodem, slib en vast afval monsters) of in µg/l (watermonsters). Het totaal PCB-gehalte wordt gedefinieerd als de som van de gehalten van de 7 merker PCB (PCB-28, 52, 101, 118, 138, 153, 180). De gehalten van de individuele PCB-congeneren kunnen indicatief op het verslag vermeld worden.~~

Voor stalen geanalyseerd onder erkenning wordt voor de rapportering (eenheden en maximale rapportagegrenzen) verwezen naar CMA/6/A.

BIJLAGE 1 : TYPISCHE GC-MS/MS INSTELLINGEN**Gaschromatograaf**

GC-kolom	DB-XLB (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm)
Draaggas	He
Kolomdebiet	1 ml/min (constante flow)
Injectievolume	1 µl splitless
Splitless tijd	2 min
PTV-mode	Constante temperatuur
Injector temperatuur	300 °C
GC-ovenprogramma	75 °C (2 min) aan 15°C/min naar 205 °C (0 min) aan 5 °C/min naar 325 °C (2 min)

MS/MS detector

Mode	tSRM
Cycle tijd	0.15 s
Collision gas pressure	1.3 mTorr
Emissiestroom	50 µA
Interface temperatuur	310 °C
Bron temperatuur	230 °C

BIJLAGE 2 : TYPISCHE GC-MS/MS TRANSITIES

Component	Kwantificeringstransitie		Confirmatietransitie	
	Moederion (m/z)	Dochterion (m/z)	Moederion (m/z)	Dochterion (m/z)
naftaleen	128	102	128	127
acenaftyleen	152	126	152	151
acenaften	153	152	154	152
fluoreen	165	163	166	165
fenanthreen	178	152	178	176
anthraceen	178	152	178	176
fluorantheen	202	200	202	201
pyreen	202	200	202	201
benzo(a)anthraceen	228	202	228	226
chryseen	228	202	228	226
benzo(b)fluorantheen	250	248	252	250
benzo(k)fluorantheen	250	248	252	250
benzo(a)pyreen	250	248	252	250
indeno(1,2,3,c,d)pyreen	276	272	276	274
dibenzo(a,h)anthraceen	278	274	278	276
benzo(g,h,i)peryleen	276	272	276	274
D8-naftaleen	136	108	136	134
D8-acenaftyleen	160	108	160	132
D10-acenaften	164	160	164	162
D10-fluoreen	176	174		
D10-fenanthreen	188	160	188	184
D10-anthraceen	188	160	188	184
D10-fluorantheen	212	208	212	210
D10-pyreen	212	208	212	210
D12-benzo(a)anthraceen	240	212	240	236
D12-chryseen	240	236	240	238
D12-benzo(b)fluorantheen	264	260	-	-
D12-benzo(k)fluorantheen	264	260	-	-
D 12-benzo(a)pyreen	264	236	264	260
D12-indeno(1,2,3,c,d)pyreen	288	284	-	-
D14-dibenzo(a,h)anthraceen	292	288	-	-
D12-benzo(g,h,i)peryleen	288	286	-	-

Component	Kwantificeringstransitie		Confirmatietransitie	
	Moederion (m/z)	Dochterion (m/z)	Moederion (m/z)	Dochterion (m/z)
PCB-28	256	186	258	186
PCB-52	290	220	292	222
PCB-101	324	254	326	256
PCB-118	324	254	326	256
PCB-153	358	288	360	290
PCB-138	358	288	360	290
PCB-180	394	324	396	326
13C-PCB-28	268	198	270	198
13C-PCB-52	302	232	304	234
13C-PCB-101	336	266	338	268
13C-PCB-118	336	266	338	268
13C-PCB-153	372	302	374	302
13C-PCB-138	372	302	374	302
13C-PCB-180	406	336	408	338
1,3,5-trichloorbenzeen	180	145	182	147
1,2,4-trichloorbenzeen	180	145	182	147
1,2,3-trichloorbenzeen	180	145	182	147
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	214	108	216	108
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen	214	108	216	108
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	214	108	216	108
pentachloorbenzeen	248	213	250	213
hexachloorbenzeen	284	249	286	249
D3-1,3,5-trichloorbenzeen	183	148	185	150
13C6-tetrachloorbenzeen	222	114	224	114
13C6-hexachloorbenzeen	290	255	292	255

Component	Kwantificeringstransitie		Confirmatietransitie	
	Moederion (m/z)	Dochterion (m/z)	Moederion (m/z)	Dochterion (m/z)
alfa -HCH	181	145	183	147
beta-HCH	181	145	183	147
gamma-HCH	181	145	183	147
aldrin	263	193	265	193
dieldrin	263	193	265	193
alfa-endosulfan	241	206	243	208
beta-endosulfan	241	206	243	208
endosulfansulfaat	272	237	274	239
trans-chloordaan	373	266	375	266
cis-chloordaan	373	266	375	266
o,p'-DDE	246	176	248	176
p,p'-DDE	246	176	248	176
o,p'-DDD	235	165	237	165
p,p'-DDD	235	165	237	165
o,p'-DDT	235	165	237	165
p,p'-DDT	235	165	237	165
13C6-HCH	187	151	189	153
13C12-p,p'-DDE	258	188	260	188
D8-p,p'-DDT	243	173	245	173

Organische screening met GC/MS

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	APPARATUUR EN MATERIAAL	3
4	REAGENTIA EN STANDAARDEN	4
5	MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING	5
6	ANALYSEPROCEDURE	5
6.1	<i>Extractie</i>	5
6.1.1	bodem, slib en vaste afval	5
6.1.2	vloeistoffen	5
6.2	<i>GC-MS analyse</i>	9
6.2.1	GC-MS instellingen	9
6.2.2	tuning van de massaspectrometer	11
6.2.3	data acquisitie	11
6.2.4	data analyse	11
6.2.5	interpretatie van de chromatogrammen en rapportering	11
7	KWALITEITSCONTROLE	12
7.1	<i>Solvent/procedureblanco</i>	12
7.2	<i>Testen van de kolomkwaliteit</i>	13
7.3	<i>Controle van de kwaliteit van het geregistreerde spectrum</i>	13
7.4	<i>Controle van de identificatieprocedure</i>	14
8	ANALYSEGANG	14
9	VEILIGHEID	14

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure **vervangt procedure CMA/3/U van december 2011** en beschrijft de werkwijze die gevolgd wordt bij de identificatie en semi-kwantitatieve bepaling van de aanwezige organische verbindingen in water, bodem, sediment, slib, vaste afvalstoffen, olie en solventmengsels. Alleen die verbindingen die voldoende thermische stabiliteit bezitten en in een gaschromatograaf te vervluchtigen zijn bij een temperatuur kleiner dan 300°C zijn identificeerbaar. In de regel zijn het apolaire of semipolaire verbindingen met een beperkt moleculair gewicht (< 500). De gebruikte techniek laat de bepaling van de identiteit van de organische verbindingen toe vanaf een concentratieniveau van 0,1 tot 1 mg/kg voor bodemonsters, 0,01 tot 0,1 mg/l voor watermonsters en 10 tot 100 mg/kg voor oliemonsters.

2 PRINCIPE

Watermonsters worden aan een gepaste extractietechniek onderworpen; de organische verbindingen worden verzameld in een organisch solvent door vloeistof-vloeistofextractie. Vaste monsters worden geëxtraheerd met aceton in een ultrasoonbad. Organische vloeistoffen worden verdund met dichloormethaan. Bestaat het vermoeden van de aanwezigheid van vluchtige verbindingen, dan wordt voorafgaandelijk de dampfase (headspace) van het monster geanalyseerd.

Het bekomen extract en eventueel de opgetrokken dampfase wordt ingespoten in een gaschromatograaf, uitgerust met een massaspectrometrische detector. De opname gebeurt in full scan electron impact modus. De identificatie gebeurt met gebruikmaking van de op het datastation aanwezige bibliotheken van organische verbindingen.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 gaschromatograaf met split/splitless, on-column of PTV injector, uitgerust met een quadrupool massaspectrometrische detector en bij voorkeur een injectie-automaat
- 3.2 headspace automaat
- 3.3 - analytische kolom:
 - voor vluchtige verbindingen: capillaire kolom met apolaire of semipolaire, chemisch gebonden fase met een lengte van 30 tot 60 m, een interne diameter van 0,15 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,25 tot 3 µm
 - voor matig vluchtige verbindingen: capillaire kolom met apolaire stationaire fase en lage bleeding karakteristieken, met minimale lengte van 50 m en maximale diameter van 0,25 mm, bijvoorbeeld DB-5MS of gelijkwaardig, 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm; er wordt gebruik gemaakt van een lange kolom om voldoende scheidend vermogen te hebben
- 3.4 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.5 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.6 ultrasoonbad
- 3.7 droogoven
- 3.8 gasdichte injectiespuit van 10 µl
- 3.9 glazen monsternameflesje van 50 ml met crimp cap en rubberen septum met PTFE coating

- 3.10 glazen monsternameflesje van 10 ml met crimp cap en rubberen septum met PTFE coating (headspace vial)
 - 3.11 maatkolf van 100 ml
 - 3.12 glazen wegwerppipetten
 - 3.13 scheitrechter van 1000 ml
- Optioneel:
- 3.14 SPE patronen met polystyreen-divinylbenzeenadsorbens, bijvoorbeeld 6 ml patronen met 500 mg adsorbens vacuümafzuigeenheid voor SPE-extractie.

4 REAGENTIA EN STANDAARDEN

- 4.1 aceton: residu-analyse kwaliteit
- 4.2 dichloormethaan: residu-analyse kwaliteit
- 4.3 natriumsulfaat (Na_2SO_4): granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.4 methanol
- 4.5 waterstofchloride (HCl), geconcentreerd, p.a.
- 4.6 NaOH p.a.: maak een 6N oplossing door 24 g op te lossen in een weinig water en nadien aan te lengen met water in een maatkolf tot 100 ml
- 4.7 ultrapuur water: 18 Mohm.cm kwaliteit
- 4.8 4,4'-dibroombifenyyl: interne standaard; maak oplossingen van 4,4'-dibroombifenyyl in dichloormethaan in een concentratie van 50 mg/l en 0,75 mg/l, en in aceton in een concentratie van 50 mg/l

Opmerking: in de plaats van 4,4'-dibroombifenyyl kan een andere apolaire, matig vluchtige en stabiele verbinding als inwendige standaard gekozen worden

- 4.9 4-bromofluorobenzeen (BFB), voor de controle van de massaspectrometer: maak vanuit een aangekochte moederoplossing een werkoplossing van 50 mg/l BFB in dichloormethaan
- 4.10 toluleen-d8: interne standaard voor HS-GC-MS analyse: maak een oplossing van toluleen-d8 in methanol in een concentratie van 50 mg/l
- 4.11 Grob testmengsel; dit mengsel bevat volgende verbindingen in concentraties van ongeveer 400 mg/l in dichloormethaan:
 - methyldecanoat
 - methylundecanoat
 - methyldodecanoat
 - n-decaan
 - n-undecaan
 - 1-octanol
 - nonanal
 - 2,3-butaandiol
 - 2,6-dimethylaniline
 - 2,6-dimethylfenol
 - dicyclohexylamine
 - 2-ethylhexaanzuur

Belangrijke opmerking: aceton bevat als gevolg van aldolcondensatie 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanon (diacetonalkohol); deze verbinding zal in het GC-MS chromatogram waargenomen worden.

5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

6.1.1 BODEM, SLIB EN VASTE AFVAL

6.1.1.1 SONICATIE-EXTRACTIE

Vaste monsters worden door omroeren of schudden gehomogeniseerd. Slibmonsters worden vermengd met Na_2SO_4 tot een droge massa verkregen wordt (registreer de gewichtsverhouding slibmonster/ Na_2SO_4). Nadien wordt een deelmonster van ongeveer 10 g genomen, overgebracht naar een glazen recipiënt en gewogen tot op 0,01 g nauwkeurig. Hieraan wordt 10 g aceton, die 4,4'-dibroombifenyl in een concentratie van 50 mg/l als interne standaard bevat, toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 1 uur gesoniceerd met behulp van een ultrasoonbad. Daarna laat men de vaste fase bezinken en wordt met behulp van een glazen wegwerppipet de bovenstaande vloeistof overgebracht naar een vial voor GC-MS analyse. Hiervan wordt 1 μl geïnjecteerd in de gaschromatograaf.

Opmerking: in functie van de pH van het vaste materiaal kan voor verbindingen waarvan het extractierendement pH afhankelijk is (bijvoorbeeld fenolen, zuren, amines, ...) de terugvinding niet kwantitatief zijn.

6.1.1.2 DAMPFASEBEMONSTERING

Wordt op aanwijzen van de monsternemer of van diegene die de deelmonsters neemt de aanwezigheid van vluchtige verbindingen vermoed, dan wordt vooraf de dampfase van het monster geanalyseerd. Hiertoe wordt een hoeveelheid monster van ongeveer 10 g genomen waaraan een gelijke hoeveelheid methanol wordt toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10 min gesoniceerd. Men laat de vaste fase bezinken en brengt daarna 0,5 g methanolextract over naar een headspace monsternameflesje van 10 ml die 5 ml water bevat. Hieraan wordt 25 μl van de interne standaardoplossing van toluen-d8 toegevoegd (1,25 μg). Het flesje wordt afgesloten met een septum met PTFE coating en een crimp cap en in de headspace-monsterwisselaar geplaatst en gedurende 10 min opgewarmd bij 70°C. Daarna wordt de dampfase van het staal opgetrokken en in de gaschromatograaf geïnjecteerd.

6.1.2 VLOEISTOFFEN

Onder vloeistoffen worden de volgende monsters verstaan:

- waterstalen (drink-, oppervlakte-, grond- en afvalwater);
- waterige emulsies zoals latex, olie-emulsies, ...;
- organische vloeistoffen zoals oplosmiddelen en oliën;
- meergefasige monsters.

Vooraleer tot de analyse over te gaan wordt steeds het waterig of organisch zijn van het staal of de staalfracties nagegaan. Dit gebeurt door voor kleine deelmonsters de mengbaarheid met water en dichloormethaan na te gaan:

- stalen die mengen met water maar niet met dichloormethaan zijn waterig;

- stalen die mengen met water en dichloormethaan bestaan uit polaire wateroplosbare oplosmiddelen zoals methanol, ethanol, glycol, glycolethers, aceton, methylethylketon, tetrahydrofuraan, acetonitrile, azijnzuur, ...;
- stalen die niet mengen met water maar wel met dichloormethaan bestaan uit apolaire verbindingen zoals koolwaterstoffen en gechloreerde koolwaterstoffen.

Afhankelijk van de aard van het monster en de specifieke wensen van de analyse-aanvrager worden de stalen onderworpen aan dampfasebemonstering, extractie en/of verdunning. De te volgen werkwijze is hieronder schematisch weergegeven (HS=headspace, (L)LE=(vloeistof)vloeistofextractie).

Schema voor de behandeling van vloeistoffen

- I Mengbaarheid nagaan met dichloormethaan en H₂O, en aard vloeibaar staal definiëren (water, emulsie, organische vloeistof, meerfasig)
- II water → HS
→ LLE
- Emulsie → HS
→ LLE
eventueel bij afzondering organische fractie: verdunnen of extraheren met dichloormethaan
- organische vloeistof → HS
→ dichloormethaan verdunning (of eventueel aceton-verdunning)
- meerfasige stalen : fasen scheiden
vaste fase → LE (niet bij vast/organisch tenzij expliciete vraag)
waterfase → HS (niet bij water/organisch tenzij expliciete vraag)
→ LLE (niet bij water/organisch tenzij expliciete vraag)
organische fase → HS
→ dichloormethaan verdunning

6.1.2.1 WATERSTALEN

De extractie van waterstalen gebeurt met vloeistof-vloeistofextractie, alternatief kan een vaste fase extractie op een styreendivinybenzeen adsorbens uitgevoerd worden, met name wanneer verontreiniging met polaire organische verbindingen verwacht wordt (fenolen, vetzuren, ...). Om alle aanwezige organische verbindingen zo goed mogelijk te extraheren, wordt de extractie uitgevoerd bij zowel zure als basische pH. Bestaat het vermoeden van verontreiniging met vluchtige verbindingen (geur, aanwijzing klant, ...) dan wordt voorafgaandelijk een headspace analyse uitgevoerd.

6.1.2.1.1 dampfasebemonstering

5 ml van het waterstaal wordt in een glazen monsternameflesje van 10 ml (headspace vial) gebracht. Hieraan wordt 25 µl van de interne standaardoplossing van tolueen-d8 toegevoegd (1,25 µg). Het flesje wordt afgesloten met een septum met PTFE coating en een crimp cap. Het geheel wordt in de headspace-monsterwisselaar geplaatst en gedurende 10 min opgewarmd bij 70°C. Daarna wordt de dampfase van het staal opgetrokken en in de gaschromatograaf geïnjecteerd.

6.1.2.1.2 vloeistof-vloeistofextractie

De extractie wordt uitgevoerd met dichloormethaan die een gekende hoeveelheid 4,4'-dibroombifenyyl (ongeveer 0,75 mg/l) als interne standaard bevat.

Voeg aan ~~500-ml~~ het waterstaal, ~~of~~ indien mogelijk aan de volledige inhoud van de monsterfles, 6 N NaOH toe tot de pH van het waterstaal groter is dan 11. Breng het waterstaal over naar een geschikte scheitrechter en voeg hieraan 30 ml dichloormethaan toe (indien van toepassing, spoel hiermee voorafgaandelijk de monsterfles). Schud het geheel krachtig gedurende 5 min. Laat de fasen ontmengen en zonder vervolgens de dichloormethaanfase af. Indien als gevolg van emulsievorming onvoldoende scheiding optreedt, kan de scheiding bevorderd worden door toevoegen van zout, door centrifugeren of door invriezen.

Zuur de waterfase aan tot pH 2 door toevoegen van HCl. Voeg opnieuw 30 ml dichloormethaan toe en schud het geheel krachtig gedurende 5 min. Laat de fasen ontmengen en zonder vervolgens de dichloormethaanfase af.

Droog de gecombineerde dichloormethaanfractie door deze te laten percoleren doorheen ongeveer 3 g Na₂SO₄ in een trechter met een zwartband-papierfilter.

Damp het extract vervolgens onder een zachte stikstofstroom in tot een eindvolume van 1 ml. Tijdens deze indampstap gaan de meest vluchtige verbindingen verloren, wat voorafgaandelijke headspace analyse noodzakelijk maakt in geval dat verontreiniging met vluchtige verbindingen verwacht wordt. De concentratie van 4,4'-dibroombifenyyl in het eindextract bedraagt ongeveer 45 mg/l.

Opmerking: in sommige gevallen kan geopteerd worden voor een alternatieve preconcentrerings met behulp van vaste fase extractie; vaste fase extractie kan bijvoorbeeld in geval van polaire contaminanten leiden tot betere extractierendementen.

6.1.2.1.3 vaste fase extractie

Voeg aan ~~500-ml~~ het waterstaal, ~~of~~ indien mogelijk aan de volledige inhoud van de monsterfles, 6 N NaOH toe tot de pH van het waterstaal groter is dan 11.

Gebruik voor de extractie 500 mg adsorbens. Was het adsorbens door 10 ml aceton toe te voegen en het gedurende minstens 3 min hiermee in contact te laten vooraleer vacuüm te zuigen. Droog het adsorbens door gedurende 1 min vacuüm te zuigen. Herhaal de bovenstaande procedure.

Breng 10 ml methanol op het adsorbens en laat 3 min intrekken. Zuig vacuüm tot het solventniveau 1 mm boven het adsorbens staat. Voeg 25 ml ultrapuur water toe en trek vacuüm. Onderbreek het vacuüm wanneer het waterniveau 1 mm boven het adsorbens staat (laat het adsorbens niet droogkomen). Breng het staal op het adsorbens en trek vacuüm; vang het filtraat op.

Droog nadat het volledige staal gefiltreerd werd het adsorbens door gedurende 10 min lucht doorheen het adsorbens te zuigen. Breng 10 ml desorptievloeistof (aceton of alternatief THF), die 1 mg/l 4,4'-dibroombifenyyl bevat en waarmee indien van toepassing de leeggemaakte monsterfles gespoeld werd, op het adsorbens en laat gedurende 3 min inwerken. Zuig vacuüm en vang het eluaat op. Herhaal de desorptiestap met nog tweemaal 5 ml vloeistof.

Voeg aan het filtraat van het watermonster HCl toe tot de pH 2 bedraagt. Herhaal hiermee, zoals hierboven beschreven staat, de volledige vaste fase extractie met hergebruik van het adsorbens, en vanaf de conditioneringsstap met methanol.

Droog het gecombineerde extract door dit te laten percoleren doorheen ongeveer 3 g Na₂SO₄ en damp het vervolgens in tot een eindvolume van 1 ml. De concentratie van 4,4'-dibroombifenyyl in het eindextract bedraagt ongeveer 40 mg/l.

6.1.2.2 WATERIGE EMULSIES

Waterige emulsies worden, in eerste instantie zonder wijziging van de pH van het staal, onderworpen aan een vloeistof-vloeistofextractie met dichloormethaan en aan een dampfase-analyse. De dampfase-analyse wordt evenwel niet uitgevoerd indien de vraag van de klant zich

richt op de niet-vluchtige fractie van het monster zoals bijvoorbeeld de identificatie van minerale olie.

6.1.2.2.1 dampfase-analyse

5 ml van het waterstaal wordt in een glazen monsternameflesje van 10 ml (headspace vial) gebracht. Hieraan wordt 25 µl van de interne standaardoplossing van toluene-d8 toegevoegd (1,25 µg). Het flesje wordt afgesloten met een septum met PTFE coating en een crimp cap. Het geheel wordt in de headspace-monsterwisselaar geplaatst en gedurende 10 min opgewarmd bij 70°C. Daarna wordt de dampfase van het staal opgetrokken en in de gaschromatograaf geïnjecteerd.

6.1.2.2.2 extractie

Breng ~~500 ml~~ het staal, ~~of~~ indien mogelijk de volledige inhoud van de monsterfles, over in een scheitrechter en voeg hieraan 30 ml dichloormethaan toe die een gekende hoeveelheid (ongeveer 0,75 mg/l) 4,4'-dibroombifenylnyl als interne standaard bevat (indien van toepassing, spoel hiermee voorafgaandelijk de monsterfles). Schud het geheel krachtig gedurende 5 min. Laat de fasen ontmengen en zonder vervolgens de dichloormethaanfase af. Indien als gevolg van de aanwezigheid van emulsifiërende agentia onvoldoende scheiding optreedt, dan kan de scheiding bevorderd worden door toevoegen van zout, door centrifugeren, door invriezen of door aanzuren. Opmerking: In sommige gevallen zal men eerst de emulsie proberen te breken (voeg hiertoe enkele druppels geconcentreerd HCl aan 500 ml staal toe), de organische en waterfase scheiden en de organische fase opnemen in of extraheren met 30 ml dichloormethaan die een gekende hoeveelheid 4,4'-dibroombifenylnyl bevat (50 mg/l).

Droog de dichloormethaanfractie door deze te laten percoleren doorheen ongeveer 3 g Na₂SO₄ in een trechter met een zwartband papierfilter.

Injecteer in de gaschromatograaf (zie hieronder). Indien onvoldoende signaal wordt bekomen, damp het geheel in onder een zachte stikstofstroom tot een eindvolume van 1 ml. Tijdens deze indampstap gaan de meest vluchtige verbindingen verloren, wat de voorafgaandelijke headspace analyse noodzakelijk maakt.

6.1.2.3 ORGANISCHE VLOEISTOFFEN

In geval van organische vloeistoffen wordt de vluchtige fractie bepaald door dampfase-analyse van het staal en wordt de minder vluchtige fractie bepaald door analyse van een verdunning van het monster in dichloormethaan. Indien de vraag van de klant zich specifiek richt naar de bepaling van de minder vluchtige fractie (bijvoorbeeld identificatie olie, nagaan aanwezigheid weekmakers, ...) wordt geen dampfase-analyse uitgevoerd.

6.1.2.3.1 dampfase-analyse

Een druppel van het staal wordt in een glazen monsternameflesje van 10 ml (headspace vial) gebracht. Hieraan wordt 25 µl van de interne standaardoplossing van toluene-d8 toegevoegd (1,25 µg). Het flesje wordt afgesloten met een septum met PTFE coating en een crimp cap. Het geheel wordt in de headspace-monsterwisselaar geplaatst en gedurende 10 min opgewarmd bij 50°C. Daarna wordt de dampfase van het staal opgetrokken en in de gaschromatograaf geïnjecteerd.

Opmerking: alternatief aan de dampfase-analyse kan een rechtstreekse injectie in split modus van een minimale hoeveelheid van de onverdunde vloeistof overwogen worden.

6.1.2.3.2 verdunning

0,05 g van het staal wordt in een maatkolf verdund met 50 ml dichloormethaan, die 4,4'-dibroombifenylnyl als interne standaard bevat in een concentratie van 50 mg/l. Na schudden wordt 1 µl van de vloeistof in de gaschromatograaf geïnjecteerd (zie hieronder).

6.1.2.4 MEERFASIGE STALEN

Meerfasige stalen kunnen zowel een waterfase, als een organische fase als een vaste fase bevatten. De vaste fase wordt afgescheiden door decanteren of filtreren. De vloeibare fasen worden van mekaar gescheiden in een scheitrechter. In de regel zal het om een waterige en een organische fase gaan, waarbij door de mengbaarheid met water en dichloormethaan na te gaan uitgemakt dient te worden welke fase waterig en welke organisch is. In weinige gevallen betreft het 2 niet-mengbare organische fasen, zoals bijvoorbeeld methanol of ethanol en alifatische koolwaterstoffen.

6.1.2.4.1 vaste fractie

Bestaat het staal uit een vaste fractie en een waterige fractie dan wordt de vaste fractie na afzonderen en vermengen met Na₂SO₄ onderworpen aan een vloeistofextractie met aceton zoals hierboven beschreven voor vaste monsters (zie 6.1.1).

Bestaat het staal uit een vaste fractie en een organische vloeistof, dan wordt de vaste fase niet geanalyseerd tenzij hierom expliciet gevraagd werd.

6.1.2.4.2 waterige fractie

Bestaat het staal uit een vaste fractie en een waterige fractie dan wordt de waterige fractie aan een dampfase-analyse onderworpen met het oog op de bepaling van de verontreiniging met vluchtige verbindingen en wordt het waterstaal geëxtraheerd met dichloormethaan of met vaste fase zoals hierboven beschreven voor waterstalen (zie 6.1.2.1).

Bestaat het staal uit een waterige fase en een organische fase dan wordt de waterige fase niet geanalyseerd, tenzij hierom expliciet gevraagd werd.

6.1.2.4.3 organische fractie

Op de organische fractie wordt, zoals hierboven beschreven onder 6.1.2.3 voor organische vloeistoffen, een dampfase-analyse uitgevoerd met het oog op de bepaling van de vluchtige verbindingen en wordt een 0,05% verdunning in dichloormethaan geanalyseerd voor de bepaling van de minder vluchtige fractie.

6.2 GC-MS ANALYSE

6.2.1 GC-MS INSTELLINGEN

Hieronder zijn typische instellingen voor de gaschromatograaf en de massaspectrometer weergegeven.

Kolom: DB-5MS of equivalent, 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm (1)

GC-instellingen

Draaggas en modus: Helium, constant flow 0,7-1 ml/min

Interfacetemperatuur: 280°C

Split vent: 60 ml/min

MS-instellingen

Brontemperatuur: 230°C

Electronenenergie : 70 eV

Scan range : 35-500 m/z (2)

Scan snelheid : 1,63 scans/sec

Solvent delay : 6 min (vloeistofinjectie), 0 min (headspace)

Quadrupooltemperatuur: 150°C

Injectie

Vloeistofinjectie

Modus : Splitless (purge on na 1 min)

Injectietemperatuur : 300°C

Injectievolume: 1 µl vloeistof

Headspace (loopinjectie)

Oventemperatuur : 80°C (vast), 70°C (water), 50°C (organische vloeistoffen)

Looptemperatuur : oventemp. + 10°C

Transfer line temp. : oventemp. + 20°C

Vial pressurization : 100 kPa

Vial equilibr. time: 10 min

Pressurization time : 0,13 min

Loop fill time : 0,15 min

Loop equilibr. time : 0,02 min

Injection time: 1,0 min

Loop volume : 1 ml

Temperatuursprogrammatie

Opmerking: de temperatuursprogrammatie dient van die aard te zijn dat C40 nog gedetecteerd kan worden

solvent: aceton (of THF)

50°C: isotherm gedurende 1 min

50°C → 300°C: 10°C / min

300°C: isotherm gedurende 19 min

totale duur: 45 min

solvent: dichloormethaan

40°C: isotherm gedurende 1 min

40°C → 300°C: 10°C / min

300°C : isotherm gedurende 18 min

totale duur: 45 min

headspace:

35°C → 250°C : 10°C/min

totale duur: 21,5 min

Opmerkingen:

(1) voor de bepaling van de matig vluchtige verbindingen wordt gebruik gemaakt van een apolaire kolom van minstens 50 m: de scheiding dient te gebeuren op basis van kookpunt en de kolom dient voldoende lang te zijn, met een maximale interne diameter van 0,25 µm, om piekoverlapping (en dus het bekomen van onzuivere spectra) te beperken; voor de bepaling van de vluchtige verontreiniging kan indien gewenst gebruik gemaakt worden van een andere kolom met semipolaire fase, dikkere film of grotere diameter

(2) er wordt gestart vanaf m/z 35 om een zo hoog mogelijke signaal-ruis verhouding te bekomen (onderdrukking van het signaal afkomstig van stikstofmoleculen). Dit maakt echter dat methanol, formaldehyde en andere vluchtige verbindingen mogelijk niet detecteerbaar zijn. Wordt de aanwezigheid hiervan vermoed dan wordt een headspace analyse startend vanaf m/z 29 uitgevoerd.

6.2.2 TUNING VAN DE MASSASPECTROMETER

Voorafgaandelijk aan de analyses wordt de massaspectrometer, door geschikte keuzen van spanningen voor de verschillende lenzen van het systeem, ingesteld naar de onderstaande relatieve respons voor enkele typische massa's van PFTBA (perfluorotributylamine) :

m/z:	69	relatieve intensiteit :	100 %
	219		±45 %
	502		±2,5 %

Stel de piekbreedte in op 0,5 amu.

De tuning kan manueel of automatisch verlopen. De tuning wordt dagelijks uitgevoerd.

6.2.3 DATA ACQUISITIE

Voor de werkwijze wordt verwezen naar de handleiding van het gebruikte apparaat.

6.2.4 DATA ANALYSE

Van elke geregistreeerde piek in het chromatogram met signaal/ruis verhouding >20 wordt aan de top van de piek het massaspectrum opgevraagd. Hiervan kan, indien het wenselijk is om een zuiverder spectrum te bekomen, het massaspectrum genomen aan de voet van de piek afgetrokken worden. Gebruik makend van het in de software aanwezige algoritme wordt het bekomen massaspectrum vergeleken met de massaspectra aanwezig in de bibliotheken van het datastation (forward search) of omgekeerd wordt nagegaan in welke mate spectra aanwezig in de bibliotheken deel uitmaken van het geregistreeerde spectrum (reversed research). Indien beide zoekmogelijkheden aanwezig zijn in de software van het toestel dan wordt aan reversed search de voorkeur gegeven. In volgorde van de mate van overeenkomst tussen geregistreeerd spectrum en in de bibliotheek aangetroffen spectrum wordt door het datastation een opsomming gegeven van mogelijke kandidaat verbindingen samen met een waarde die de mate van overeenkomst weergeeft (match factor). Het hele proces van data-analyse kan manueel gebeuren (de operator gaat piek voor piek de identiteit van de verbinding na) of automatisch met behulp van een in de software aanwezige macro.

6.2.5 INTERPRETATIE VAN DE CHROMATOGRAMMEN EN RAPPORTERING

Een identificatie wordt als correct aanvaard indien de opgegeven *match* of *quality* factor groter is dan 80 %. Worden verschillende verbindingen voorgesteld met voldoende hoge en vergelijkbare match factoren dan wordt die verbinding gekozen die afhankelijk van de herkomst van het genomen monster als meest relevant wordt beschouwd of die overeenkomt met de verwachte verontreiniging. Dikwijls helpt de aanwezigheid van soortgelijke verbindingen in de opgegeven lijst van kandidaatverbindingen, alsook de identiteit van andere in het chromatogram voorkomende verbindingen, de keuze bepalen. Vergelijk in elk geval het geregistreeerde spectrum met de beste keuzes uit de bibliotheek. Het kan gebeuren dat de eerste keuze niet de beste is, omdat een specifieke m/z aanwezig voor het monster niet teruggevonden wordt in het spectrum van de eerste keuze maar wel in de daaropvolgende spectra. Zijn voor éénzelfde verbinding verschillende plaatsisomeren mogelijk dan wordt in het verslag het isomeer niet vermeld behalve indien de match factoren gevoelig verschillen (> 10 %) of indien op basis van de retentietijd hierover uitsluitsel gegeven kan worden. Hetzelfde geldt voor verbindingen die tot een welbepaalde klasse behoren en weinig verschillende massaspectra geven zoals bijvoorbeeld alkanen, (gealkyleerde) polyaromaten, alkylfthalaten, alkylbenzenen, enzovoort. In het verslag wordt bij identificatie van

dergelijke verbindingen alleen de klassenaam vermeld tenzij op basis van het spectrum of op basis van de retentietijd uitsluitend over de ware identiteit kan gegeven worden. Vermeld eventueel het koolstofgetal. Benoem wel de 16 EPA polyaromaten.

Probeer zoveel mogelijk triviale namen te gebruiken (eventueel vergezeld van de IUPAC benaming) en vermeld het CAS nummer. Tracht ook de verbinding te duiden (bijvoorbeeld desethylatrazine, atrazine metaboliet).

Voor een match factor gelegen tussen 70 en 80 % dienen het geregistreerde spectrum en het spectrum van de voorgestelde verbinding nader bekeken te worden. De voorgestelde verbinding wordt aanvaard indien ze voor het genomen monster als relevant wordt beschouwd en indien voor alle meest karakteristieke ionen een overeenkomst bestaat.

Is de hoogste match factor bekomen voor een welbepaalde piek gelegen tussen 50 en 70 %, dan mag in het verslag de verbinding alleen weergegeven worden voorafgegaan van de vermelding *vermoedelijk aanwezig*, tenzij de verbinding deel uitmaakt van de verwachte verontreiniging.

Van identificaties met match factoren kleiner dan 50 %, wordt normaal geen melding gemaakt in het verslag.

Aan elk van de geïdentificeerde verbindingen kan een geschatte concentratie toegekend worden. De concentratie wordt bepaald uit de verhouding van de piekoppervlakte van de verbinding en deze van 4,4'-dibroombifenyyl (tolueen-d8 in geval van dampfase-analyse), voor zover geen andere verbindingen co-elueren met 4,4'-dibroombifenyyl (respectievelijk tolueen-d8). Is dit laatste wel het geval dan wordt de piekoppervlakte van 4,4'-dibroombifenyyl (respectievelijk tolueen-d8) genomen zoals deze geregistreerd werd voor de solventblanco (zie hieronder).

Vermeld in het verslag de berekende gehalten vergezeld van de clause : "Indicatief resultaat, niet geschikt voor toetsing aan normen".

Vermeld in het verslag het aantal niet-geïdentificeerde pieken alsook de relatieve bijdrage hiervan tot het totaal.

Indien de analysevraag vergezeld gaat van een specifieke probleemstelling (bijvoorbeeld patroonherkenning olie, ...) mag van bovenstaande vuistregels met betrekking tot rapportering worden afgeweken, en een probleemgericht antwoord geformuleerd worden.

7 KWALITEITSCONTROLE

7.1 SOLVENT/PROCEDUREBLANCO

Voor elke analysereeks wordt, in geval van vaste monsters en oliemonsters, 1 µl van het solvent rechtstreeks in de gaschromatograaf geïnjecteerd.

Voor watermonsters wordt éézelfde hoeveelheid solvent, zoals gebruikt wordt voor de extractie en dat 4,4'-dibroombifenyyl bevat, ingedampt tot een eindvolume van 1 ml en hiervan wordt 1 µl in de gaschromatograaf geïnjecteerd. In geval van vaste fase extractie van watermonsters wordt het te gebruiken adsorbens met het solvent gespoeld volgens de gewone desorptieprocedure waarna het extract ingedampt en geanalyseerd wordt.

In geval van dampfase-analyse wordt blanco mineraal water geanalyseerd waaraan interne standaard en in geval van bodem/afvalstalen 0,5 ml methanol werd toegevoegd.

De chromatogrammen van de blanco's dienen vrij te zijn van pieken andere dan deze die behoren bij typische solventonzuiverheden (BHT voor THF, diacetonolcohol voor aceton, ...). Bij de interpretatie van chromatogrammen van monsters dient geverifieerd te worden of een gedetecteerde component niet kan verklaard worden door de bijhorende blanco; in dat geval wordt de component niet gerapporteerd.

7.2 TESTEN VAN DE KOLOMKWALITEIT

Op regelmatige basis wordt de kwaliteit van de kolom getest. Dit gebeurt aan de hand van het Grobmengsel. Het mengsel wordt split geïnjecteerd.

Voor elk van de in het mengsel aanwezige verbindingen dient een signaal bekomen te worden. Mogelijk wordt voor sommige verbindingen een onvoldoend groot signaal of piekdistortie waargenomen, wijzend op adsorptie-activiteit in de kolom voor die klasse van verbindingen (gebruik in geval van split/splitless injectoren vers gereinigde en gedesactiveerde liners; verwijder voorafgaandelijk de eerste halve meter van de kolom). Worden één of meerdere verbindingen uit het mengsel niet meer waargenomen in het chromatogram dan is de kolom aan vervanging toe.

Tegelijk kan het scheidingsgetal geregistreerd worden, dat een maat is voor het scheidend vermogen (resolutie) van de kolom. Men kan hiervoor bijvoorbeeld het gemiddelde nemen van het scheidingsgetal bepaald uitgaande van de paren methyldecanoaat/methylundecanoaat en methylundecanoaat/methyldodecanoaat. Het scheidingsgetal wordt gegeven door:

$$SG = \frac{tR(2) - tR(1)}{w_{1/2}(2) + w_{1/2}(1)} - 1$$

waarbij tR en $w_{1/2}$ de retentietijd en de piekbreedte op halve hoogte voorstellen.

7.3 CONTROLE VAN DE KWALITEIT VAN HET GEREGISTREERDE SPECTRUM

Injecteer bij elke analysereeks 1 µl van de BFB oplossing, neem het chromatogram op en registreer het massaspectrum voor BFB. Het spectrum dient aan volgende criteria te voldoen:

m/z	intensiteit
50	15-40 % van m/z 95
75	30-60 % van m/z 95
95	100 %
96	5-9 % van m/z 95
173	< 2 % van m/z 174
174	> 50 % van m/z 95
175	5-9 % van m/z 174
176	95-101 % van m/z 174
177	5-9 % van m/z 176

Indien aan deze criteria niet voldaan kan worden (één enkele afwijking is toegestaan) dan dient de massaspectrometer opnieuw getuned te worden of dient in het ergste geval de ionenbron of zelfs de quadrapool gereinigd te worden.

7.4 CONTROLE VAN DE IDENTIFICATIEPROCEDURE

Analyseer het voor het Grobmengsel geïnjekteerde chromatogram van 7.2. Alle aanwezige verbindingen dienen juist geïdentificeerd te zijn. Voor een signaal-ruis verhouding van minimum 50 is de match factor groter dan 80 %.

8 ANALYSEGAN

Een typische analysegang is schematisch hieronder weergegeven.

Op regelmatige basis:

injecteer het Grobmengsel:
controleer de kolomkwaliteit:
registreer het scheidingsgetal:
voer een identificatie-analyse uit:

alle verbindingen aanwezig ?
statistische beheersing OK ?
alle verbindingen juist geïdentificeerd ?
match factor > 80 % voor $S/R \geq 50$?

Elke analysereeks:

tune de massaspectrometer naar optimale respons voor m/z 69, 219 en 502 (6.2.2)

injecteer solvent/procedureblanco:

blanco interferentievrij ?

injecteer de BFB oplossing:

spectrum conform criteria 7.3?

injecteer de monsterextracten en interpreteer de chromatogrammen conform 6.2.5

9 VEILIGHEID

De toegeleverde monsters bevatten potentieel schadelijke en toxische verbindingen. De behandeling van de stalen gebeurt steeds met de nodige voorzichtigheid. Het dragen van handschoenen en het gebruik van een ventilatiekast bij de behandeling van de monsters is aangewezen.

De in de procedure vermelde extractiesolventen zijn schadelijk. Langdurige blootstelling aan het solvent dient vermeden te worden.

Pentachloorfenol en benzo(a)pyreen in houtafval

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	4
2	PRINCIPE	4
2.1	<i>Extractie</i>	4
2.2	<i>Bepaling van pentachloorfenol</i>	4
2.2.1	derivatisering	4
2.2.2	zuivering	4
2.2.3	analyse	4
2.3	<i>Bepaling van benzo(a)pyreen</i>	5
2.3.1	zuivering	5
2.3.2	analyse	5
3	APPARATUUR EN MATERIAAL	5
4	REAGENTIA	6
5	MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING	7
6	ANALYSEPROCEDURE	7
6.1	<i>Extractie</i>	7
6.2	<i>Pentachloorfenol kalibratiestandaard</i>	8
6.3	<i>Derivatisering en zuivering van pentachloorfenol</i>	8
6.4	<i>Zuivering voor benzo(a)pyreen</i>	8
6.5	<i>GC-MS analyse</i>	9
6.5.1	meting	9
6.5.2	kalibratie	10
6.5.3	identificatie	10
6.5.4	kwantificering	10
7	BEREKENINGEN	11
7.1	<i>Relatieve responsfactoren</i>	11
7.2	<i>Gehalte van de natieve componenten in het monster</i>	11
7.3	<i>Recuperatierendement van de interne standaarden</i>	12
7.4	<i>Aantoonbaarheidsgrenzen voor de niet-gedetectedeerde componenten in het monster</i>	12
8	KWALITEITSPARAMETERS	13
8.1	<i>Responslineariteit</i>	13
8.2	<i>Relatieve responsfactoren</i>	13
8.3	<i>Blanco</i>	13
8.4	<i>Minimum detecteerbare hoeveelheden (MDH)</i>	14
8.5	<i>Recuperatierendement</i>	14

8.6	<i>Controlestaal</i>	14
9	RAPPORTAGE	14
10	REFERENTIES	14

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/V van november 2016. 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 om te toetsen aan de richtwaarden voor niet-verontreinigd behandeld houtafval (cfr. art. 5.2.3bis.4.14 §1. van Vlarem II). In voormeld artikel zijn de strengste samenstellingswaarden voor pentachloorfenol en benzo(a)pyreen respectievelijk 3 en 0,5 mg/kg ds.

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 ingedampte 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 ion. Er wordt gebruik gemaakt van de inwendige standaardmethode, waarbij gekwantificeerd wordt ten opzichte van 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 ingedampte 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 geregistreeerde 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 geregistreeerde pieken. Er wordt gebruik gemaakt van de inwendige standaardmethode, waarbij gekwantificeerd wordt ten opzichte van de hoeveelheid D12-benzo(a)pyreen die als interne standaard voor de extractie aan het staal werd toegevoegd.

De kwantificering volgens de interne standaardmethode 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 zogenaamde 'recovery' standaard juist vóór de instrumentele meting kan men het recuperatierendement van de interne standaard opvolgen.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 soniceerbad
- 3.4 centrifuge
- 3.5 injectiespuiten van 100 µl voor het doperen met interne standaard en 'recovery' standaard
- 3.6 injectiespuiten van 250 µl voor het doperen van pentachloorfenol voor de kalibratiestandaard
- 3.7 glazen centrifugeerbuisen
- 3.8 glazen recipiënten met stop
- 3.9 glazen wegwerppipetten en pipetpomp
- 3.10 pipetten van 1 en 5 ml
- 3.11 maatcilinder (25 en 50 ml)
- 3.12 trechters
- 3.13 zwartbandfilters
- 3.14 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.15 glazen chromatografische kolommen, interne diameter 10 mm met gefriteerde basis en teflonkraan, de kolommen zijn voorzien van een slijpstuk bovenaan waarop een broomtrechter geplaatst kan worden
- 3.16 erlenmeyers (50 ml)
- 3.17 GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadrupool-type en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogrammatuur

- 3.18 Fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase, bijvoorbeeld DB-XLB, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
- 3.19 injectiespuit van 10 µl
- 3.20 glazen monsterflesjes
- 3.21 glazen amberkleurige monsterflesjes

4 REAGENTIA

- 4.1 methanol: gradiënt grade voor vloeistofchromatografie
- 4.2 dichloormethaan: voor residu-analyse
- 4.3 n-hexaan: voor residu-analyse
- 4.4 K₂CO₃-buffer 0,2 N
- 4.5 azijnzuuranhydride: pro analyse
- 4.6 natriumsulfaat (Na₂SO₄): pro analyse, poeder, watervrij. Na₂SO₄ wordt in de droogoven bewaard bij 130°C
- 4.7 HPLC-water
- 4.8 tolueen
- 4.9 iso-octaan
- 4.10 alumina
- 4.11 silica

De hieronder beschreven werkwijze voor de bereiding van doperingsoplossingen en kalibratieoplossingen vertrekt van vaste producten waarbij de hoofdstandaardoplossingen zelf aangemaakt worden. In de handel zijn echter reeds bereide en gecertificeerde oplossingen beschikbaar.

- 4.12 pentachloorfenol: vanuit zuiver standaardmateriaal wordt een hoofdstandaard van 100 µg/g bereid in iso-octaan
- 4.13 ¹³C-pentachloorfenol (inwendige standaard): vanuit zuiver standaardmateriaal of van een oplossing die verkrijgbaar is in de handel wordt een hoofdstandaard van 200 µg/g bereid in iso-octaan
- 4.14 benzo(a)pyreen: vanuit zuiver standaardmateriaal wordt een hoofdstandaard van 100 µg/g in tolueen bereid
- 4.15 D12-benzo(a)pyreen (inwendige standaard): vanuit zuiver standaardmateriaal wordt een hoofdstandaard van 100 µg/g in tolueen bereid
- 4.16 ¹³C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen (recovery standaard voor ¹³C-pentachloorfenol): vanuit zuiver standaardmateriaal wordt een hoofdstandaard van 60 µg/g in iso-octaan bereid
- 4.17 D12-peryleen (recovery standaard voor D12-benzo(a)pyreen): vanuit zuiver standaardmateriaal wordt een hoofdstandaard van 100 µg/g in tolueen bereid
- 4.18 doperingsoplossing interne standaard: uit de bovenstaande stockoplossingen van ¹³C-pentachloorfenol en D12-benzo(a)pyreen wordt een verdunning gemaakt in iso-octaan die elke component bevat in een concentratie van ongeveer 10 µg/g
- 4.19 doperingsoplossing kalibratiestandaard pentachloorfenol: 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 µg/g
- 4.20 doperingsoplossing recoverystandaard voor ¹³C-pentachloorfenol: voor de dopering van ¹³C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen wordt de bovenstaande hoofdstandaard gebruikt

- 4.21 doperingsoplossing recoverystandaard voor D12-benzo(a)pyreen: voor de dopering van D12-peryleen wordt uitgegaan van een verdunning van de bovenstaande D12-peryleen hoofdstandaard in een concentratie van ongeveer 30 µg/g in tolueen
- 4.22 kalibratie-oplossing benzo(a)pyreen: uitgaande van de hoofdstandaarden van benzo(a)pyreen, D12-benzo(a)pyreen en D12-peryleen wordt een verdunning van 1 µg/g gemaakt in tolueen

5 MONSTERBEWARING EN -VOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE

- weeg in een centrifugebuis 1 g 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 ongeveer 1 µg/g zal bedragen
- voeg 10 ml methanol toe en laat 1 uur 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 1 uur
- neem na centrifugeren zo goed mogelijk de dichloormethaanfractie op met een pipet en voeg deze via dezelfde filter toe aan de methanolfractie
- voeg 20 ml 0,2 N K₂CO₃-buffer toe aan de methanol/dichloormethaanfractie en schud gedurende 2 minuten
- pipetteer na centrifugeren de dichloormethaanfractie af over een filter met Na₂SO₄ en vang op in een glazen recipiënt
- voeg aan de overgebleven methanol/K₂CO₃-buffer 10 ml dichloormethaan toe en schud gedurende 2 minuten
- centrifugeer en voeg dichloormethaan toe aan de vorige dichloormethaanfractie
- damp de gecombineerde dichloormethaanfracties in voor analyse van benzo(a)pyreen
- de overgebleven methanol/K₂CO₃-buffer wordt gederivatiseerd voor analyse van pentachloorfenol (zie 6.3)

6.2 PENTACHLOORFENOL KALIBRATIESTANDAARD

- breng in een centrifugebuis 10 ml 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 ongeveer 1 µg/g zal bedragen
- voeg met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de 'doperingsoplossing kalibratiestandaard' toe, zodanig dat de concentratie van pentachloorfenol in het eindextract ongeveer 1 µg/g zal bedragen
- laat 1 uur soniceren
- voeg 10 ml dichloormethaan toe
- voeg 20 ml 0,2 N K₂CO₃-buffer toe aan de methanol/dichloormethaanfractie en schud gedurende 2 minuten
- pipetteer na centrifugeren de dichloormethaanfractie af
- voeg aan de overgebleven methanol/K₂CO₃-buffer 10 ml 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 fractie methanol/K₂CO₃-buffer wordt gederivatisiseerd voor analyse van pentachloorfenol (zie 6.3)

6.3 DERIVATISERING EN ZUIVERING VAN PENTACHLOORFENOL

- derivatiseer pentachloorfenol door aan de methanol/K₂CO₃-bufferfractie 1 ml azijnzuuranhydride toe te voegen
- schud krachtig gedurende 4 minuten en laat 10 minuten rusten
- extraheer het pentachloorfenolderivaat met 5 ml hexaan, schud krachtig gedurende 4 minuten
- pipetteer de hexaanfase af en was de hexaanfase met enkele ml HPLC-water
- pipetteer de hexaanfase af en droog over een filter gevuld met Na₂SO₄ ; vang de hexaanfase op in een glazen monsterflesje
- damp in onder een stikstofstroom tot ongeveer 1 ml
- voeg met een injectiespuit een gekende hoeveelheid van de ¹³C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen 'doperingsoplossing recoverystandaard' toe, zodanig dat de concentratie in het eindextract ongeveer 1 µg/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 (interne diameter 10 mm) met 1 g alumina , 3 g silica en daarboven ongeveer 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 glazen recipiënt en damp onder stikstofstroom in tot ongeveer 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 met behulp van injectiespuit een gekende hoeveelheid van de D12-peryleen 'doperings-oplossing recoverystandaard' toe aan het eindextract, zodanig dat de concentratie ongeveer 1 µg/g bedraagt

6.5 GC-MS ANALYSE

6.5.1 METING

De beide staalectracts 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 met behulp van het referentiegas PFTBA (perfluorotributylamine). **Alternatief wordt een automatische tuning uitgevoerd (afhankelijk van de gebruikte software).**

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 benzo(a)pyreen, de deuterium-gemerkte interne standaard en de 'recovery' standaard;
- voor de bepaling van pentachloorfenol met selectie en registratie van 3 ionen behorende bij de isotoopcluster van het meest intens fragmention van de acetaateter van pentachloorfenol enerzijds en van ¹³C-pentachloorfenol anderzijds, en met selectie en registratie van 2 ionen behorende bij de isotoopcluster van het moleculaire ion van ¹³C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen.

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

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

Voor de typische GC-MS werkvoorwaarden van de beide analyses en voorbeelden van ionenchromatogrammen wordt verwezen naar de procedures CMA/3/B (benzo(a)pyreen) en CMA/3/K (pentachloorfenol).

Opmerking: eventueel worden benzo(a)pyreen en pentachloorfenol samen gemeten. In dat geval kunnen van elk staal de eindextracten van benzo(a)pyreen en pentachloorfenol samengevoegd worden tot 1 meetoplossing. Ook de beide procedureblanco's worden dan samengevoegd.

Component	m/z	Kwantificering ten opzichte van
benzo(a)pyreen	252	D12-benzo(a)pyreen
D12-benzo(a)pyreen	264	D12-peryleen
D12-peryleen	264	- (recoverystandaard)
pentachloorfenol	266, 268, 264	¹³ C-pentachloorfenol
¹³ C-pentachloorfenol	274, 276, 272	¹³ C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
¹³ C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	222, 224	- (recoverystandaard)

6.5.2 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van pentachloorfenol en benzo(a)pyreen gebeurt volgens de zogenaamde interne standaardmethode. Hierbij worden de componenten gekwantificeerd ten opzichte van hun isotoop-gemerkte analoog.

Minstens in het begin en aan het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten (max. 10), wordt een kalibratie-oplossing (4.22 voor BaP; de kalibratieoplossing voor pentachloorfenol wordt bereid zoals aangegeven onder 6.2 en 6.3) 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).

6.5.3 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van natieve pentachloorfenol en benzo(a)pyreen in de monsters wordt bevestigd op basis van de criteria vermeld in CMA/6/D.

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

6.5.4 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 ten opzichte van 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) ten opzichte van de interne standaard 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 respectievelijke 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 droge stof), waaraan de inwendige standaard toegevoegd werd

7.3 RECUPERATIERENDEMENT VAN DE INTERNE STANDAARDEN

De terugvinding van een interne standaard in een staaextract 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 ten opzichte van 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, enzovoort. 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

Bij de berekening van de aantoonbaarheidsgrenzen wordt gebruik gemaakt van piekhoogten in plaats van 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 10 ml methanol en 10 ml dichloormethaan. De oplossingen worden na extractie met 0,2 N K_2CO_3 -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, in functie van C_x dient een rechte bekomen te worden, waarbij aan de lineariteit wordt voldaan indien de afwijking ten opzichte van de gemiddelde waarde maximaal 15 % bedraagt.

Indien men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vaststelt, dit is de hoogste geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een met hexaan respectievelijk 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 en benzo(a)pyreen niet meer dan 15 % van mekaar afwijken.

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 *peak-to-peak* 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.

8.6 CONTROLESTAAL

Bij elke meetreeks wordt een controlestaal geanalyseerd. Dit kan een gedopeerd monster zijn of een aangekocht referentiemateriaal. De terugvindingen van pentachloorfenol en benzo(a)pyreen in het controlestaal dienen gelegen te zijn tussen 70% en 130%.

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 REFERENTIES

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

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen en minerale olie in bodemverbeterend middel en meststof

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	APPARATUUR EN MATERIALEN	4
4	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	5
5	MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING	6
6	ANALYSEPROCEDURE	6
6.1	<i>Verzeping (behalve voor stalen met <2%DS)</i>	6
6.2	<i>Verzeping van stalen met <2%DS</i>	7
6.3	<i>Procedure PAK-bepaling</i>	7
6.3.1	Zuivering van het extract	7
6.3.2	Meting	8
6.3.3	Kalibratie	8
6.3.4	Identificatie	9
6.3.5	Kwantificering	9
6.3.6	Kwaliteitscontrole	10
6.3.7	Rapportering PAK	10
6.4	<i>Procedure bepaling minerale olie</i>	11
6.4.1	Zuivering van het extract	11
6.4.2	Meting	11
6.4.3	Kalibratie	12
6.4.4	Berekeningen	13
6.4.5	Aanpak bij meetresultaten	14
6.4.6	Rapportering Minerale Olie	15
6.4.7	Kwaliteitscontrole	15
6.4.8	Prestatiekenmerken	17
BIJLAGE 1	Typische GC-MS werkvoorwaarden voor PAK-analyse	18
BIJLAGE 2	Typisch totaal ionchromatogram van de kalibratieoplossing (deel 1)	19
BIJLAGE 2	Typisch totaal ionchromatogram van de kalibratieoplossing (deel 2)	20
BIJLAGE 2	Typisch totaal ionchromatogram van de kalibratieoplossing (deel 3)	21
BIJLAGE 3	Karakteristieke m/z van de natieve en gemerkte PAK's, typische overeenkomstige interne standaarden	22
BIJLAGE 4	Typische GC/FID werkvoorwaarden	23
BIJLAGE 5	Chromatogram van RIVM NMI-olie	24

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/W van september 2021.

Deze methode wordt gebruikt voor het bepalen van polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) en minerale olie in afvalstoffen die in of als bodemverbeterend middel of meststof worden gebruikt zoals compost, digestaten, aanverwante input- en outputstromen van de verwerking van organisch biologisch afval, zuiveringsslib.

De methode is gericht op de bepaling van volgende PAK's (ook bekend als de 16 EPA-PAK's) : naftaleen, acenaftyleen, acenaften, fluoreen, fenantreen, anthraceen, fluorantheen, pyreen, benz(a)anthraceen, chryseen, benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen, benzo(a)pyreen, indeno(1,2,3,c,d)pyreen, dibenzo(a,h)anthraceen en benzo(g,h,i)peryleen.

Onder minerale olie wordt het geheel aan verbindingen bedoeld die niet verzeepbaar zijn, die niet adsorberen aan florisil en die gaschromatografeerbaar zijn met retentietijden gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan op een apolaire kolom.

Deze methode kan gecombineerd worden met de methode voor de bepaling van PCB en chloorbenzenen (CBz) in bodemverbeterende middelen en meststoffen (CMA/3/X). In dat geval wordt één verzeeping uitgevoerd en het hexaanextract wordt gesplitst in deelextracten voor de respectievelijke parameters. Elk deelextract moet voldoende staalinname vertegenwoordigen zodat de vereiste bepalingsgrenzen gehaald worden.

2 PRINCIPE

De stalen worden na verkleining en homogenisatie onderworpen aan verzeeping met ethanolische kaliumhydroxide. Voor de verzeeping worden gedeutereerde PAK en n-C40 toegevoegd als interne standaard voor de bepaling van respectievelijk PAK en minerale olie. Indien het extract gebruikt wordt voor de bepaling van PCB en CBz worden ook isotoopgemerkte PCB en CBz toegevoegd voor de verzeeping. De niet verzeefte organische componenten worden gerecupereerd door middel van partitie met hexaan. Het hexaanextract wordt opgedeeld : 1/5 wordt gebruikt voor de PAK-bepaling, de rest wordt gebruikt voor de bepaling van minerale olie. Stalen met een gehalte droge stof tussen 2% en 10% worden vooraf ingedikt tot een droge stof gehalte bekomen wordt van minstens 10% en hoogstens 70%, door middel van drogen aan de lucht bij 40°C. Stalen met minder dan 2% droge stof worden rechtstreeks verzeeft. Bij optimalisatie en miniaturisatie door gebruik van GC-MS/MS voor de PAK-bepaling is het niet verplicht stalen met een droge stof tussen 2% en 10% in te dikken mits een verklaring van gelijkwaardigheid door OVAM.

Opmerking :

- Voor kalkhoudend steenslijpsel is de verzeepingsmethode niet geschikt. Dergelijke stalen dienen geëxtraheerd te worden dmv PLE-extractie met toluen.

Het PAK-deelextract wordt gezuiverd over een silica/alumina-kolommetje. De PAK worden gemeten met een gaschromatograaf (GC), uitgerust met een massaspectrometrische detector (MS).

De kwantificering verloopt volgens de interne standaard methode. Daarbij worden minstens 5 isotoop-gemerkte PAK vóór de verzeeping aan het staal toegevoegd. Voorbeelden zijn : D8-naftaleen, D10-anthraceen, D10-fluorantheen, D10-pyreen, D12-benzo(b)fluorantheen, D12-benzo(k)fluorantheen, D12-benzo(a)pyreen, D12-indeno(1,2,3,c,d)-pyreen en D12-

benzo(g,h,i)peryleen. D8-naftaleen **is en fluorantheen-D10 of pyreen-D10 (verplicht te gebruiken voor de kwantificering van fluorantheen en pyreen)** zijn in de gekozen reeks interne standaarden steeds aanwezig. Merk op dat D10-fluoreen niet gebruikt kan worden omdat deze component afbreekt bij de verzeping. De PAK-gehalten worden berekend gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakken van de meest karakteristieke ionen voor de PAK's en de interne standaarden.

Het extract voor minerale olie wordt gewassen met water. Vervolgens wordt het extract gezuiverd met florisil om de residuele polaire verbindingen te verwijderen. Het gehalte minerale olie wordt gemeten met een gaschromatograaf met vlamionisatiedetector(GC/FID). Het GC/FID-toestel is uitgerust met een niet-discriminerend injectiesysteem. De totale oppervlakte van het chromatogram gelegen tussen de retentietijden van n-decaan en n-tetracontaan wordt geïntegreerd en vergeleken met de oppervlakte bekomen voor een kalibratiestandaard van diesel en motorolie.

3 APPARATUUR EN MATERIALEN

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 refluxopstelling : verwarmingsmantels en waterkoelers
- 3.4 refluxkolven van 250 ml met lange hals (1000 ml voor stalen met <2% DS)
- 3.5 gebruikelijk laboratoriumglaswerk
- 3.6 gekalibreerde puntbuisjes
- 3.7 scheidtrechters van 1000 ml
- 3.8 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet of een Rotavapor
- 3.9 injectiespuiten voor de additie van interne standaard
- 3.10 glazen chromatografische kolommen, lengte 30 cm, interne diameter 15 mm, voorzien van een gefritteerde basis en teflonkraan

Voor de bepaling van minerale olie :

- 3.11 gaschromatograaf voor capillaire kolommen, voorzien van een niet-discriminerend injectiesysteem (on-column of koude PTV injector), een vlamionisatiedetector en een datastation voorzien van de nodige sturings- en dataverwerkings-programmatuur; de gaschromatograaf is eventueel uitgerust met een on-column groot-volume injector
- 3.12 capillaire kolommen met apolaire fase (polydimethylsiloxaan of poly-95%-dimethyl-5%-difenyldimethylsiloxaan), van 10 tot 25 m lengte, met een diameter van 0,10 tot 0,32 mm en een filmdikte van 0,1 tot 0,25 μm . Het gaschromatografisch scheidingspercentage (hoogte vallei/hoogte laagste piek) van phytaan en n-octadecaan dient kleiner te zijn dan 30%.

Voor de bepaling van PAK's :

- 3.13 GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadrupool-type en de nodige software. De GC is eventueel uitgerust met een PTV of on-column groot-volume injector. Als alternatief voor GC-MS kan ook GC-MS/MS toegepast worden.
- 3.14 Fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase (5%fenylmethylpolysiloxaan, DB5-MS of gelijkwaardig), bv. 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm .

Opmerking :

op een apolaire kolomfase kunnen benzo(b)fluorantheen, benzo(k)fluorantheen en benzo(j)fluorantheen niet van elkaar gescheiden worden. Indien deze componenten op de gebruikte kolom niet gescheiden kunnen worden, moeten ze berekend worden als een vast percentage van hun som (resp. 50%, 25%, 25%).

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 ethanol, hexaan, aceton, dichloromethaan : residu-analyse kwaliteit
- 4.2 natriumsulfaat (Na_2SO_4): granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.3 kaliumhydroxide : pro analyse kwaliteit
- 4.4 ethanolische kaliumhydroxide (2M) : los 112 g KOH op in 100 ml water en leng aan tot 1 liter met ethanol 96%

Voor de bepaling van minerale olie :

- 4.5 magnesiumsulfaat (MgSO_4)
- 4.6 NMI-kalibratiemengsel van minerale oliën, bestaande uit een dieselolie en een motorolie, in de handel verkrijgbaar (NMI VSL01)
- 4.7 kalibratiemengsel van even n-alkanen, lopende van C10 tot C40
- 4.8 n-decaan (C10)
- 4.9 n-tetracontaan (C40)
- 4.10 4-cholesten-3-on
- 4.11 tetraline
- 4.12 florisil, korrelgrootte 0,15 mm tot 0,25 mm (60-100 mesh), gedurende 16 uur verhit bij 140°C en vervolgens bewaard in een exsiccator
- 4.13 kalibratie-werkoplossingen: deze bevatten NMI-olie in hexaan in concentraties van bv 50 µg/ml tot 10000 µg/ml, elke oplossing bevat bv 100 µg/ml n-C40 als interne standaard
- 4.14 controle-werkoplossing voor de controle van de kalibratierechte: deze bevat bv 5000 µg/ml NMI-olie in hexaan en 100 µg/ml n-C40 als interne standaard
- 4.15 werkoplossing van even n-alkanen in hexaan, elk in een concentratie van bv 10 µg/ml, voor het vastleggen van de retentietijden
- 4.16 interne standaardoplossing van bv 1000 µg/ml n-decaan en 1000 µg/ml n-tetracontaan in hexaan. De oplossing wordt bereid uit de zuivere producten. Deze oplossing wordt aan de stalen toegevoegd na de verzeping en dient ter controle van het goede verloop van de analyse en voor de markering van het begin- en eindpunt van de integratie. De oplossing wordt bewaard bij kamertemperatuur en wordt vóór gebruik gesoniceerd om eventueel uitgekristalliseerd C40 terug op te lossen
- 4.17 doperingsoplossing van bv 40000 µg/ml NMI-olie in aceton, voor de bepaling van de terugvinding (bij hogere concentraties bestaat kans tot ontmenging in de koelkast)
- 4.18 testoplossing voor de bepaling van de kwaliteit van florisil, bevattende 50 µg/ml tetraline, 50 µg/ml decaan en 200 µg/ml 4-cholesten-3-on in hexaan

Voor de bepaling van PAK's :

- 4.19 silica, geactiveerd: een laag van ongeveer 25 mm silica (70-230 mesh, bv Merck Kieselgel 100) wordt in een schaal verwarmd gedurende minstens 16 u op 130°C en vervolgens bewaard bij 130°C in de droogoven; voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen
- 4.20 gedeactiveerde silica (3 % H_2O): voeg aan 97 g geactiveerde silica (4.19) in een erlenmeyer 3 g water toe, sluit de erlenmeyer af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; de aldus bereide silica kan een week bewaard worden
- 4.21 alumina, geactiveerd : aluminiumoxide (basisch, 70-230 mesh) wordt geactiveerd door verhitten gedurende minstens 15 u bij 450°C en wordt nadien bewaard bij 130°C in een droogoven; voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen

- 4.22 gedeactiveerde alumina (5% H₂O) : voeg aan 95 g geactiveerde alumina (4.21) in een erlenmeyer 5 g water toe, sluit de erlenmeyer af en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; de aldus bereide alumina kan een week bewaard worden
- 4.23 interne standaardoplossing : bevat minstens 5 isotoop-gemerkte PAK's , gekozen over het volledige retentietijdsgebied, in een concentratie van bv 10 µg/g per component. D8-naftaleen is in de gekozen reeks interne standaarden steeds aanwezig.
- 4.24 kalibratie-werkoplossingen: uitgaande van oplossingen van de natieve en de isotoop-gemerkte PAK's worden werkoplossingen bereid die de te analyseren PAK's bevatten in oplopende concentraties van bv. 0.02 tot 5 µg/g en de interne standaarden in een constante concentratie van bv. 1 µg/g
- 4.25 recoverystandaard: ter controle van de terugvinding van de interne standaarden. Als recoverystandaard kan bv D10-1-methylnaftaleen of D12-peryleen gebruikt worden

5 MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 VERZEPING (BEHALVE VOOR STALEN MET <2%DS)

- Spoel een refluxopstelling (0.5 uur refluxen met ethanol en 0.5 uur met hexaan)
- Weeg in de refluxkolf een hoeveelheid staal overeenkomend met 5 gram (+0.5 g) droge stof
- Voeg de PAK interne standaarden toe (typisch wordt ongeveer 1 µg per interne standaard toegevoegd)
- Voeg de interne standaard voor minerale olie toe (n-C40)
- Voeg 50 ml ethanolische kaliumhydroxide (2M) toe en reflux gedurende 2 uur
- Voeg door de koeler 100 ml hexaan toe en laat nog 10 min koken
- Zet de kookplaat af en voeg door de koeler 200 ml water toe, sluit de kolf af met een glazen stop en laat het verzepingsmengsel afkoelen
- Breng de inhoud van de refluxkolf over in een scheitrechter of een erlenmeyer
- Schud het verzepingsmengsel gedurende 3 min manueel of 30 min op de schudbank
- Neem zoveel mogelijk van de bovenstaande hexaanfase af
- Weeg de hexaanfase en splits in 2 delen :
 - neem ongeveer 1/5 (afgewogen) van het extract af en werk verder op volgens de onderstaande PAK-procedure (6.2)
 - de rest van het extract (4/5) wordt verder opgewerkt volgens de onderstaande procedure voor minerale olie (6.3)

Opmerking: andere systemen zijn ook toegestaan mits een verklaring van gelijkwaardigheid door OVAM.

6.2 VERZEPING VAN STALEN MET <2%DS

- Spoel een refluxopstelling (0.5 uur refluxen met ethanol en 0.5 uur met hexaan)
- Weeg in de refluxkolf 100 g staal in
- Voeg de de interne standaarden voor de PAK en voor minerale olie (n-C40) toe
- Voeg 150 ml ethanolische kaliumhydroxide (2M) toe en reflux gedurende 2 uur
- Voeg door de koeler 300 ml hexaan toe en laat nog 30 min koken
- Zet de kookplaat af en voeg door de koeler ongeveer 500 ml water toe, sluit de kolf af met een glazen stop en laat het verzepingsmengsel afkoelen
- Breng de inhoud van de refluxkolf over in een scheitrechter of een erlenmeyer
- Schud het verzepingsmengsel gedurende 3 min manueel of 30 min op de schudbank
- De hexaanfase wordt afgescheiden (eventueel na centrifugatie) en in 2 delen gesplitst :
 - neem ongeveer 1/5 (afgewogen) van het extract af en werk verder op volgens de onderstaande PAK-procedure (6.2)
 - de rest van het extract (4/5) wordt verder opgewerkt volgens de onderstaande procedure voor minerale olie (6.3)

Opmerking: andere systemen zijn ook toegestaan mits een verklaring van gelijkwaardigheid door OVAM.

6.3 PROCEDURE PAK-BEPALING

6.3.1 ZUIVERING VAN HET EXTRACT

- Damp het deextract van de PAK in tot 2 ml
- Vul een glazen chromatografische kolom met achtereenvolgens 7 g gedeactiveerde alumina (5% H₂O), 7 g gedeactiveerde silica (5% H₂O) en 1 g natriumsulfaat
- Spoel de kolom met 15 ml n-hexaan (laat niet droog komen)
- Breng het ingedampt PAK-extract op de kolom en elueer met 30 ml hexaan; deze prefractie bevat geen PAK
- Elueer de PAK van de kolom met 50 ml n- hexaan/dichloromethaan (90/10 v/v)
- Damp het PAK-eluaat in tot 1 ml onder stikstofstroom en voeg aan het eindextract de recoverystandaard toe
- Analyseer de PAK met GC/MS

Opmerkingen :

- Bij stalen die in sterke mate verontreinigd zijn kan een verstoring van de chromatografie optreden. In dat geval kan het extract verder gezuiverd worden door DMSO/hexaan partitie: zie hiervoor de procedure CMA/3/A.
- Bij gebruik van backflush GC is opzuivering van de stalen niet noodzakelijk.

6.3.2 METING

Van de preparaten en van de kalibratie-werkoplossing voor GC-MS kalibratie wordt standaard 1 µl splitless of on-column in de gaschromatograaf geïnjecteerd. Alternatief kan groot-volume injectie met een PTV injector of een on-column injector met solvent vapour exit toegepast worden. De chromatografische scheiding van de componenten wordt normaal uitgevoerd op een apolaire capillaire kolom met chemisch gebonden fase. De detectie van de componenten gebeurt met een lage resolutie massaspectrometer in de SIM-mode, met selectie en registratie van het moleculair ion van de te analyseren PAK's, de deuterium-gemerkte interne standaarden en de 'recovery'-standaard. Alternatief kan gebruik gemaakt worden van de full scan modus, met extractie van de voor de PAK's specifieke ionchromatogrammen.

De typische GC-MS werkvoorwaarden voor PAK-analyse zijn weergegeven in bijlage 1. Een typisch totaal ionchromatogram van de kalibratieoplossing is weergegeven in bijlage 2.

6.3.3 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende PAK's gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij wordt elke component gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde isotoop-gemerkte PAK die voor de verzeeping aan het monster werd toegevoegd.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

- aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met minstens één kalibratieoplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten minstens één kalibratieoplossing geïnjecteerd. De RRFen voor elke te bepalen component worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

$$RRF = \frac{A \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C}$$

met

RRF	=	relatieve responsfactor van de PAK-component i
A	=	piekoppervlakte van PAK-component in de kalibratieoplossing
C	=	concentratie van de PAK-component in de kalibratieoplossing (µg/ml)
C _{IS}	=	concentratie van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing (µg/ml)
A _{IS}	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratieoplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd.

- aan de hand van 'bracketing'. De kalibratiereeks wordt geïnjecteerd minstens bij het begin en bij het einde van de meetreeks. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.
- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid

over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.

- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve PAK en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.

Opmerking:

Voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard berekend wordt t.o.v. de overeenkomstige recoverystandaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \cdot C_{RS}}{A_{RS} \cdot C_{is}}$$

met

RRF_{is}	=	relatieve responsfactor van de interne standaard
A_{is}	=	piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratie-oplossing
C_{is}	=	concentratie van de interne standaard in de kalibratieoplossing (µg/ml)
C_{RS}	=	concentratie van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratieoplossing (µg/ml)
A_{RS}	=	piekoppervlakte van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratie-oplossing

6.3.4 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van natieve PAK's in de stalen wordt bevestigd op basis van de criteria voor retentietijden vermeld in CMA/6/D.

De identificatie van interne standaarden is eveneens gebaseerd op de karakteristieke m/z en de signaal/ruis verhouding, en verder op de elutievolgorde zoals experimenteel vastgelegd. In bijlage 3 zijn de karakteristieke m/z van de natieve en gemerkte PAK's weergegeven, en staat voor elke natieve PAK een typische overeenkomstige interne standaard vermeld.

Opmerking:

Voor de kwantificering van fluorantheen en pyreen mag als interne standaard enkel flurorantheen-D10 en/of pyreen-D10 gebruikt worden.

6.3.5 KWANTIFICERING

Voor de monsterextracten worden de ionenchromatogrammen geregistreerd op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen. Van de geïdentificeerde PAK worden de piekoppervlakten behorende bij het meest intense ion berekend. Uitgaande van de

integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

De terugvindingen van de inwendige standaarden worden berekend aan de hand van hun relatieve responsfactor.

6.3.6 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

Responslineariteit

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6. Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd bij elke ernstige instrumentele ingreep. Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de interne standaard nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

Chromatografische scheiding

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van de scheiding van een kritische paar, bv. benzo(b)fluorantheen en benzo(k)fluorantheen in het chromatogram van de kalibratieoplossing. Alternatief kan de kolomkwaliteit geverifieerd worden aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard. Het aantal platen N_{th} wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left(\frac{t_{R_i}}{w_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is t_{R_i} de waargenomen retentietijd voor de verbinding i en $w_{1/2}$ de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

Terugvinding van de interne standaarden

De terugvindingen dienen te voldoen aan de eisen gesteld in CMA/6/D. Daarin is vermeld dat geen kwantitatief resultaat gerapporteerd mag worden als de terugvinding van de interne standaard lager ligt dan 20%. Voor stalen BVM waarbij de terugvinding lager ligt dan 20% omwille van de aanwezigheid van interferenties moet de analyse hernomen worden met een (bv. 3 tot 5 keer) kleinere staalinname. Als de terugvindingen met de kleinere staalinname hoger liggen dan 20% mag een kwantitatief resultaat gerapporteerd worden. Merk op dat de staalinname in elk geval voldoende moet zijn om een bepalingsgrens te behalen die lager ligt dan de norm.

6.3.7 RAPPORTERING PAK

Voor stalen geanalyseerd onder erkenning wordt voor de rapportering (eenheden en maximale rapportagegrenzen) verwezen naar CMA/6/A. Indien de som van de 16 PAK gerapporteerd wordt gebeurt dit volgens de "lower bound" benadering, dus de PAK-concentraties die lager liggen dan de rapporteergrens worden gelijkgesteld aan nul bij het maken van de som.

6.4 PROCEDURE BEPALING MINERALE OLIE

6.4.1 ZUIVERING VAN HET EXTRACT

- Breng het deextract voor minerale olie over in een scheitrechter van 500 ml
- Was de organische fase met 250 ml water (waarin 40 g/l magnesiumsulfaat werd opgelost)
- Droog het extract over natriumsulfaat en damp in onder stikstofstroom tot ca 10 gram
- Voeg aan het ingedampt extract 6 gram florisol toe en schud gedurende 3 minuten
- Filtreer op pipetteer de bovenstaande fase af en breng over in een meetvial
- Analyseer de minerale olie met GC/FID

6.4.2 METING

Van de preparaten wordt typisch 1 µl on-column in de GC/FID geïnjecteerd. Andere injectoren zijn toegelaten mits aangetoond wordt dat de injectie niet discriminerend is : voor een kalibratiestandaard van NMI-olie dient de verhouding van de totale oppervlakte van C20 tot C40 ten opzichte van deze van C10 tot C20 gelegen te zijn tussen 1,25 en 1,40 (het midden van de C20 piek wordt genomen als integratiegrens). In bijlage 4 zijn typische GC/FID werkvoorwaarden weergegeven. Een typisch chromatogram van NMI-olie is weergegeven in bijlage 5.

Een meetreeks bevat steeds een solventblanco en een procedureblanco. Aan het begin van de meetreeks wordt ook de herhaalbaarheid van de injectie geverifieerd :

- Registreer een chromatogram van de 'kolombleeding' door injectie van extractiesolvent, al dan niet ingedampt conform de gevolgde werkwijze voor de stalen
- Ga de herhaalbaarheid van de injectie na door de standaardoplossing voor de controle van de kalibratierechte driemaal te injecteren. Corrigeer deze chromatogrammen voor de 'kolombleeding' en bereken de herhaalbaarheid van de gecorrigeerde piekoppervlakten. De relatieve standaardafwijking mag niet meer dan 5% bedragen
- Injecteer een procedureblanco (= volledige opwerkprocedure zonder staalinname). Registreer de chromatogrammen en trek hiervan de "kolombleeding" af.

Bij de integratie van de chromatogrammen wordt het totale piekoppervlak vanaf n-decaan tot n-tetracontaan geïntegreerd waarbij de genoemde alkanen niet worden meegenomen. De integratie wordt gestart onmiddellijk na de piek van n-decaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) op het signaalniveau voor of direct na de oplosmiddelenpiek. De integratie wordt beëindigd onmiddellijk voor de piek van n-tetracontaan (of bij de retentietijd hiermee overeenkomend) op hetzelfde signaalniveau.

Bijkomend worden de fracties geïntegreerd. Het bekomen chromatogram wordt opgesplitst en geïntegreerd van C10 tot C20 en van C20 tot C40, waarbij steeds geïntegreerd wordt van onmiddellijk na de piek tot onmiddellijk na de piek, met uitzondering van C40 waar de integratie stopt onmiddellijk voor de piek.

De interne standaard (n-C40) wordt afzonderlijk geïntegreerd. In geval een verontreiniging in de staalextracten aanwezig is die verder doorloopt na C40 gebeurt de integratie tot aan de voet van de chromatogrampiek (en dus niet tot aan de doorgetrokken basislijn).

Op basis van de bekomen oppervlakten voor de fracties en voor de interne standaard kunnen de concentraties van de fracties in het staal berekend worden (zie 6.3.4).

Opmerkingen:

- chromatogrampieken tussen het oplosmiddel en n-decaan geven aan dat het om een verontreiniging met vluchtige koolwaterstoffen gaat; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag, zodat de aanvrager eventueel kan overwegen om bijkomende analyses te laten uitvoeren met bijvoorbeeld headspace of purge and trap preconcentrering
- een verhoogde basislijn bij tetracontaan wijst op een verontreiniging met zware olie; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag
- wordt een signaal waargenomen groter dan de hoogste concentratie van de kalibratiereeks of van het lineaire bereik (zie hieronder) dan dient de oplossing verdund te worden
- indien de chromatografische piek van de interne standaard (n-C40) ~~geïnterferend is~~ verstoord is waardoor de piekoppervlakte van de IS niet bepaald kan worden, mag externe kwantificering toegepast worden; er dient hiervan melding gemaakt te worden op het analyseverslag
- De terugvinding van de interne standaard (berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden) moet tussen 50% en 150% liggen. Indien de terugvinding van de interne standaard lager ligt dan 50% maar hoger is dan 20% mogen de resultaten gerapporteerd worden mits een opmerking op het analyseverslag (behalve indien het resultaat kleiner is dan de rapportagegrens, dan is de opmerking op het verslag niet nodig). Als de terugvinding van de interne standaard lager ligt dan 20% mag geen kwantitatief resultaat gerapporteerd worden.

6.4.3 KALIBRATIE

Initiële kalibratie

De initiële kalibratie wordt minstens 1 maal per maand uitgevoerd. Injecteer de kalibratie-werkoplossingen in oplopende concentratie. Deze oplossingen bevatten een variable concentratie NMI-olie (van 50 tot 10000 µg/ml of andere afhankelijk van het lineair bereik en het toepassingsgebied) en een constante concentratie (ongeveer 100 mg/l) aan interne standaard (n-C40). In geval van groot-volume injectie worden de concentraties aangepast in functie van het geïnjecteerde volume.

Integreer de chromatogrammen na correctie voor de 'kolombleeding'. De oppervlakteverhouding (fractie C10-C40 ten opzichte van de interne standaard n-C40) wordt uitgezet in functie van de concentratieverhouding van de NMI-olie en n-C40. Wordt voldaan aan het criterium voor lineariteit (zie CMA Deel 6) dan wordt de gemiddelde relatieve responsfactor (RRF) berekend. Alternatief kan de kalibratie uitgevoerd worden aan de hand van de helling van de door de oorsprong geforceerde kalibratierechte, op voorwaarde dat de oorsprong binnen de 95% betrouwbaarheidskrommen ligt.

De RRF wordt berekend als volgt :

$$RRF = \frac{A_{rvm} \cdot C_{is}}{C_{rvm} \cdot A_{is}}$$

met

RRF	=	relatieve responsfactor van minerale olie
A_{rvm}	=	piekoppervlakte van de C10-C40 fractie in de kalibratiestandaard
C_{rvm}	=	concentratie NMI-olie in de kalibratie-werkoplossing (µg/ml)
A_{is}	=	piekoppervlakte van de interne standaard n-C40
C_{is}	=	concentratie van de interne standaard in de kalibratie-werkoplossing (µg/ml)

Dagelijkse kalibratie

Ga om de 15 stalen de geldigheid van de initiële kalibratie na door de controle-werkoplossing van NMI-olie te injecteren. Bereken op basis van de waargenomen oppervlakten van de fractie C10-C40 en van de interne standaard C40 het gehalte van de werkoplossing, gebruik makend van de gemiddelde RRF of van de helling van de kalibratierechte die bepaald werden bij de initiële kalibratie.

Vergelijk het berekende gehalte met het ingenomen gehalte. Indien de afwijking kleiner is dan 10% dan wordt de initiële kalibratie als geldig beschouwd en kunnen de berekeningen gebeuren aan de hand van de initieel bepaalde RRF of kalibratierechte. In het andere geval dient de kalibratierechte opnieuw opgesteld te worden zoals hierboven beschreven.

6.4.4 BEREKENINGEN

Het gehalte aan minerale olie wordt gegeven door de onderstaande formule:

$$C = \frac{A \cdot G_{is}}{A_{is} \cdot RRF > G}$$

met

C	=	het gehalte aan minerale olie in mg/kg ds
A	=	de piekoppervlakte van de fractie C10-C40 in het staal
A _{is}	=	de piekoppervlakte van de interne standaard n-C40 in het staal
G _{is}	=	de hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal (µg)
G	=	hoeveelheid staal ingenomen bij de verzeping (g)
<RRF>	=	de gemiddelde relatieve responsfactor

Voor stalen met minder dan 2% droge stof wordt het gehalte aan minerale olie gegeven door de volgende formule :

$$C = \frac{A \cdot G_{is}}{A_{is} \cdot < RRF > \cdot G}$$

met

C	=	het gehalte aan minerale olie in mg/l
A	=	de piekoppervlakte van de fractie C10-C40 in het staal
A _{is}	=	de piekoppervlakte van de interne standaard n-C40 in het staal
G _{is}	=	de hoeveelheid interne standaard toegevoegd aan het staal (µg)
G	=	hoeveelheid staal ingenomen bij de verzeping (ml)
<RRF>	=	de gemiddelde relatieve responsfactor

Opmerkingen:

- voor de berekening van de gehalten van de fracties >C10-C20, >C20-<C40 wordt het oppervlaktepercentage van elke fractie vermenigvuldigd met het totaalgehalte aan minerale olie. Het gehalte van fracties die niet waargenomen worden in het chromatogram wordt gelijkgesteld aan
- indien in het chromatogram een fractie >C40 aanwezig is dient daarvan melding gemaakt te worden op het verslag
- indien in het chromatogram pieken aanwezig zijn vóór n-C10 die wijzen op een verontreiniging met vluchtige koolwaterstoffen dient dit vermeld te worden op het verslag

6.4.5 AANPAK BIJ MEETRESULTATEN

De meetwaarde voor de parameter minerale olie is de som van koolwaterstoffen (C10 tot C40) en maakt geen onderscheid tussen koolwaterstoffen van biogene of petrogene aard. In bodemverbeterende middelen worden soms verhoogde waarden gemeten zonder duidelijke aanwijzingen dat de stalen verontreinigd zijn met koolwaterstoffen van petrogene aard.

Uit een rapport van de Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group blijkt dat de koolwaterstoffen naargelang hun aard (alifaten versus aromaten) en koolstofgetal een sterk verschillende toxiciteit bezitten. In voormeld rapport wordt aan de fractie C9-C18 een 10x hogere toxiciteit toegekend dan aan de fractie C19-C35.

In de praktijk kunnen meetresultaten op bodemverbeterende middelen de norm voor 'minerale olie' overschrijden zonder dat de aanwezigheid van petrogene koolwaterstoffen effectief kan aangetoond worden.

Omwillen van voormelde vaststellingen wordt daarom de volgende *procedure* gevolgd:

- Ga na of de fractie C10-C20 > 560 mg/kg ds (>11.2 mg/l indien ds<2%) of de fractie C20-C40 > 5.600 mg/kg ds (>112 mg/l indien ds<2%)
- Indien er geen overschrijding is: de waarden voor beide fracties worden als dusdanig gerapporteerd
- Indien er overschrijding van de norm wordt vastgesteld, bereken het gehalte petrogene koolwaterstoffen in de overschreden fractie(s) als volgt :
 - Injecteer het extract op GC/MS en analyseer in full scan mode (massa range m/z = 30 tot 500 amu)
 - Extraheer de ionenchromatogrammen m/Z=85 en m/Z=105 en onderzoek beide ionenchromatogrammen op de aanwezigheid van specifieke patronen zoals gasolie, motorolie, white spirit, isoprenoïden, flocculantia, lineaire alkylbenzenen etc. Merk op dat patronen op ion 85 en ion 105 niet noodzakelijk van petrogene producten afkomstig zijn. Ook biogene componenten kunnen patronen vertonen (bvb. lineaire alcoholen op ion 85 of cholestanen op ion 105). Daarom dienen de petrogene aard van pieken in verdachte patronen steeds bevestigd te worden dmv identificatie (library search). Identificeer alle pieken in beide ionenchromatogrammen en markeer de petrogene pieken. Volg hiervoor de werkwijze beschreven in CMA/3/U onder punt 6.2. Kwalificeer de geïdentificeerde pieken/bulten als petrogeen of biogeen. Voorbeelden van typische petrogene componenten die op ion 85 en/of ion 105 een signaal geven zijn: alkanen (bv. decaan), alkenen (bv. dodeceen), monocyclische aromatische koolwaterstoffen (bv. trimethylbenzeen, decylbenzeen). Ook andere petrogene chemische stoffen (bv. Bepaalde gechlorideerde koolwaterstoffen, pesticiden, etc.) kunnen een signaal geven op ion 85 en/of 105. Biogene componenten zijn bv. indolen, alcoholen (bv. lineaire alcoholen die herkenbaar zijn aan ion 31, of terpene alcoholen zoals phytol), ketonen, terpenen (bv. squalen, cholestanen, sterolen, vetzuren etc.) Pieken die niet identificeerbaar zijn worden als biogeen beschouwd (voordeel van de twijfel).

- Bereken het procentueel aandeel van de petrogene componenten:
 - (a) bereken de omrekeningsfactoren van ion 85 naar TIC (F85) aan de hand van een alkanenstandaard; voor de fractie C10-C20 wordt de factor berekend met het gemiddelde van de n-alkanen C10-C20 en voor de fractie C20-C40 wordt de factor berekend met het gemiddelde van de n-alkanen C20-C40.
 - (b) bereken de omrekeningsfactor van ion 105 naar TIC (F105) aan de hand van een standaard van alkylbenzenen (bv. white spirit)
 - (c) bereken de TIC area van de als petrogeen geïdentificeerde pieken op ion 85 en ion 105 aan de hand van de omrekeningsfactoren; gebruik voor ion 85 de omrekeningsfactor die overeenkomt met het retentietijdsgebied waarin de piek valt (C10-C20 of C20-C40). Enkel de pieken die petrogeen geïdentificeerd zijn worden beschouwd bij de berekening van het procentueel aandeel van petrogene componenten.
 - (d) bereken het % petrogeen
$$= (\text{som berekende TIC piekopervlakte als petrogeen geïdentificeerde pieken en bulten op ion 85 en ion 105}) / (\text{totale TIC piekoppervlakte minerale olie})$$
 - (e) bereken het gehalte petrogene koolwaterstoffen
$$= \% \text{petrogeen} \times \text{gehalte (GC/FID) mg/kg ds of mg/kg vs}$$
- Rapporteer voor de fractie die voor overschrijding zorgt het gehalte aan petrogene koolwaterstoffen in mg/kg ds of mg/l

6.4.6 RAPPORTERING MINERALE OLIE

Op het verslag worden vermeld:

- Het totale gehalte minerale olie
- De gehalten van de onderstaande fracties in mg/kg ds (of in mg/l indien het staal minder dan 2% droge stof bevat) :
 - >C10-C20
 - >C20-<C40

Opmerking: optioneel kunnen ook de procentuele bijdragen van de verschillende fracties vermeld worden

- Bij overschrijding van de normwaarden voor bovenstaande fractie(s), rapporteer het gehalte aan petrogene koolwaterstoffen in die fractie(s) in mg/kg ds of mg/l (zie ook 6.4.5)

6.4.7 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

Gaschromatografische karakteristieken

Regelmatig wordt een controle uitgevoerd op het scheidend vermogen van de kolom en op het niet-discriminerend gedrag van de injector :

- voor de werkoplossing van n-alkanen moeten alle pieken tot op de basislijn gescheiden zijn
- voor een kalibratiestandaard van NMI-olie moet de verhouding van de totale oppervlakte van C20 tot C40 ten opzichte van deze van C10 tot C20 gelegen zijn tussen 1,25 en 1,40 (het midden van de C20 piek wordt genomen als integratiegrens).

Florisilkwaliteit

Het zuiveringsrendement van de florisil wordt minstens maandelijks gecontroleerd. De controle dient ook te gebeuren bij elke in gebruikname van een nieuwe partij florisil.

Aan 5 ml van de testoplossing van decaan, tetraline en 4-cholesten-3-on wordt 1,5 g florisil toegevoegd. Het geheel wordt gedurende 10 min geschud en de oplossing wordt gaschromatografisch geanalyseerd. De terugvindingen van de verschillende verbindingen worden bepaald door vergelijking van de oppervlakten van de chromatogrampieken bekomen voor de behandelde en niet-behandelde testoplossing:

$$R = \frac{A_{BEH}}{A_{NBH}} \times 100$$

met

T	=	de terugvinding van de verbinding (in %)
A_{BEH}	=	de piekoppervlakte van de verbinding in de behandelde oplossing
A_{NBH}	=	de piekoppervlakte van de verbinding in de niet-behandelde oplossing

De terugvindingen van de verbindingen moet aan de volgende criteria voldoen:

- tetraline ~~> 30%~~ > 50%
- 4-cholesten-3-on < 3%
- decaan > 90%

Opmerking:

Indien nodig kan de terugvinding van tetraline verhoogd worden door toevoeging van water aan de florisil (bv. 3-10%).

Responslineariteit

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6.

Wanneer de piekoppervlakte voor een bepaalde component in een geïnjecteerd monsterpreparaat hoger is dan de hoogste oppervlakte die bij de recentste lineariteitstest of bij de opstelling van de kalibratierechte werd bekomen dient een hermeting te gebeuren op het oorspronkelijke preparaat na verdunning.

Terugvinding van de interne standaard

De terugvinding dienen te voldoen aan de eisen gesteld in CMA/6/D. Daarin is vermeld dat geen kwantitatief resultaat gerapporteerd mag worden als de terugvinding van de interne standaard lager ligt dan 20%. Voor stalen BVM waarbij de terugvinding lager ligt dan 20% omwille van de aanwezigheid van interferenties moet de analyse hernomen worden met een (bv. 3 tot 5 keer) kleinere staalinname. Als de terugvinding met de kleinere staalinname hoger liggen dan 20% mag een kwantitatief resultaat gerapporteerd worden. Merk op dat de staalinname in elk geval voldoende moet zijn om een bepalingsgrens te behalen die lager ligt dan de norm.

6.4.8 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

BIJLAGE 1 TYPISCHE GC-MS WERKVOORWAARDEN VOOR PAK-ANALYSE

Kolomspecificaties : DB-5MS of equivalent, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm

GC-instellingen

Draaggas en druk : Helium, 75 kPa
Injectiemodus : Splitless (purge on na 1 min)
Split vent : 30 ml / min
Septum purge : 1 ml / min
Injectievolume : 1 µl
Injectietemperatuur : 300°C
Interfacetemperatuur : 275°C

MS-instellingen

Brontemperatuur : 250°C
Electronenenergie : 70 eV
SIM-ionen : zie bijlage 3

Temperatuursprogrammatie GC-oven

125°C, isotherm gedurende 1 min
125°C → 205°C aan 20°C / min (hold 0 min)
205°C → 305°C aan 10°C / min (hold 0 min)
305°C, isotherm gedurende 15 min

BIJLAGE 2

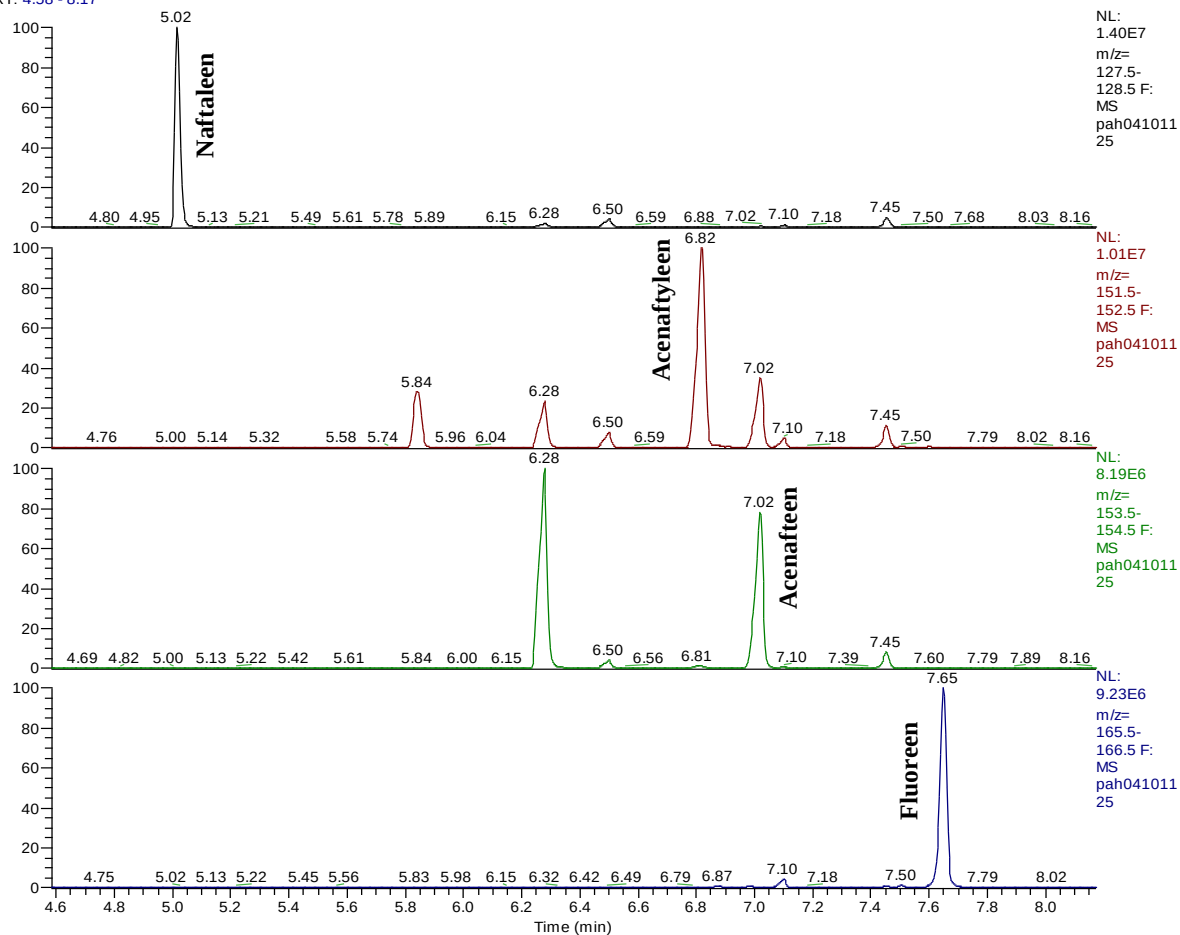
TYPISCH TOTAAL IONCHROMATOGRAM VAN DE KALIBRATIEOPLOSSING (DEEL 1)

D:\IOR120-2004\...\PAH041011\pah04101125

12/10/2004 09:07:34

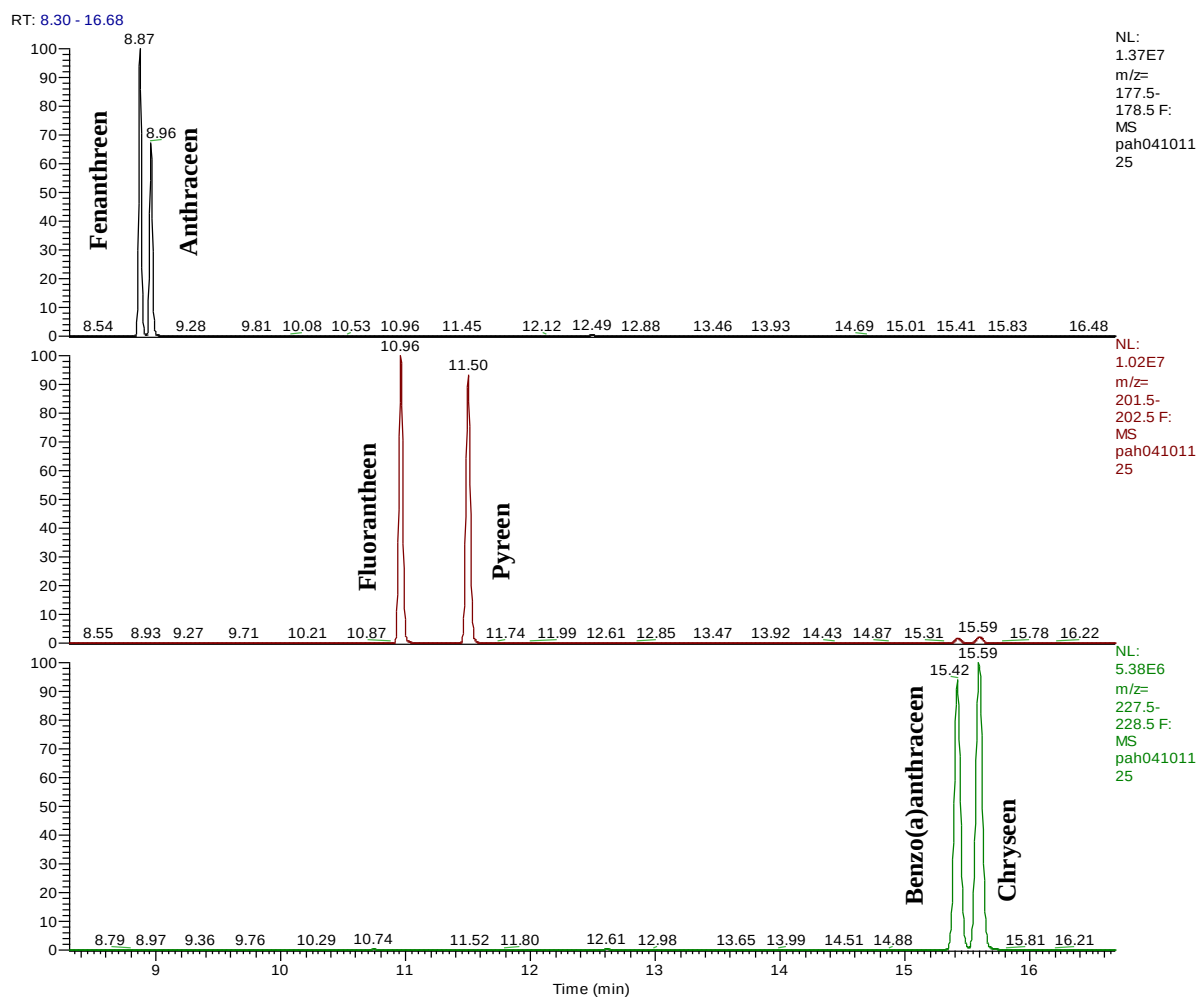
Std 5 F

RT: 4.58 - 8.17



BIJLAGE 2

TYPISCH TOTAAL IONCHROMATOGRAM VAN DE KALIBRATIEOPLOSSING (DEEL 2)



BIJLAGE 2

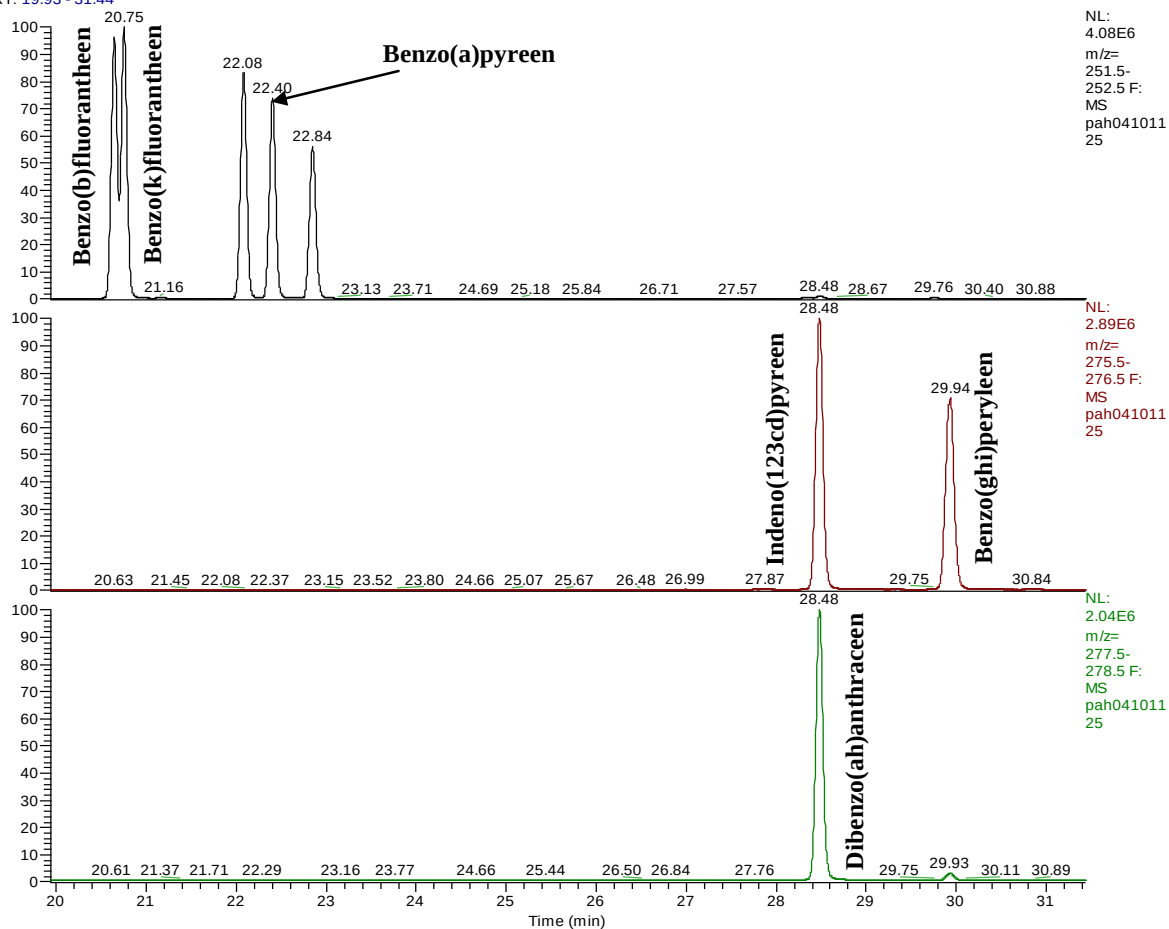
TYPISCH TOTAAL IONCHROMATOGRAM VAN DE KALIBRATIEOPLOSSING (DEEL 3)

D:\IOR120-2004\...PAH041011\pah04101125

12/10/2004 08:07:34

cde F

RT: 19.93 - 31.44



BIJLAGE 3**KARAKTERISTIEKE M/Z VAN DE NATIEVE EN GEMERKTE PAK'S, TYPISCHE
OVEREENKOMSTIGE INTERNE STANDAARDEN**

PAK-component	m/z	Kwantificering t.o.v.
Naftaleen	128	D8-naftaleen
Acenaftyleen	152	"
Acenafteen	153	"
Fluoreen	166	D10-anthraceen
Fenantreen	178	"
Anthraceen	178	"
Fluorantheen	202	D10-fluorantheen
Pyreen	202	D10-pyreen
Benz(a)anthraceen	228	"
Chryseen	228	"
Benzo(b)fluorantheen	252	D12-benzo(b)fluorantheen
Benzo(k)fluorantheen	252	D12-benzo(k)fluorantheen
Benzo(a)pyreen	252	D12-benzo(a)pyreen
Indeno(1,2,3,c,d)pyreen	276	D12-indeno(1,2,3,c,d)pyreen
Dibenzo(a,h)anthraceen	278	D12-benzo(g,h,i)peryleen
Benzo(g,h,i)peryleen	276	"
Interne standaarden		
D8-naftaleen	136	
D10-anthraceen	188	
D10-fluorantheen	212	
D10-pyreen	212	
D12-benzo(b)fluorantheen	264	
D12-benzo(k)fluorantheen	264	
D12-benzo(a)pyreen	264	
D12-indeno(1,2,3,c,d)pyreen	288	
D12-benzo(g,h,i)peryleen	288	
D12-chryseen	240	

BIJLAGE 4 TYPISCHE GC/FID WERKVOORWAARDEN

Kolomspecificaties : DB-5ms, 10 m x 0,25 mm x 0,25 µm,
apolaire voorkolom, 1,5 m x 0,53 mm

GC-instellingen

draaggas en flow : helium, 1 ml/min

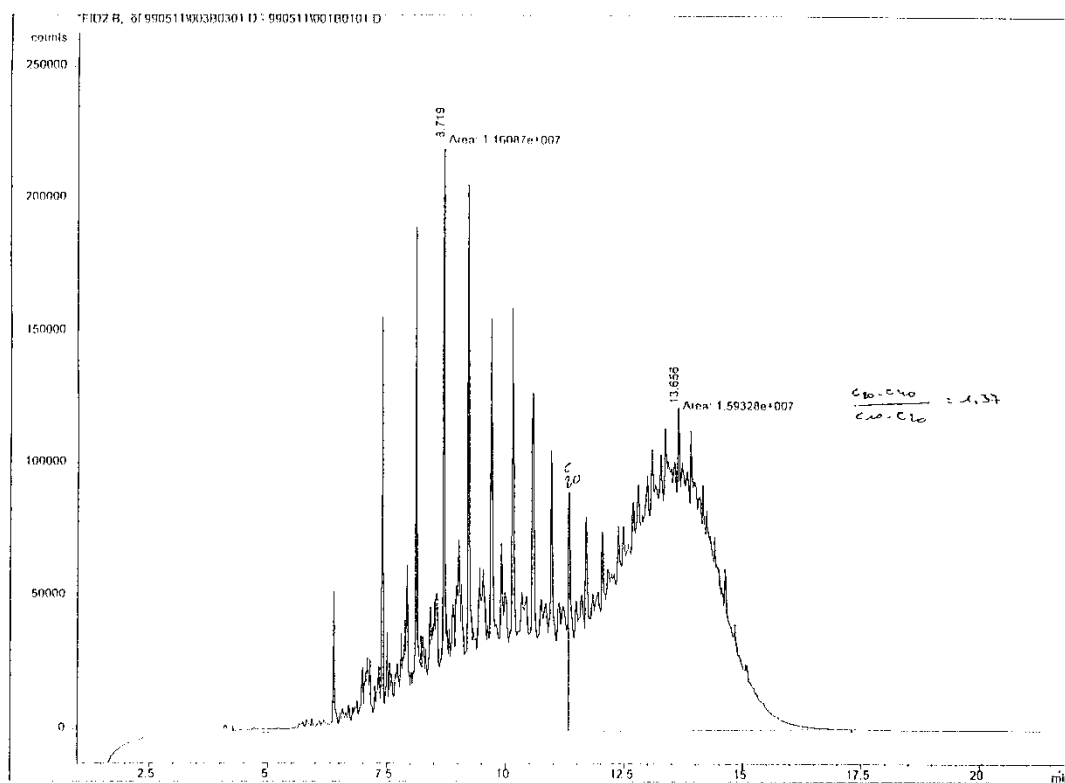
injectiemodus : on-column of ander indien aan bovenvermelde criteria voldaan wordt

injectievolume : 1 µl

GC-programma : 60°C, 5 min, 25°C/min naar 320°C, 6 min (totale duur 22 min)

FID temperatuur : 325°C

BIJLAGE 5 CHROMATOGRAM VAN NMI-OLIE



Polychloorbifenylen en chloorbenzenen in bodemverbeterend middel en meststof

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	APPARATUUR EN MATERIALEN	4
4	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	4
5	MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING	5
6	ANALYSEPROCEDURE	5
6.1	<i>Verzeping (behalve voor stalen met <2%DS)</i>	5
6.2	<i>Verzeping van stalen met <2%DS)</i>	5
6.3	<i>Zuivering van het extract</i>	6
6.4	<i>Meting</i>	6
6.5	<i>Kalibratie</i>	7
6.6	<i>Identificatie</i>	8
6.7	<i>Kwantificering</i>	8
7	KWALITEITSCONTROLE	9
7.1	<i>Responslineariteit</i>	9
7.2	<i>Chromatografische scheiding</i>	9
8	Prestatiekenmerken	10
9	Rapportering	10
	BIJLAGE A Typische GC-MS instellingen voor de analyse van PCB en CBz	11
	BIJLAGE B Typisch totaal ionchromatogram van de kalibratieoplossing	12
	BIJLAGE C Karakteristieke m/z van de natieve PCB en CBz en van de isotoopgemerkte interne standaarden; typische overeenkomstige interne standaarden	13

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/3/X van oktober 2018.

Deze methode wordt gebruikt voor het bepalen van een aantal polychloorbifenyyl-verbindingen (PCB's) en chloorbenzenen (CBz) in afvalstoffen die in of als meststof of bodemverbeterend middel worden gebruikt zoals compost, digestaten, aanverwante input- en outputstromen van de verwerking van organisch biologisch afval, zuiveringsslib.

In deze procedure wordt een methode beschreven voor de extractie, zuivering en analyse van een aantal polychloorbifenyylverbindingen (PCB's) en chloorbenzenen (CBz).

De methode is gericht op de bepaling van volgende componenten :

Polychloorbifenylen

2,4,4'-trichloorbifenyyl (PCB 28)	2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyyl (PCB 138)
2,2',5,5'-tetrachloorbifenyyl (PCB 52)	2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl (PCB 153)
2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyyl (PCB 101)	2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl (PCB 180)
2,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl (PCB 118)	

Chloorbenzenen

1,2,3,4-tetrachloorbenzeen
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen
pentachloorbenzeen
hexachloorbenzeen

Deze methode kan gecombineerd worden met de methode voor de bepaling van minerale olie en PAK in bodemverbeterende middelen en meststoffen (CMA/3/W). In dat geval wordt één verzeeping uitgevoerd en het hexaanextract wordt gesplitst in deelextracten voor de respectievelijke parameters. Elk deelextract moet voldoende staalinname vertegenwoordigen zodat de vereiste bepalingsgrenzen gehaald worden.

2 PRINCIPE

De stalen worden na verkleining en homogenisatie onderworpen aan verzeeping met ethanolische kaliumhydroxide. De niet verzeepde organische componenten worden gerecupereerd door middel van partitie met hexaan. Stalen met een gehalte droge stof tussen 2% en 10% worden vooraf ingedikt tot een droge stof gehalte bekomen wordt van minstens 10% en hoogstens 70%, door middel van drogen aan de lucht bij 40°C. Stalen met minder dan 2% droge stof worden rechtstreeks verzeept. Bij optimalisatie en miniaturisatie door gebruik van GC-MS/MS is het niet verplicht stalen met een droge stof tussen 2% en 10% in te dikken mits een verklaring van gelijkwaardigheid door OVAM. Het hexaanextract wordt gezuiverd over een kolommetje met zure en basische silica. De PCB en CBz worden gemeten met een gaschromatograaf (GC), uitgerust met een massaspectrometrische detector (MS). De kwantificering verloopt volgens de interne standaard methode. Daarbij worden isotoop-gemerkte PCB en CBz voor de verzeeping aan het staal

toegevoegd. De concentraties van de PCB en CBz worden berekend gebruik makend van de geïntegreerde piekoppervlakken van de meest karakteristieke ionen voor de natieve componenten en de interne standaarden.

3 APPARATUUR EN MATERIALEN

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 refluxopstelling : verwarmingsmantels en waterkoelers
- 3.4 refluxkolven van 250 ml met lange hals (1000 ml voor stalen met <2% DS)
- 3.5 gebruikelijk laboratoriumglaswerk
- 3.6 gekalibreerde puntbuisjes
- 3.7 scheidrechters van 1000 ml
- 3.8 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet of een Rotavapor
- 3.9 injectiespuiten voor de additie van interne standaard
- 3.10 glazen chromatografische kolommen, lengte 40 cm, interne diameter 30-40 mm, voorzien van een gefritteerde basis en teflonkraan
- 3.11 GC-MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een lage resolutie massaspectrometer van het quadropool-type en de nodige software. De GC is eventueel uitgerust met een PTV of on-column groot-volume injector. Als alternatief voor GC/MS mag GC-MS/MS toegepast worden.
- 3.12 Fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase (fenylmethylsilicone of overeenkomstige carboraancopolymer), bv. HT-5, 25 m x 0,22 mm x 0,10 µm

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 ethanol, hexaan, aceton : residu-analyse kwaliteit
- 4.2 natriumsulfaat (Na_2SO_4): granulair en watervrij; een geopende verpakking wordt uitgegoten in een schaal en bewaard bij 130°C in een droogoven
- 4.3 kaliumhydroxide : pro analyse kwaliteit
- 4.4 ethanolische kaliumhydroxide (2M) : los 112 g KOH op in 100 ml water en leng aan tot 1 liter met ethanol 96%
- 4.5 geconcentreerd zwavelzuur (H_2SO_4) : 95-98%
- 4.6 natriumhydroxide (NaOH) : pro analyse kwaliteit
- 4.7 silica, geactiveerd: een laag van ongeveer 25 mm silica (70-230 mesh, bv Merck Kieselgel 100) wordt in een schaal verwarmd gedurende minstens 16 u op 130°C en vervolgens bewaard bij 130°C in de droogoven; voor gebruik laat men de schaal in een exsiccator tot kamertemperatuur afkoelen
- 4.8 zure silica (44 % H_2SO_4) : giet 28 g geactiveerde silica en 22 g geconcentreerd zwavelzuur in een erlenmeyer en schud het geheel tot alle agglomeraten verdwenen zijn; bewaar in een afgesloten recipiënt
- 4.9 basische silica (33% NaOH) : aan 33,5 g geactiveerde silica wordt 16,5 g 1 N NaOH oplossing toegevoegd en de erlenmeyer wordt luchtdicht afgesloten. Het geheel wordt geschud tot alle agglomeraten verdwenen zijn; bewaar in een afgesloten recipiënt
- 4.10 interne standaardoplossing : bevat minstens 13C-tetrachloorbenzeen en 13C-hexachloorbenzeen en minstens 3 isotoopgemerkte PCB's , gekozen over het volledige retentietijdsgebied, in een concentratie van bv 10 µg/g per component.

- 4.11 kalibratiewerkoplossingen: uitgaande van oplossingen van de natieve en de isotoop-gemerkte PCB's en CBz worden werkoplossingen bereid die de te analyseren componenten bevatten in oplopende concentraties van bv. 0.02 tot 5 µg/g en de interne standaarden in een constante concentratie van bv. 1 µg/g
- 4.12 recoverystandaard: ter controle van de terugvinding van de interne standaarden. Als recoverystandaard kan bv 13C-PCB-178 of dibromobifenyl gebruikt worden

5 MONSTERBEWARING EN –VOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 VERZEPING (BEHALVE VOOR STALEN MET <2%DS)

- Spoel een refluxopstelling (0.5 uur refluxen met ethanol en 0.5 uur met hexaan)
- Weeg in de refluxkolf een hoeveelheid staal overeenkomend met 5 gram (+0.5 g) droge stof
- Dopeer met interne standaarden (typisch wordt ongeveer 1 µg per interne standaard toegevoegd)
- Voeg 50 ml ethanolische kaliumhydroxide (2M) toe en reflux gedurende 2 uur
- Voeg door de koeler 100 ml hexaan toe en laat nog 10 min koken
- Zet de kookplaat af en voeg door de koeler 100 tot 200 ml water toe, sluit de kolf af met een glazen stop en laat 12 uur rusten om een goede fasenscheiding te bekomen
- Neem zoveel mogelijk van de bovenstaande hexaanfase af

Opmerking : andere procedures van verzeping zijn toegestaan mits een verklaring van gelijkwaardigheid door OVAM

6.2 VERZEPING VAN STALEN MET <2%DS)

- Spoel een refluxopstelling (0.5 uur refluxen met ethanol en 0.5 uur met hexaan)
- Weeg in de refluxkolf 100 g staal in
- Voeg de de interne standaarden toe (typisch wordt ongeveer 1 µg per interne standaard toegevoegd)
- Voeg 150 ml ethanolische kaliumhydroxide (2M) toe en reflux gedurende 2 uur
- Voeg door de koeler 300 ml hexaan toe en laat nog 30 min koken
- Zet de kookplaat af en voeg door de koeler ongeveer 500 ml water toe, sluit de kolf af met een glazen stop en laat het verzepingsmengsel afkoelen
- Breng de inhoud van de refluxkolf over in een scheitrechter van 2000 ml
- Schud het verzepingsmengsel gedurende 3 min manueel of 30 min op de schudbank
- De hexaanfase wordt afgescheiden (eventueel na centrifugatie)

Opmerking : andere procedures van verzeping zijn toegestaan mits een verklaring van gelijkwaardigheid door OVAM

6.3 ZUIVERING VAN HET EXTRACT

- Droog de hexaanfase over natriumsulfaat en damp in onder stikstofstroom tot 2 ml
- Vul een glazen chromatografische kolom (i.d. 30-40 mm) met achtereenvolgens 10 g basische silica, 50 g zure silica en 5 g natriumsulfaat
- Spoel de kolom met 30 ml n-hexaan (laat niet droog komen)
- Breng het ingedampt extract op de kolom en elueer met 200 ml hexaan
- Damp het eluaat in tot 1 ml onder stikstofstroom en voeg aan het eindextract de recoverystandaard toe (typisch wordt ongeveer 1 µg toegevoegd)
- Analyseer de PCB's en CBZ met GC/MS

Opmerkingen :

- Bij stalen die in sterke mate verontreinigd zijn kan een verstoring van de chromatografie optreden. In dat geval kan het extract verder gezuiverd worden door DMSO/hexaan partitie: zie hiervoor de procedure CMA/3/A.

~~Bij gebruik van GC-MS/MS met backflush is het niet nodig om de stalen op te zuiveren mits een verklaring van gelijkwaardigheid door OVAM~~
Bij gebruik van backflush GC is opzuivering van de stalen niet noodzakelijk.

6.4 METING

Van de preparaten en van de kalibratiewerkoplossing wordt typisch 1 µl splitless of on-column in de gaschromatograaf geïnjecteerd. Voor splitless injectie bedraagt de maximum temperatuur 210°C. Alternatief kan groot-volume injectie met een PTV injector of een on-column injector met solvent vapour exit toegepast worden.

De chromatografische scheiding van de componenten wordt uitgevoerd op een apolaire capillaire kolom met chemisch gebonden fase. De detectie van de componenten gebeurt met een lage resolutie massaspectrometer. De opname van het chromatogram gebeurt, afhankelijk van de gewenste gevoeligheid, in SIM of in Scan modus. Typische GC-MS instellingen voor de analyse zijn weergegeven in bijlage A.

Uit het totale geregistreerde signaal worden specifieke ionenchromatogrammen van de te analyseren chloorkoolwaterstoffen, de isotoopgemerkte interne standaarden en de recoverystandaard geëxtraheerd. Voor elke verbinding worden 2 ionen gekozen behorende bij de isotoopcluster van het moleculaire ion of een meer intens fragmention. Typische ionenchromatogrammen voor de kalibratieoplossing zijn weergegeven in bijlage B.

6.5 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende PCB's en CBz gebeurt volgens de zgn. interne standaard-methode. Hierbij wordt elke component gekwantificeerd t.o.v. een bepaalde isotoop-gemerkte interne standaard die vlak voor de verzeping aan het monster werd toegevoegd.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D):

- aan de hand van de relatieve responsfactor (RRF), bepaald met één kalibratieoplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten minstens één kalibratieoplossing geïnjecteerd. De RRFen voor elke te bepalen component worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de overeenkomstige interne standaarden :

$$RRF = \frac{A \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C}$$

met

RRF = relatieve responsfactor van de natieve component

A = piekoppervlakte van natieve component in de kalibratieoplossing

C = concentratie van de natieve component in de kalibratieoplossing (µg/ml)

C_{IS} = concentratie van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing (µg/ml)

A_{IS} = piekoppervlakte van de overeenkomstige interne standaard in de kalibratieoplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratieoplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd.

- aan de hand van 'bracketing'. De kalibratiereeks wordt geïnjecteerd minstens bij het begin en bij het einde van de meetreeks. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.
- aan de hand van kalibratierechten. In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.
- aan de hand van kwadratische curven. Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratie-oplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet

van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.

Opmerking:

Voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard berekend wordt t.o.v. de overeenkomstige recoverystandaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \cdot C_{RS}}{A_{RS} \cdot C_{is}}$$

met

RRF_{is} = relatieve responsfactor van de interne standaard

A_{is} = piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratie- oplossing

C_{is} = concentratie van de interne standaard in de kalibratieoplossing (µg/ml)

C_{RS} = concentratie van de overeenkomstige recoverystandaard in dekalibratieoplossing (µg/ml)

A_{RS} = piekoppervlakte van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratie-oplossing

6.6 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid PCB's en CBz in de stalen wordt bevestigd op basis van de criteria voor retentietijden en ionenverhoudingen zoals vermeld in CMA/6/D.

De identificatie van interne standaarden is eveneens gebaseerd op de karakteristieke m/z en de signaal/ruis verhouding, en verder op de elutievolgorde zoals experimenteel vastgelegd. In bijlage C zijn de karakteristieke m/z van de natieve componenten en de isotoopgemerkte interne standaarden weergegeven, en staat voor elke component een typische overeenkomstige interne standaard vermeld.

6.7 KWANTIFICERING

Voor de monsterextracten worden op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen de ionenchromatogrammen geregistreerd. Van de geïdentificeerde chloorkoolwaterstoffen worden de piekoppervlakten behorende bij het meest intense ion berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

De terugvindingen van de inwendige standaarden worden berekend aan de hand van hun relatieve responsfactor.

7 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

7.1 RESPONSILINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6. Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een met nonaan verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de inwendige standaard nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

7.2 CHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van de scheiding van een kritisch paar waaraan een minimum scheidingspercentage kan toegekend worden; bv. voor een HT-5 kolom met specificaties vermeld in bijlage A kan voor het kritisch paar PCB-28 en PCB-31 een scheidingspercentage van 50% geeist worden (beide componenten dienen in ongeveer gelijke concentraties aanwezig te zijn in het kalibratiemengsel).

Alternatief kan de kolomkwaliteit geverifieerd worden aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard. Het aantal platen N_{th} wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left(\frac{t_{R_i}}{w_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is t_{R_i} de waargenomen retentietijd voor de verbinding i en $w_{1/2}$ de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

Scheiding van PCB: er blijken geen GC-kolommen beschikbaar te zijn waarmee alle kritische PCB-paren gescheiden zijn. Daarom dient ofwel het koppel PCB-28/PCB-31 gescheiden te zijn, ofwel het koppel PCB-138/PCB163.

De scheiding kan op 3 manieren gecontroleerd worden:

- (1) Aan de hand van de piekresolutie. De resolutie dient minsten 0.5 te bedragen. De resolutie wordt gedefinieerd als de verhouding van de afstand tussen de maxima van twee pieken enerzijds en hun gemiddelde piekbreedte aan de basis anderzijds.
- (2) Aan de hand van de piekhoogte en de valleihogte : de verhouding tussen de valleihogte enerzijds en de hoogte van de piek met de laagste respons dient kleiner te zijn dan 0,7.
- (3) Alternatief kan gebruik gemaakt worden van de verhouding tussen enerzijds (piekhoogte laagste piek – valleihogte) en anderzijds de piekhoogte van de laagste piek, deze verhouding dient groter te zijn dan 0,5.

8 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

9 RAPPORTERING

Voor stalen geanalyseerd onder erkenning wordt voor de rapportering (eenheden en maximale rapportagegrenzen) verwezen naar CMA/6/A.

Opmerking: 1,2,3,5-tetrachloorbenzeen en 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen coëlueren op een apolaire kolom; ze kunnen ook massaspectrometrisch niet onderscheiden worden. Deze isomeren worden dan ook niet individueel maar als som gerapporteerd.

BIJLAGE A**TYPISCHE GC-MS INSTELLINGEN VOOR DE ANALYSE VAN PCB EN CBZ**

Kolomspecificaties : HT-5 of equivalent, 25 m x 0.22 mm x 0.10 µm

GC-instellingen

Draaggas en druk : Helium, 70 kPa

Injectiemodus : on-column

Injectievolume : 1 µl

Interfacetemperatuur : 275°C

MS-instellingen

Brontemperatuur : 250°C

Electronenenergie : 70 eV

SIM-ionen : zie bijlage C

Temperatuursprogrammatie GC-oven

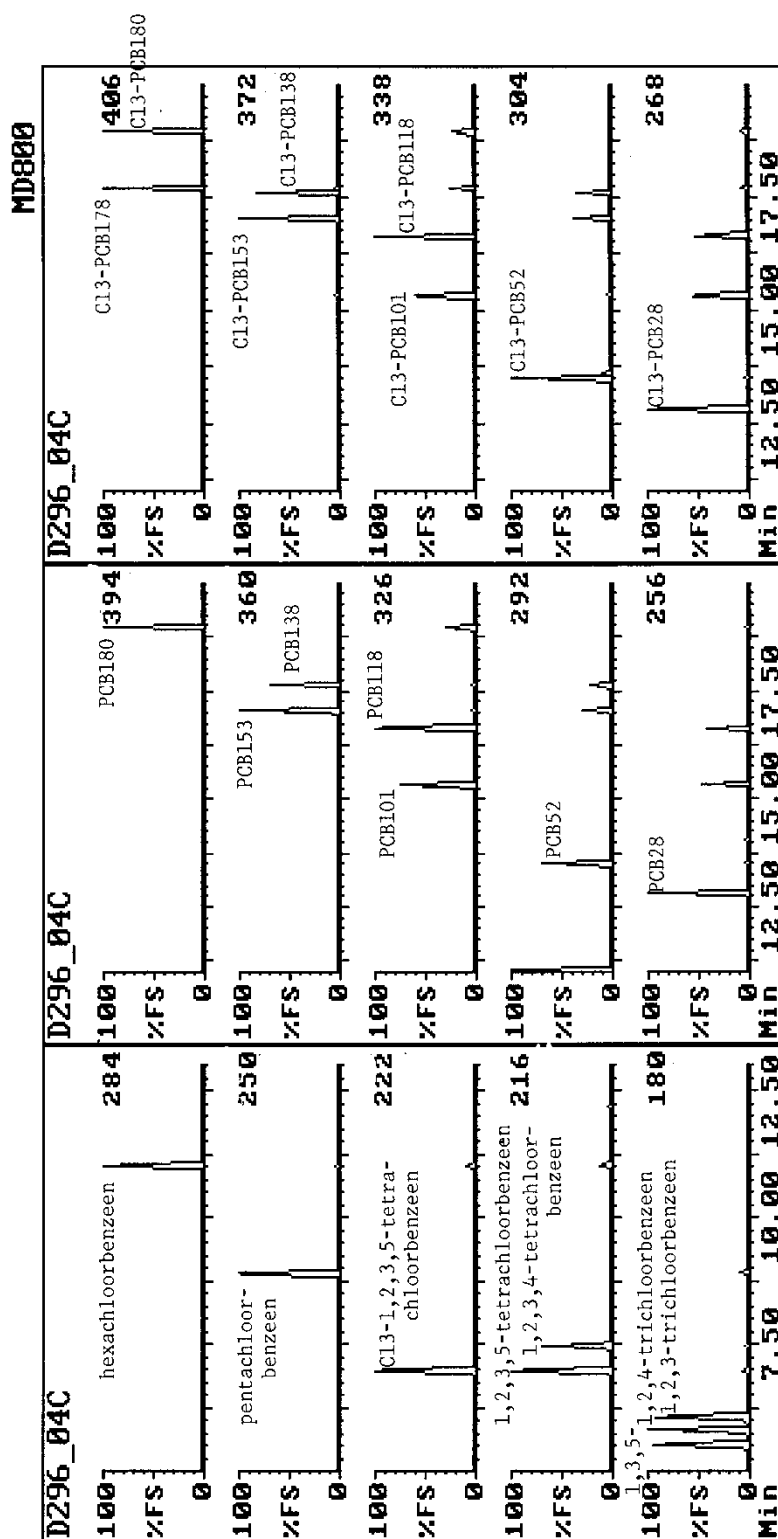
155°C, isotherm gedurende 1 min

155°C → 260°C aan 5°C / min (hold 0 min)

260°C → 320°C aan 20°C / min (hold 5 min)

BIJLAGE B

TYPISCH TOTAAL IONCHROMATOGRAM VAN DE KALIBRATIEOPLOSSING



BIJLAGE C**KARAKTERISTIEKE M/Z VAN DE NATIEVE PCB EN CBZ EN VAN DE
ISOTOOPGEMERKTE INTERNE STANDAARDEN; TYPISCHE OVEREENKOMSTIGE
INTERNE STANDAARDEN**

Verbinding	m/z(1)	m/z(2)	m/z (3)	overeenkomstige IS
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen	214	216	218	13C-tetrachloorbenzeen
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	214	216	218	13C-tetrachloorbenzeen
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	214	216	218	13C-tetrachloorbenzeen
pentachloorbenzeen	250	252	248	13C-tetrachloorbenzeen
hexachloorbenzeen	284	286	282	13C-hexachloorbenzeen
PCB 28	256	258	260	13C-PCB 28
PCB 52	290	292	294	13C-PCB 52
PCB 101	326	328	324	13C-PCB 101
PCB 118	326	328	324	13C-PCB 118
PCB 153	360	362	358	13C-PCB 153
PCB 138	360	362	358	13C-PCB 138
PCB 180	394	396	398	13C-PCB 180
inwendige standaarden				
13C-1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	224	226	222	
13C-hexachloorbenzeen	290	292	288	
13C-PCB 28	268	270	272	
13C-PCB 52	302	304	306	
13C-PCB 101	338	340	336	
13C-PCB 118	338	340	336	
13C-PCB 153	372	374	370	
13C-PCB 138	372	374	370	
13C-PCB 180	406	408	410	
recovery standaard				
13C-PCB 178	406	408	410	

Organochloorpesticiden in bagger- en ruimingsspecie

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
2.1	<i>Staalvoorbereiding</i>	3
2.2	<i>Analyse</i>	3
3	APPARATUUR EN MATERIAAL	4
4	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	4
5	MONSTERBEWARING EN MONSTERVOORBEHANDELING	5
6	ANALYSEPROCEDURE	5
6.1	<i>Extractie en zuivering</i>	5
6.2	<i>Analyse</i>	6
6.2.1	Meting	6
6.2.2	Identificatie	6
6.2.3	Kalibratie	6
6.2.4	Kwantificering	8
7	KwaliteitsCONTROLE	8
7.1	<i>Responslineariteit</i>	8
7.2	<i>Gaschromatografische scheiding</i>	8
8	Prestatiekenmerken	8
9	RAPPORTERING	9
BIJLAGE A Voorbeeld van LV-GC/MS GC-MS/MS-instellingen voor de bepaling van OCP in baggerspecie		10
BIJLAGE B Karakteristieke ionen transities en typische retentietijden van de OCP (DB-XLB kolom, 30m x 0.25mm x 0.25 µm)		11

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure van CMA/3/Y van november 2018.

In deze procedure wordt een methode beschreven voor de extractie, zuivering en analyse van een aantal organochloorpesticiden (OCP's) in bagger- en ruimingsspecie. De methode is eveneens toepasbaar op waterbodem. De lijst van verbindingen is hieronder weergegeven:

alfa-HCH (hexachloorcyclohexaan)	alfa-chloordaan (cis-chloordaan)
beta-HCH	gamma-chloordaan (trans-chloordaan)
gamma-HCH (lindaan)	o,p'-DDD
aldrin	p,p'-DDD
dieldrin	o,p'-DDE
alfa-endosulfan	p,p'-DDE
beta-endosulfan	o,p'-DDT
endosulfansulfaat	p,p'-DDT

De bepalingsgrenzen van de methode zijn afhankelijk van de verbinding en van de graad van verontreiniging van het monster, en kunnen variëren tussen 1 en 50 µg/kg ds per OCP.

Opmerking : de resultaten van aldrin die met deze methode bekomen worden zijn meestal een onderschatting.

2 PRINCIPE

2.1 STAALVOORBEREIDING

De staalopwerking wordt uitgevoerd door middel van QUECHERS. Aan ongeveer 10 gram nat staal wordt interne standaard toegevoegd. Het staal wordt vervolgens geëxtraheerd door **te schudden**, te soniceren of te vortexen met acetonitrile. Na centrifugatie wordt de bovenstaande fase geschud met zouten (watervrij magnesiumsulfaat en natriumacetaat). De bovenstaande fase wordt vervolgens opgezuiverd met een combinatie van adsorbentia : 'octadecyl' (C18), 'primary/secondary amine exchange material' (PSA) en 'graphitized carbon black' (GCB). Het extract wordt ingedampt en opgezuiverd door middel van fractionering met gelpermeatiechromatografie (GPC), en de relevante fractie wordt geanalyseerd. Als alternatief voor de GPC-zuivering kan backflush injectie toegepast worden.

2.2 ANALYSE

De extracten worden geanalyseerd met een gaschromatograaf uitgerust met een tandem massaspectrometrische detector (GC-MS/MS). De detectie gebeurt in SRM modus. De identificatie gebeurt aan de hand van de retentietijd en van de verhoudingen van de transitities. De kwantificering gebeurt door integratie van de piekoppervlakken behorend bij de chromatogrammen van de karakteristiek ionen. Er wordt gebruik gemaakt van de interne standaard methode waarbij de HCHs berekend worden t.o.v. 13C-HCH en de overige OCP t.o.v. 13C-p,p'-DDE.

Opmerking : bijkomend kunnen nog andere interne standaarden toegevoegd worden, bv. D4-p,p'-DDT als interne standaard voor de DDTs.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 analytische balans met een afleesnauwkeurigheid van 0,1 mg
- 3.2 bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0,01 g
- 3.3 injectiespuiten van 50-250 µl voor het doperen met interne standaard
- 3.4 eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet
- 3.5 maatcilinder (100 ml)
- 3.6 QUECHERS-kit, bestaande uit een zoutrecipiënt met watervrij magnesiumsulfaat en natriumacetaat (bv. Restek Q-Sep Q150) en een adsorbensrecipiënt met een combinatie van magnesiumsulfaat, C18, PSA en GCB (bv. Restek Q-Sep Q352)
- 3.7 een GPC-opstelling voorzien van een fractiecollector. Voor de fractionering wordt bv een Waters Envirogelkolom gebruikt (bestaande uit een prekolommetje, een kolom van 19x150mm en kolom van 19x300mm, in serie aan elkaar gekoppeld). Het injectievolume bedraagt 2 ml. Als eluens wordt dichloormethaan gebruikt met een debiet van 4 ml/min. Het elutievenster van de OCP-fractie dient vooraf bepaald te worden (typisch 16 tot 24 minuten).
- 3.8 GC-MS/MS bestaande uit een capillaire gaschromatograaf, een autosampler, een tandem massaspectrometer en een PC met sturings- en dataverwerkingsprogramma. De GC is eventueel uitgerust met een PTV (programmed temperature vaporiser) of on-column groot-volume injector.
- 3.9 fused silica GC-kolom met apolaire stationaire fase, bv. DB-XLB, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 4.1 acetonitrile, dichloormethaan : voor residu-analyse
- 4.2 natriumsulfaat (Na₂SO₄): poeder, watervrij. Na₂SO₄ wordt in de droogoven bewaard bij 130°C
- 4.3 hoofdstandaardoplossingen van organochloorpesticiden:
 - van elke bovenstaande chloorpesticide wordt een afzonderlijke hoofdstandaard van bvb. 100 µg/g in hexaan of een ander alkaan gemaakt. Deze wordt bereid uit zuiver standaard-materiaal.
- 4.4 hoofdstandaardoplossingen van 13C-p,p'-DDE en 13C-beta-HCH (interne standaarden):
 - deze standaardoplossingen wordt bereid uitgaande van zuiver standaard materiaal. De oplossingen bevatten bvb. 100 µg/g in hexaan of een ander alkaan
- 4.5 doperingsstandaardoplossing van 13C-p,p'-DDE en 13C-beta-HCH (interne standaarden):
 - uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen 13C-p,p'-DDT en 13C-beta-HCH wordt een verdunning van bvb. 20 µg/g in hexaan of een ander alkaan gemaakt
- 4.6 doperingsoplossing recoverystandaard : als recoverystandaard kan elke verbinding gebruikt worden die elueert in het gebied van de OCP en die niet interfereert met de natieve OCP of de interne standaarden. De doperingsoplossing bevat bvb. 20 µg/g recoverystandaard in hexaan.
- 4.7 kalibratiestandaard werkoplossing van OCP's:
 - uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van natieve en 13C-gemerkte verbindingen en van de doperingsoplossing van de recoverystandaard wordt

- een verdunning in dichloormethaan of hexaan of een ander alkaan gemaakt die elke verbinding in een concentratie van bvb. 1 µg/g bevat
- 4.7 standaard werkoplossingen voor lineariteitscontrole:
- uitgaande van de bovenstaande hoofdstandaardoplossingen van natieve en ¹³C-gemerkte verbindingen wordt een verdunningsreeks gemaakt, waarbij de concentratie van elke natieve component varieert en de concentratie van de interne standaard constant gehouden wordt op bvb. 1 µg/g

Opmerking : de aanmaak van standaarden kan ook gebeuren aan de hand van aangekochte mengstandaarden

5 MONSTERBEWARING EN MONSTERVOORBEHANDELING

Voor de monsterconservering en –bewaring wordt verwezen naar CMA/1/B.

Voor de monstervoorbehandeling wordt verwezen naar CMA/5/B.3.

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 EXTRACTIE EN ZUIVERING

Het monster wordt gehomogeniseerd door omroeren. Eventueel bovenstaand water wordt gedecanteerd. De extractie en zuivering gebeuren aan de hand van QUECHERS :

- weeg ongeveer 10 gram nat staal in een centrifugatiebuisje en dopeer met interne standaard
- voeg 20 ml acetonitrile toe en sluit het recipiënt af
- soniceer gedurende 2 uur, het centrifugatiebuisje wordt af en toe opgeschud. Alternatief kan 3 min gevortext worden **of 1 uur geschud**.
- centrifugeer (3000 T/min, 5 min)
- breng de bovenstaande fase over in het QUECHERS-buisje met magnesiumsulfaat en natriumacetaat (bv Q-Sep Q150)
Opmerking : indien de hoeveelheid magnesiumsulfaat niet volstaat om het extract te drogen mag een extra hoeveelheid toegevoegd worden
- schud krachtig gedurende 1 minuut
- centrifugeer (3000 T/min, 5 min)
- breng de bovenstaande fase over naar het busje met adsorbentia (bv Q-Sep Q352)
- schud krachtig gedurende 1 minuut
- centrifugeer (3000 T/min, 5 min)
- neem zoveel mogelijk af van de bovenstaande fase, damp in tot bijna droog en voeg 10 ml dichloormethaan toe
- droog het dichloormethaanextract over een busje met natriumsulfaat
- damp in tot 2.2 ml

Het extract wordt vervolgens opgezuiverd over GPC om hoogmoleculaire verbindingen en zwavel te verwijderen. De procedure is in detail beschreven in CMA/3/Z.

- vang de OCP-fractie op en damp in tot 1 ml en dopeer met recoverystandaard

Opmerking: als alternatief voor de GPC-zuivering kan backflush injectie toegepast worden, indien nodig gecombineerd met zwavelverwijdering dmv koperpoeder.

6.2 ANALYSE

6.2.1 METING

Van de preparaten en van de standaard-werkoplossing voor kalibratie wordt 1 µl splitless of on-column in de gaschromatograaf geïnjecteerd. Alternatief kan groot-volume injectie met een PTV-injector of een on-column injector met solvent vapour exit toegepast worden.

De chromatografische scheiding van de componenten wordt normaal uitgevoerd op een apolaire capillaire kolom met chemisch gebonden fase.

De detectie van de componenten gebeurt met tandem massaspectrometer. De opname van het chromatogram gebeurt in SRM modus. Typische PTV-GC-MS/MS instellingen zijn gegeven in bijlage A. De transities voor kwantificering en confirmatie alsook de retentietijden bekomen met de typische instellingen zijn weergegeven in bijlage B.

6.2.2 IDENTIFICATIE

De aanwezigheid van natieve OCP's in de monsters wordt bevestigd op basis van criteria zoals vermeld in CMA/6/D.

De identificatie van de interne standaard is eveneens gebaseerd op deze criteria. De geïdentificeerde pieken worden geïntegreerd met de software van het apparaat en manueel geverifieerd.

6.2.3 KALIBRATIE

De kwantitatieve bepaling van de verschillende OCP's gebeurt volgens de interne standaard methode. Hierbij wordt elke component, uitgezonderd de HCHs, gekwantificeerd t.o.v. 13C-p,p'-DDE, die bij het begin van de extractie aan het monster werd toegevoegd. De HCHs worden gekwantificeerd t.o.v. 13C-beta-HCH.

De kalibratie kan op een aantal verschillende manieren gebeuren (voor de kwaliteitseisen waaraan de kalibratie moet voldoen wordt verwezen naar CMA/6/D) :

Kalibratierechte

In dit geval worden aan het begin van de analysereeks minimaal 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan 0 en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend.

Gemiddelde RRF

De relatieve responsfactor (RRF) wordt bepaald met minstens één kalibratieoplossing. Deze werkwijze kan gevolgd worden indien de RRFen binnen bepaalde grenzen constant zijn over het meetgebied. Hierbij wordt minstens aan het begin en op het einde van elke analysereeks, en verder om een welbepaald aantal preparaten minstens één kalibratieoplossing geïnjecteerd. De RRFen voor elke te bepalen component worden vervolgens bepaald uit de verhouding van de oppervlakten en concentraties van de natieve componenten en de interne standaard :

$$RRF_i = \frac{A_i \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C_i}$$

met

RRFi = relatieve responsfactor van het pesticide

A_i = piekoppervlakte van het pesticide bij injectie van de kalibratieoplossing

C_i = concentratie (in ng/μl) van het pesticide in de kalibratieoplossing

C_{IS} = concentratie (in ng/μl) van de interne standaard in de kalibratieoplossing

A_{IS} = piekoppervlakte van de interne standaard in de kalibratieoplossing

De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratieoplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd. De RRFen van de 2 kalibratieoplossingen mogen niet meer dan 10 % van dat gemiddelde afwijken.

Opmerking:

Voor de berekening van de terugvinding van de interne standaarden wordt doorgaans de RRF-methode toegepast, waarbij de RRF van een interne standaard berekend wordt t.o.v. de overeenkomstige recoverystandaard met onderstaande formule:

$$RRF_{is} = \frac{A_{is} \cdot C_{RS}}{A_{RS} \cdot C_{is}}$$

met

RRF_{is} = relatieve responsfactor van de interne standaard

A_{is} = piekoppervlakte van de interne standaard bij injectie van de kalibratieoplossing

C_{is} = concentratie van de interne standaard in de kalibratieoplossing (μg/ml)

C_{RS} = concentratie van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratieoplossing (μg/ml)

A_{RS} = piekoppervlakte van de overeenkomstige recoverystandaard in de kalibratieoplossing

Bracketing

De kalibratiereeks wordt geïnjecteerd minstens bij het begin en bij het einde van de meetreeks. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is.

Kwadratische curven

Indien bij de lineariteitstest gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kunnen kwadratische curven gebruikt worden voor de kalibratie. Daartoe worden aan het begin van de analysereeks minimaal 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Op de X-as en de Y-as worden de verhoudingen uitgezet van resp. de concentraties en de piekoppervlakten van de natieve component en de overeenkomstige interne standaard. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend.

6.2.4 KWANTIFICERING

Voor de monsterextracten worden op identieke wijze als hierboven beschreven voor de standaardoplossingen de ionenchromatogrammen geregistreerd. Van de geïdentificeerde chloorkoolwaterstoffen worden de piekoppervlakten behorende bij het meest intense ion berekend. Uitgaande van de integratiewaarden voor het monster en de relatieve responsfactoren of kalibratierechte/curve bepaald voor de kalibratiestandaard worden de gehalten van de verschillende verbindingen in het monster berekend.

7 KWALITEITSCONTROLE

Voor de kwaliteitseisen ivm kalibratie, procedureblanco, terugvinding van de interne standaard, controle op gevoeligheid, controlestaal en controlestandaard wordt verwezen naar CMA/6/D.

7.1 RESPONSLINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6.

Stelt men bij de monsteranalyse een overschrijding van de bovenste lineaire grens vast, d.i. de hoogst geregistreeerde oppervlakte in het lineaire gebied, dan moet de analyse hernomen worden startend van een met nonaan verdunde hoeveelheid monsterextract, voor zover het signaal van de inwendige standaard nog voldoende intens is, of startend van een geringere hoeveelheid monster.

7.2 GASCHROMATOGRAFISCHE SCHEIDING

De kolomkwaliteit wordt geverifieerd aan de hand van de scheiding van een kritisch paar in het chromatogram van de kalibratieoplossing. Het chromatografisch scheidingspercentage (gelijk aan hoogte vallei / hoogte laagste piek) dient kleiner te zijn dan een vooraf bepaalde limietwaarde (beide componenten dienen in ongeveer gelijke concentraties aanwezig te zijn in het kalibratiemengsel).

Alternatief kan de kolomkwaliteit geverifieerd worden aan de hand van het aantal theoretische platen, berekend op basis van de piekarakteristieken voor een gekozen verbinding in het chromatogram van de kalibratiestandaard. Het aantal platen N_{th} wordt gegeven door :

$$N_{th} = 5.54 * \left(\frac{t_{R_i}}{w_{1/2}} \right)^2$$

Hierbij is t_{R_i} de waargenomen retentietijd voor de verbinding i en $w_{1/2}$ de piekbreedte op halve hoogte, uitgedrukt in dezelfde tijdseenheid.

Om een continue controle te hebben over de kolomkwaliteit is het zinvol de scheidingskarakteristieken uit te zetten in een controlekaart.

8 PRESTATIEKENMERKEN

Voor de prestatiekenmerken wordt verwezen naar CMA deel 6.

9 RAPPORTERING

Voor stalen geanalyseerd onder erkenning wordt voor de rapportering (eenheden en maximale rapportagegrenzen) verwezen naar CMA/6/A.

De som van de OCP wordt berekend volgens het “lower bound” principe (concentraties kleiner dan de rapporteergrens worden gelijk gesteld aan nul).

BIJLAGE A**VOORBEELD VAN GC-MS/MS INSTELLINGEN VOOR DE BEPALING VAN OCP IN BAGGERSPECIE*****Autosampler instellingen***

- injection volume	10 µl
- injection speed	5 µl/s
- pre inject delay	300 ms
- post inject delay	300 ms

PTV-instellingen

- injection temperature	45 °C
- injection time	0.3 min
- injection pressure	10 kPa
- evaporation time	0.2 min
- evaporation pressure	10 kPa
- evaporation flow	50 ml/min
- transfer time	6 min
- transfer pressure	100 kPa
- transfer temperature	350 °C @ 5°C/s
- splitless time	3 min

GC-MS/MS instellingen

- oventemperatuursprogramma :

<i>initial</i>	40 °C (4 min)
<i>rate 1</i>	15 °C/min
<i>level 1</i>	160 °C (0 min)
<i>rate 2</i>	5 °C/min
<i>level 2</i>	320 °C (6 min)

- Mode	tSRM
- Cycle tijd	0.15 s
- Collision gas pressure	1.3 mTorr
- Emissiestroom	50 µA
- Interface temperatuur	310 °C
- Bron temperatuur	230 °C

BIJLAGE B**KARAKTERISTIEKE TRANSITIES EN TYPISCHE RETENTIETIJDEN VAN DE OCP (DB-XLB KOLOM, 30M X 0.25MM X 0.25 µM)**

Component	Typische retentietijd (min)	Kwantificeringstransitie		Confirmatietransitie	
		Moederion (m/z)	Dochterion (m/z)	Moederion (m/z)	Dochterion (m/z)
alfa -HCH	16.48	181	145	183	147
beta-HCH	17.84	181	145	183	147
gamma-HCH	17.16	181	145	183	147
aldrin	19.40	263	193	265	193
dieldrin	22.44	263	193	265	193
alfa-endosulfan	21.67	241	206	243	208
beta-endosulfan	24.02	241	206	243	208
endosulfansulfaat	25.34	272	237	274	239
trans-chloordaan	21.60	373	266	375	266
cis-chloordaan	21.47	373	266	375	266
o,p'-DDE	21,12	246	176	248	176
p,p'-DDE	22,23	246	176	248	176
o,p'-DDD	22,49	235	165	237	165
p,p'-DDD	23,43	235	165	237	165
o,p'-DDT	23,86	235	165	237	165
p,p'-DDT	24,83	235	165	237	165
13C-beta-HCH	17.84	187	151	189	153
13C-p,p'-DDE	22.20	258	188	260	188

Gel permeatie chromatografie (GPC) voor de zuivering van monsterextracten

~~ONTWERP~~

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	APPARATUUR EN MATERIAAL	3
4	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	4
5	PROCEDURE	4
5.1	<i>Werkvoorwaarden van de GPC</i>	4
5.2	<i>Calibratie van de GPC : bepaling van de elutievensters</i>	4
5.3	<i>Fractionering van het staaextract</i>	4
6	KWALITEITSCONTROLE	4
6.1	<i>Controle van de elutievensters</i>	4
BIJLAGE A Lijst van componenten die geschikt zijn voor GPC-zuivering (niet limitatieve lijst)		5

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt ontwerpprocedure CMA/3/Z van december 2010. Gel permeatie chromatografie (GPC) is een scheidingstechniek die gebaseerd is op deeltjesgrootte. Deze procedure beschrijft de toepassing van GPC als zuiveringsmethode voor extracten ter bepaling van organische parameters. Hoogmoleculaire stoffen die dmv GPC uit het extract verwijderd kunnen worden zijn bv. vetten, natuurlijke en synthetische polymeren, harsen, proteïnes, cellulair materiaal, steroïden en moleculaire zwavel. De methode kan toegepast worden op extracten voor de meting van polycyclische aromatische koolwaterstoffen, polychloorbifenylen, matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen en gaschromatografeerbare pesticides (zie lijst in bijlage A).

Opmerkingen :

- GPC is niet geschikt voor de verwijdering van stoorpieken die bij de meting in het chromatogram interfereren met de te bepalen componenten. Wel kunnen met GPC hoogkokende stoffen verwijderd worden die anders de injectiepoort en het eerste stuk van de kolom zouden contamineren;
- endrinaldehyde gaat bij de GPC-zuivering grotendeels verloren. Voor de pesticides simazine, prometryn en cyanazine is de terugvinding aan de lage kant (60-80%).

2 PRINCIPE

De hier beschreven methode is gebaseerd op een Waters Envirogel kolom die geëluëerd wordt met dichloromethaan. Alternatieve systemen (bv. BioBeads met een solventcombinatie van cyclohexaan en ethylacetaat) zijn ook bruikbaar. Op de GPC-kolom vindt een scheiding plaats op basis van molecuulgrootte : de grotere moleculen elueren eerst, de kleinste laatst. Voor routinematige analyse wordt de GPC-kolom gekoppeld aan een injectie-automaat en een fractiecollector. De hoogmoleculaire interferenties (zoals vetten en polymeren) worden in een eerste (afval)fractie opgevangen. In de volgende (analyse)fractie worden de te analyseren componenten opgevangen, en deze fractie wordt bewaard om verder op te werken of te analyseren. Tenslotte elueert de elementaire zwavel, die in een derde (afval)fractie opgevangen wordt.

De fractiecollector dient zodanig geprogrammeerd te worden dat start- en stoptijden voor het opvangen van de analysefractie overeenkomen met het elutievenster van de te bepalen componenten. Dit elutievenster wordt vooraf bepaald en dient regelmatig gecontroleerd te worden.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- LC-systeem, voorzien van een auto-injector en een fractiecollector. De LC dient geschikt te zijn voor het gebruik van dichloormethaan als eluens. De injector moet geschikt zijn voor een injectievolume van minstens 2 ml. Optioneel is de LC uitgerust met een UV-detector.
- Waters Envirogel kolommen met respectievelijke dimensies 19x150mm en 19x300mm. Deze worden in serie gekoppeld en functioneren als 1 kolom van 450 mm lengte. De kolommen worden gemonteerd volgens de handleiding van de fabrikant.
- Monsterflesjes voor de auto-injector
- Opvangvials voor de fractiecollector
- Eenheid voor indampen onder stikstofstroom met regelbaar debiet

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- Dichloormethaan: residuanalyse
- Standaardoplossingen in dichloormethaan van PAK, PCB, gaschromatografeerbare pesticides en matig vluchtige koolwaterstoffen voor de bepaling van de elutievensters.

5 PROCEDURE

5.1 WERKVOORWAARDEN VAN DE GPC

- Eluens : dichloormethaan
- Debiet : 4 ml/min
- Injectievolume : 2 ml

5.2 CALIBRATIE VAN DE GPC : BEPALING VAN DE ELUTIEVENSTERS

Voor de bepaling van de elutievensters wordt een standaard in dichloormethaan op de GPC geïnjecteerd. De standaard bevat alle componenten waarvoor het elutievenster bepaald dient te worden. Het eluaat wordt opgevangen in een aantal opeenvolgende fracties, elk overeenkomend met 1.5 minuten elutietijd (of 6 ml eluensvolume). Alle fracties worden ingedampt tot 1 ml en na additie van interne standaard geanalyseerd met GC/MS (voor de keuze van interne standaarden en de GC/MS meetcondities wordt verwezen naar de respectievelijke CMA-procedures). De concentratie van elke component in elke fractie wordt procentueel uitgedrukt tov het totaal van alle fracties. In bijlage 2 is een typische fractieverdeling weergegeven. Daaruit valt o.a. af te leiden dat de gaschromatografeerbare pesticides onder de gegeven condities elueren 14.5 tot 23.5 min, de PAK van 19 tot 25 min, de PCB van 19 tot 22 min, en de overige matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen van 19 tot 23.5 min.

5.3 FRACTIONERING VAN HET STAALEXTRACT

Indien nodig wordt het extract eerst omgezet naar dichloormethaan. Dit is noodzakelijk omdat de GPC-kolom beschadigd kan raken door andere solventen (bv. hexaan). Het extract wordt daarbij op een volume van ongeveer 2.2 ml gebracht, zodat de autosampler 2 ml kan afnemen voor de injectie. Programmeer de fractiecollector zodanig dat de fractie die de te bepalen componenten bevat opgevangen wordt. In geval de zuivering moet dienen voor de bepaling van PAK zal men bij de stalen dus typisch de fractie 19 tot 25 min opvangen.

6 KWALITEITSCONTROLE

6.1 CONTROLE VAN DE ELUTIEVENSTERS

Op regelmatige basis (afhankelijk van het gebruik, in routine bv. éénmaal per week) worden de retentietijden op de GPC-kolom gecontroleerd. Dit kan gebeuren door een volledige hercalibratie zoals beschreven onder 5.2. Alternatief (bij frequent gebruik) kan de retentietijd van een UV-detecteerbare component (bv. anthraceen) gemeten worden aan de hand van de UV-detector. Deze retentietijd mag niet meer dan 5% verschuiven tov de initiële calibratie, zoniet dient een hercalibratie uitgevoerd te worden zoals beschreven onder 5.2.

BIJLAGE A**LIJST VAN COMPONENTEN DIE GESCHIKT ZIJN VOOR GPC-ZUIVERING (NIET LIMITATIEVE LIJST)***Polycyclische aromatische koolwaterstoffen*

naftaleen
acenaftyleen
acenaftteen
fluoreen
fenantreen
anthraceen
fluorantheen
pyreen
benz(a)anthraceen
chryseen
benzo(b)fluorantheen
benzo(k)fluorantheen
benzo(a)pyreen
indeno(1,2,3,cd)pyreen
dibenzo(a,h)anthraceen
benzo(g,h,i)peryleen

Polychloorbifenylen

2,4,4'-trichloorbifenyyl (PCB 28)
2,2',5,5'-tetrachloorbifenyyl (PCB 52)
2,2',4,5,5'-pentachloorbifenyyl (PCB 101)
2,3',4,4',5-pentachloorbifenyyl (PCB 118)
2,2',3,4,4',5'-hexachloorbifenyyl (PCB 138)
2,2',4,4',5,5'-hexachloorbifenyyl (PCB 153)
2,2',3,4,4',5,5'-heptachloorbifenyyl (PCB 180)

Matig vluchtige chloorkoolwaterstoffen

1,2,3-trichloorbenzeen
1,2,4-trichloorbenzeen
1,3,5-trichloorbenzeen
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen
1,2,4,5-tetrachloorbenzeen
1,2,3,5-tetrachloorbenzeen
pentachloorbenzeen
hexachloorbenzeen
hexachloorethaan
hexachloorbutadien
1-chloornaftaleen
2-chloornaftaleen

BIJLAGE A Vervolg*Gaschromatografeerbare pesticides*

2,3,5,6-tetrachloornitrobenzeen (TCNB)

trifluralin

alfa-BHC

hexachloorbenzeen

gamma-BHC

pentachloornitrobenzeen (PCNB)

beta-BHC

delta-BHC

heptachloor

aldrin

telodrin

isodrin

heptachloorepoxide

o,p'-DDE

gamma-chloordaan

alfa-chloordaan

alfa-endosulfaan

p,p'-DDE

dieldrin

o,p'-DDD

endrin

o,p'-DDT

p,p'-DDD

beta-endosulfaan

p,p'-DDT

endosulfansulfaat

methoxychloor

dichlorvos

mevinphos

ethoprophos

demeton

dimethoat

diazinon

methyl-parathion

malathion

fenitrothion

chlorfenvinphos

methidathion

triazophos

azinphos-methyl

azinphos-ethyl

coumafos

terbufos

fonofos

disulfoton

BIJLAGE A Vervolg

chlorpyrifos-methyl
pirimiphos-methyl
chlorpyrifos
parathion-ethyl
fenthion
bromophos-methyl
bromophos-ethyl
desethylatrazine
desethyl-terbutylazine
simazine
propazine
atrazine
terbutylazine
sebutylazine
prometryn
terbutryn
cyanazine
hexazinon

Bacteriologische analyses van eindproducten bij de verwerking van dierlijke bijproducten

INHOUD

1	TOEPASSINGSGBIED	4
2	MONSTERVOORBEREIDING (NBN EN ISO 7218:2007/Amd 1:2013 - ISO 6887-1:2017 - ISO 6887-4:2017)	4
2.1	<i>Materiaal en uitrustig</i>	4
2.2	<i>Principe</i>	4
3	DETECTIE VAN ENTEROBACTERIACEAE (ISO 21528-2:2017)	5
3.1	<i>Werkwijze</i>	5
3.2	<i>Apparatuur en materiaal</i>	6
3.3	<i>Reagentia</i>	6
3.4	<i>Procedure</i>	6
3.4.1	Initieel suspenderen van een monster in gebufferd pepton water	6
3.4.2	Telling en selectie van kolonies voor bevestiging	7
3.4.3	Subcultuur van de geselecteerde kolonies	7
3.4.4	Biochemische bevestigingstesten	7
3.4.5	Berekening van het resultaat (zie ISO 7218:2007/Amd. 1:2013) vanuit VRBG	7
3.4.6	Bepaal van het resultaat vanuit chromogeen Enterobacteriaceae agar	7
3.5	<i>Weergave van de resultaten</i>	7
4	DETECTIE VAN SALMONELLA (ISO 6579-1:2017 & ISO 6579-1:2017 /AMD1:2020)	8
4.1	<i>Werkwijze</i>	8
4.2	<i>Apparatuur en materiaal</i>	8
4.3	<i>Reagentia</i>	8
4.4	<i>Procedure</i>	9
4.4.1	Initieel suspenderen van monster en pre-aanrijking in een niet selectief vloeibaar medium (gebufferd pepton water)	9
4.4.2	Aanrijking van Salmonella in twee selectieve media	9
4.4.3	Uitplating en identificatie	9
4.5	<i>Biochemische en serologische bevestigingstesten</i>	10
4.5.1	Selectie van kolonies voor de bevestigingstesten	10
4.5.2	Biochemische bevestigingstesten	10
4.5.3	Serologische bevestigingstest	11
4.5.4	Species identificatie	11
4.6	<i>Weergave van de resultaten</i>	11
5	DETECTIE VAN CLOSTRIDIUM PERFRINGENS (ISO 7937:2004)	11
5.1	<i>Werkwijze</i>	11
5.2	<i>Apparatuur en materiaal</i>	11
5.3	<i>Reagentia</i>	12
5.4	<i>Procedure</i>	12

5.4.1	Initieel suspenderen van een monster in gebufferd pepton water	12
5.4.2	Telling en selectie van kolonies voor bevestiging	12
5.4.3	Biochemische bevestigingstest(en)	13
5.4.4	Berekening van het resultaat (zie ISO 7218:2007/Amd. 1:2013)	14
5.5	<i>Weergave van de resultaten</i>	14
5.6	<i>Identificatie van Enterobacteriaceae, Salmonella, Clostridium perfringens door middel van maldi-tof ms (matrix-assisted laser desorption-ionization time-of-flight mass spectrometry)</i>	14
6	REFERENTIES	14

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt CMA/4/A van oktober 2019.

De bacteriologische analyses van afgeleide producten die vrijkomen bij verwerkers van dierlijke bijproducten: vaste fracties (beendermeel, verenmeel, bloedmeel,) en vloeibare fracties (vet) omvatten de volgende procedures: de bepaling van het aantal *Enterobacteriaceae*, de detectie van *Salmonella* en de bepaling van *Clostridium perfringens*.

De procedure CMA/1/A.21 omvat de monsternamen van de voormelde afgeleide producten die vrijkomen bij verwerkers van dierlijke bijproducten.

Voor de monsterbewaring wordt verwezen naar CMA/1/B Monsterconservering en -bewaring.

Voor de uit te voeren kwaliteitscontrole wordt verwezen naar de procedure CMA/6/D Kwaliteitseisen voor de analysemethoden.

2 MONSTERVERVOORBEREIDING (NBN EN ISO 7218:2007/AMD 1:2013 - ISO 6887-1:2017 - ISO 6887-4:2017)

2.1 MATERIAAL EN UITRUSTING

Er wordt gewerkt in een propere en tochtvrije werkruimte bestemd voor bacteriologisch onderzoek. Een laminaire flow kast moet voorhanden zijn. De werktafel wordt voor en na gebruik ontsmet.

Het nodige steriel materiaal voor de verpakking te openen en voor het scheppen van de monsters moet aanwezig zijn (steriele lepels, schaar, pincet).

De sterilisatie van de uitrusting gebeurt door:

- natte sterilisatie $121 \pm 3^\circ\text{C}$, 15 min;
- droge sterilisatie $160\text{--}180^\circ\text{C}$ (30 min bij 180°C of 120 minuten bij 160°C)
- met ethanol te flamberen.

Een weegtoestel is aanwezig en laat toe om monsters aseptisch af te wegen.

Het homogeniseren in een homogenisator gebeurt in steriele plastic zakken. De zakken moeten een zodanige capaciteit hebben dat het monster met het vereiste volume dilutie vloeistof behoorlijk kan vermengd worden (doorgaans een inhoud van 400 ml).

2.2 PRINCIPE

Na het openen van de verpakking worden de deelmonsters rechtstreeks in steriele plastic zakken aseptisch afgewogen; hierbij wordt niet gehomogeniseerd. De af te wegen analyseportie wordt uit het binnenste van de pot /zak geschept. Het scheppen van de buitenste laag van het materiaal uit de pot/zak wordt vermeden.

In functie van de bacteriologische analyse worden de volgende hoeveelheid afgewogen:

- voor *Enterobacteriaceae* 5 maal 10 g materiaal;
- voor *Salmonella* 5 maal 25 g materiaal;

- voor *Clostridium perfringens* 1 maal 10 g materiaal.

De analyses worden zo veel mogelijk zonder onderbrekingen uitgevoerd, zo niet worden de monsters steeds gestockeerd in de koelkast.

Van het te analyseren eindproduct van dierlijke bijproducten wordt een initiële suspensie in gebufferd pepton water gemaakt om een zo uniform mogelijke verdeling van micro-organismen vanuit het monster te bekomen.

Voor de *Salmonella* analyse dient deze stap als vooraanrijking.

Voor de bepaling van *Enterobacteriaceae* en *Clostridium perfringens* dient het volume van de initiële suspensie, dat respectievelijk representatief is voor 0,5 of 1 gram monster, te worden getest. Van deze suspensie dienen geen decimale verdunningen te worden uitgevoerd. Een monster voldoet aan de bacteriologische normen beschreven de Verordening voor dierlijke bijproducten wanneer voor:

- a) Materiaalmonsters die onmiddellijk na de warmtebehandeling worden genomen:

Clostridium perfringens: geen in 1 g.

- b) Materiaalmonsters die tijdens de opslag of bij de uitslag (vrijgave) van de producten worden genomen:

Salmonella spp.: geen in 25 g: $n = 5, c = 0, m = 0, M = 0$

Enterobacteriaceae: $n = 5, c = 2, m = 10, M = 300$ in 1 g

waarbij

- n = aantal te testen (punt)monsters;
 m = drempelwaarde voor het aantal bacteriën; het resultaat wordt als bevredigend beschouwd als het aantal bacteriën in geen enkel monster groter is dan m ;
 M = maximumwaarde voor het aantal bacteriën; het resultaat wordt als onbevredigend beschouwd als het aantal bacteriën in één of meer monsters gelijk is aan of hoger ligt dan M ; en
 c = aantal (punt)monsters waarvoor de bacterietelling een resultaat tussen m en M te zien mag geven en waarbij het monster nog als aanvaardbaar wordt beschouwd als het resultaat van de bacterietelling voor de overige monsters niet hoger is dan m .

Indien zuiver vet als eindproduct dient getest te worden, wordt 10g/l polyoxyethyleen sorbitan monooleaat (Tween 80 of polysorbaat 80) toegevoegd aan het gebufferd pepton water, dit om het emulsiefieren te verbeteren.

3 DETECTIE VAN ENTEROBACTERIACEAE (ISO 21528-2:2017)

3.1 WERKWIJZE

Detectie van *Enterobacteriaceae* gebeurt door:

- isolatie en telling van presumptieve *Enterobacteriaceae* door analyse van de initiële suspensie met het selectief medium Violet Red Bile Glucose agar of een chromogeen *Enterobacteriaceae* agar via de gietplaatmethode;
- vanuit VRBG agar uitstrijken van kolonies presumptieve *Enterobacteriaceae* op een niet selectief medium en bevestiging van glucose fermentatie en negatieve oxidase reactie;
- berekenen van het aantal *Enterobacteriaceae* per gram monster aan de hand van het aantal bevestigde typische kolonies.

3.2 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.2.1 Steriele plastic (stomacher)zakken
- 3.2.2 Stomacher[®] of Pulsifier[®] of gelijkwaardige peristaltische homogenisator
- 3.2.3 automatische en/of gegradueerde pipetten
- 3.2.4 petrischalen
- 3.2.5 waterbad van 45±1°C
- 3.2.6 laminaire flowkast
- 3.2.7 incubator van 36±2°C
- 3.2.8 entnaald

3.3 REAGENTIA

- 3.3.1 gebufferd peptoon water (BPW)
- 3.3.2 Violet Red Bile Glucose (VRBG-agar) of een chromogeen *Enterobacteriaceae* agar
- 3.3.3 nutriënt agar of gelijkaardig niet-selectieve agar
- 3.3.4 oxidasetest
- 3.3.5 glucose OF agar (in tubes)
- 3.3.6 steriele minerale olie

3.4 PROCEDURE

Alle manipulaties – behalve de homogenisatie – worden uitgevoerd in een laminaire flowkast .

3.4.1 INITIEEL SUSPENDEREN VAN EEN MONSTER IN GEBUFFERD PEPTOON WATER

- aan 10 g¹ afgewogen homogeen monster in een steriele plastic zak 90 ml² gebufferd peptoon water³ (BPW op kamertemperatuur) aseptisch toevoegen (finaal 1/10 massa/volume verhouding). Indien de monsters fragmenten bevatten die de steriele plastic zak kunnen beschadigen, gebruik zakken in dubbel- of drievoud om perforatie en lekkage te voorkomen.
- homogenisatie in de homogenisator gedurende 2 minuten
- onmiddellijk wordt uit de steriele plastic zak van de gebufferd peptoon suspensie met pipet in vijfvoud 1 ml van het te analyseren monsterextract overgebracht in vijf lege steriele petrischalen (5 ml suspensie is representatief voor 0,5 gram monster). Vermijd hierbij stukjes monster of vet te pipetteren. De tijd tussen inoculatie van de petrischalen en het gieten van VRBG of chromogeen *Enterobacteriaceae*-agar moet zo kort mogelijk worden gehouden en mag de 15 min niet overschrijden
- petrischalen vullen met ±15 ml vloeibaar VRBG of chromogeen *Enterobacteriaceae*-agar bewaard bij 44-46°C in een waterbad
- entmateriaal en medium mengen door het uitvoeren van horizontale bewegingen
- na volledig stollen van het mengsel, een deklaag van ongeveer 5 - 10 ml vloeibaar VRBG agar toevoegen, om verspreide groei te voorkomen en om semi-anaerobe omstandigheden te bereiken
- agar laten stollen en drogen in laminaire flow en geïnverteerd incuberen bij 36°C gedurende 24±2 u

¹ Tolerantie: ±5 %

² Tolerantie ±2 %

³ Voor de analyse van vet: voorverwarm het gebufferd peptoon water in een waterbad van 45°C

3.4.2 TELLING EN SELECTIE VAN KOLONIES VOOR BEVESTIGING

- de roze, rode kolonies of purperen kolonies met of zonder dieprode halo-precipitatie op VRBG zijn presumptieve *Enterobacteriaceae* en worden geteld. Op de chromogeen *Enterobacteriaceae*-agar zijn de roze-rode kolonies bevestigd als *Enterobacteriaceae*.
- enkel vanuit VRBG selecteer willekeurig vijf presumptieve kolonies uit de vijf petrischalen voor biochemische bevestiging. Indien geen karakteristieke kolonies aanwezig zijn, kies dan vijf witachtige kolonies.

3.4.3 SUBCULTUUR VAN DE GESELECTEERDE KOLONIES

- strijk de vijf geselecteerde kolonies met een entnaald op nutriënt agar schalen voor bevestiging
- incubatie bij 36°C gedurende 24±2 u
- selecteer welgeïsoleerde kolonies uit elk van de geïncubeerde schalen

3.4.4 BIOCHEMISCHE BEVESTIGINGSTESTEN

Oxidase reactie

- voer de oxidasetest uit volgens de richtlijnen van de producent met een deel van een gekozen kolonie, en dit uit de vijf verschillende schalen

Fermentatietest

- ent dezelfde kolonies via steekenting telkens in één tube glucose OF agar
- bedek het oppervlak van het medium met minimale 1 cm steriele minerale olie
- incubatie van de tubes bij 36°C gedurende 24±2 u
- indien een gele kleur voorkomt doorheen de inhoud van de tube is de reactie positief

Interpretatie van de biochemische testen

- oxidase-negatieve en glucose-positieve kolonies zijn bevestigd als *Enterobacteriaceae*.

3.4.5 BEREKENING VAN HET RESULTAAT (ZIE ISO 7218:2007/AMD. 1:2013) VANUIT VRBG

Sommeer de aantallen presumptieve kolonies van de vijf petrischalen (= C).

Bereken het aantal *Enterobacteriaceae* a in 1 gram monster:

$$a = b/A \times 2 \times C$$

met b het aantal geconfirmeerde kolonies

en A het aantal geïnculeerde kolonies ter bevestiging (=5).

3.4.6 BEPAAL VAN HET RESULTAAT VANUIT CHROMOGEEN ENTEROBACTERIACEAE AGAR

Sommeer de aantallen kolonies van de vijf petrischalen (= C).

Bereken het aantal *Enterobacteriaceae* a in 1 gram monster:

$$a = 2 \times C$$

3.5 WEERGAVE VAN DE RESULTATEN

Het aantal *Enterobacteriaceae* wordt uitgedrukt als aantal kve in 1 g monster.

Indien telkens per plaat meer dan 150 kve *Enterobacteriaceae* zijn bepaald wordt het aantal *Enterobacteriaceae* gerapporteerd als > 1500 kve/g monster.

Indien *Enterobacteriaceae* afwezig zijn wordt <2 kve/g monster gerapporteerd.

In het rapport wordt eveneens de gebruikte methode vermeld of wordt ernaar verwezen.

De datum en uur van monsternamen en datum en startuur van analyse dienen op het analyseverslag vermeld te worden.

4 DETECTIE VAN SALMONELLA (ISO 6579-1:2017 & ISO 6579-1:2017 /AMD1:2020)

4.1 WERKWIJZE

De detectie van *Salmonella* omvat de opeenvolgende stadia:

- pre-aanrijking in een niet selectief vloeibaar medium;
- aanrijking van *Salmonella* in twee selectieve media na de pre-aanrijking;
- uitplating en identificatie;
- biochemische en serologische bevestigingstesten.

4.2 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.2.1 Steriele plastic (stomacher)zakken
- 4.2.2 Stomacher[®] of Pulsifier[®] of gelijkwaardige homogenisator
- 4.2.3 automatische en/of gegradueerde pipetten
- 4.2.4 90mm en 140mm petrischalen
- 4.2.5 incubator van 36±2°C
- 4.2.6 incubator van 41,5±1°C
- 4.2.7 entnaald
- 4.2.8 laminaire flowkast
- 4.2.9 koelkast van 5±3°C

4.3 REAGENTIA

- 4.3.1 gebufferd pepton water (BPW)
- 4.3.2 Rappaport-Vassiliadis medium met soya RVS
- 4.3.3 Muller-Kauffmann tetrathionaat novobiocine bouillon (MKTTn bouillon)
- 4.3.4 xylose lysine deoxycholaat agar (XLD)
- 4.3.5 tweede agar medium naar keuze en oordeel van het laboratorium: *Salmonella* chromogenic agar of gelijkwaardig medium. Om zo volledig mogelijk alle stammen van het geslacht *Salmonella* te kunnen selecteren moeten minstens twee selectieve '*Salmonella*-media' gebruikt worden. XLD is vastgelegd in de norm en een tweede medium moet gekozen worden in functie van de mogelijke groei uit het spectrum van *Salmonella*. Een combinatie van de media kan bepaald worden uit de specificaties in de handleidingen van de media bij de verschillende merken. Zie ook Annex E tabel E.1 ISO 6579-1:2017
- 4.3.6 nutriënt agar of gelijkaardig niet- selectief agar

Voor de bevestigingstesten:

- 4.3.7 triple sugar iron agar (TSI)
- 4.3.8 urea agar Christensen
- 4.3.9 L-lysine decarboxylation medium

- 4.3.10 reagens voor detectie van β -galactosidase
- 4.3.11 reagens voor indol reactie
- 4.3.12 of een commerciële biochemische kit
- 4.3.13 fysiologische zoutoplossing (0,85 % NaCl)
- 4.3.14 monovalent of polyvalent anti H,O,Vi sera voor *Salmonella* of *Salmonella* Latex Agglutinatietest of gelijkwaardige test
- 4.3.15 transport agar slant

4.4 PROCEDURE

Alle manipulaties – behalve de homogenisatie – worden uitgevoerd in een laminaire flowkast.

4.4.1 INITIEEL SUSPENDEREN VAN MONSTER EN PRE-AANRIJING IN EEN NIET SELECTIEF VLOEIBAAR MEDIUM (GEBUFFEERD PEPTOON WATER)

- aan 25 g ¹ afgewogen homogeen monster in een steriele plastic zak 225 ml ² gebufferd peptoon water ³ (BPW op kamertemperatuur) aseptisch toevoegen (finaal 1/10 massa/volume verhouding). Indien de monsters fragmenten bevatten die de steriele plastic zak kunnen beschadigen, gebruik zakken in dubbel- of drievoud om perforatie en lekkage te voorkomen
 - homogenisatie in de homogenisator gedurende 2 minuten
 - de zak wordt afgesloten met een clips of tape
 - de steriele plastic zak wordt geïncubeerd **tussen 34°C en 38°C** gedurende 18±2 u
- Het is mogelijk om het pre-aangerijkte monster op te slaan na incubatie bij 5°C gedurende maximaal 72 uur.

4.4.2 AANRIJING VAN SALMONELLA IN TWEE SELECTIEVE MEDIA

De RVS en MKTTn bouillon op kamertemperatuur brengen.

Uit de steriele plastic zak wordt van de gebufferd peptoon suspensie:

- 0,1 ml in 10 ml RVS bouillon getransfereerd: incubatie bij 41,5± 1°C (aandacht om 42,5°C zeker niet te overschrijden) gedurende 24±3u
- 1 ml met pipet in 10 ml MKTTn bouillon overgebracht: incubatie **tussen 34°C en 38°C** gedurende 24±3u.

Vermijd hierbij stukjes monster of vet te pipetteren.

Belangrijke opmerking: het is aangewezen om de RVS en MKTTn steeds verder gedurende 24±3u te incuberen, specifiek om traag groeiende *Salmonella* te detecteren. Indien er geen typische *Salmonella* kolonies bij punt 4.4.3 waargenomen worden, kan na de verdere incubatie opnieuw uitgeplaat worden op de selectieve agarmedia.

Het is mogelijk om de selectieve aangerijkte monsters op te slaan na incubatie bij 5°C gedurende maximaal 72 uur.

4.4.3 UITPLATING EN IDENTIFICATIE

Voor de uitplating worden - optioneel- extra grote schalen (±140 mm) geënt. Laat de XLD-agarplaten en het tweede selectief medium op kamertemperatuur komen indien ze bij een lagere temperatuur worden opgeslagen. Droog indien nodig het oppervlak van de platen voor gebruik.

Na incubatie van 24±3 u:

- met een platinumnaald wordt vanuit de vloeibare cultuur van zowel RVS als MKTTn bouillons telkens een petrischaal van het selectief medium XLD en het bijkomend medium geënt;

- incubatie van de XLD schalen (agarbodem aan de bovenzijde) **tussen 34°C en 38°C** gedurende 24±3u. Het tweede medium wordt geïncubeerd volgens instructies van de leverancier. Na incubatie wordt de aanwezigheid van typische en mogelijke *Salmonella* kolonies gecontroleerd.
 - op XLD:
 - typische *Salmonella* kolonies hebben een zwart centrum en een licht transparante roodachtige kleur door kleurverandering van de indicator;
 - H₂S negatieve varianten van *Salmonella* vertonen een roze kleur en een donkerroos centrum;
 - lactosepositieve *Salmonella* geven gele kolonies met of zonder zwarting;
 - op het tweede medium: controle van presumptieve *Salmonella* kolonies volgens de karakteristieken van het aangewend medium.
- [...]

4.5 BIOCHEMISCHE EN SEROLOGISCHE BEVESTIGINGSTESTEN

De combinatie van biochemische en serologische testresultaten geeft aan of een isolaat hoort bij het geslacht *Salmonella* spp.

4.5.1 SELECTIE VAN KOLONIES VOOR DE BEVESTIGINGSTESTEN

- voor de bevestigingstesten worden uit beide selectieve media indien mogelijk een vijftal typische of verdachte kolonies met een entnaald opgepikt en uitgestreken op een nutriënt agar plaat, zodanig dat goed geïsoleerde kolonies worden verkregen
- incubatie van de schalen **tussen 34°C en 38°C** gedurende 24 ±3u
- gebruik zuivere culturen voor de bevestigingstesten

Eén isolaat wordt getest. Wanneer deze negatief blijkt worden de vier andere isolaten onderworpen aan de bevestigingstesten. Voor epidemiologische studies worden minstens vijf isolaten getest.

Het is toegestaan om de biochemische bevestiging direct uit te voeren op een verdachte, goed geïsoleerde kolonie uit een selectief medium. De cultuurstap op het niet-selectief agarmedium kan dan in parallel worden uitgevoerd met de biochemische tests, dit voor de zuiverheidscontrole van de kolonie die uit het selectief agarmedium is genomen.

4.5.2 BIOCHEMISCHE BEVESTIGINGSTESTEN

Op een te onderzoeken zuivere kolonie wordt een biochemische identificatie uitgevoerd met de media en testen:

- TSI (glucose + zuur + gas positief, zwavelwaterstofvorming positief 92-97% *S. Paratyphi* 10%, lactose negatief 99 % *S. Paratyphi* positief en sucrose negatief 99%);
- ureum hydrolyse (99% negatief);
- lysine-decarboxylatie (95 % positief; *S. Paratyphi* negatief; *S. Typhi* 98% positief)
- β-galactosidase reactie (negatief 98 %) optioneel;
- Indol productie (99% negatief) optioneel.

Deze testen kunnen eveneens uitgevoerd worden met een commerciële biochemische kit, en indien nodig met de hierboven vernoemde testen aangevuld worden.

De interpretatie van de resultaten van een identificatiekit gebeurt volgens de daarbij horende handleiding.

Indien *Salmonella* spp. stammen worden geïdentificeerd wordt een serologische confirmatie uitgevoerd.

4.5.3 SEROLOGISCHE BEVESTIGINGSTEST

Elimineren van autoagglutinerende stammen:

Breng op een onderlaag een druppel zoutoplossing en los hierin aan de hand van een entnaald een deel van een verdachte kolonie.

Door ronddraaiende beweging gedurende 30-60 s wordt de autoagglutinatatie nagegaan. Indien deze positief is wordt er verder geen serologische test gedaan.

Op elke (niet auto-agglutinerende) zuivere kolonie wordt de agglutinatietest uitgevoerd voor de detectie van de aanwezigheid van *Salmonella* O-, en/of Vi- en/of H-antigenen. De test wordt uitgevoerd volgens de richtlijnen van de producent. De agglutinatatie wordt vergeleken met een positieve en negatieve controle.

Indien agglutinatatie optreedt wordt de reactie positief gerapporteerd.

4.5.4 SPECIES IDENTIFICATIE

Indien de noodzaak er is voor species identificatie, wordt een isolaat hiervoor geënt in transport agar slant. De tubes worden verstuurd naar een erkend instituut waar de definitieve typering kan gebeuren.

4.6 WEERGAVE VAN DE RESULTATEN

In functie van de resultaten en interpretatie wordt *Salmonella* spp. als **aantoonbaar** / **niet aantoonbaar** uitgedrukt in 25 g monster.

In het rapport wordt eveneens de gebruikte methode vermeld of wordt ernaar verwezen.

De datum en uur van monsternamen en datum en startuur van analyse dienen op het analyseverslag vermeld te worden.

5 DETECTIE VAN CLOSTRIDIUM PERFRINGENS (ISO 7937:2004)

5.1 WERKWIJZE

Detectie van *Clostridium perfringens* gebeurt door:

- isolatie en telling van karakteristieke kolonies door analyse van de initiële suspensie met het selectief medium SC agar via de gietplaatmethode;
- bevestigen van karakteristieke kolonies;
- berekenen van het aantal *Clostridium perfringens* per gram monster aan de hand van het aantal bevestigde kolonies.

5.2 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 5.2.1 Steriele plastic (stomacher)zakken
- 5.2.2 Stomacher[®] of Pulsifier[®] of gelijkwaardige homogenisator
- 5.2.3 automatische en/of gegradueerde pipetten
- 5.2.4 petrischalen
- 5.2.5 waterbad op 45±1°C
- 5.2.6 laminaire flow
- 5.2.7 incubator van 36±2°C
- 5.2.8 waterbad op 46±0,5°C
- 5.2.9 entnaald met oog

- 5.2.10 anaërobe jar
- 5.2.11 waterbad op $99\pm 1^{\circ}\text{C}$
- 5.2.12 steekentnaald
- 5.2.13 koelkast van $5\pm 3^{\circ}\text{C}$

5.3 REAGENTIA

- 5.3.1 gebufferd peptoon water BPW
- 5.3.2 (T)SC agar
- 5.3.3 reagentia voor anaërobie

Voor de bevestigingstesten:

- 5.3.4 fluid Thioglycolaat Medium TGM
- 5.3.5 lactose sulfiet medium LS (met Durham buisje)
- 5.3.6 nitraat motiliteitsmedium NMM
- 5.3.7 lactose gelatine medium LGM
- 5.3.8 5-amino-2-naphthaleensulfonzuur oplossing NIT A
- 5.3.9 sulfanilic zuur oplossing NIT B
- 5.3.10 zink poeder

of een commerciële biochemische kit

5.4 PROCEDURE

Alle manipulaties - behalve de homogenisatie - worden uitgevoerd in een laminaire flowkast.

5.4.1 INITIEEL SUSPENDEREN VAN EEN MONSTER IN GEBUFFERD PEPTOON WATER

- aan 10 g^{-1} afgewogen homogeen monster in een steriele plastic zak 90 ml^{-2} gebufferd peptoon water ³ (BPW op kamertemperatuur) aseptisch toevoegen (finaal 1/10 massa/volume verhouding). Indien de monsters fragmenten bevatten die de steriele plastic zak kunnen beschadigen, gebruik zakken in dubbel- of drievoud om perforatie en lekkage te voorkomen
- homogenisatie in de homogenisator gedurende 2 minuten
- onmiddellijk wordt uit de steriele plastic zak van de gebufferd peptoon suspensie met pipet in vijfvoud 2 ml van het te analyseren monsterextract overgebracht in vijf lege en steriele schalen (10 ml suspensie is representatief voor 1 gram monster). Vermijd hierbij stukjes monster of vet te pipetteren. De tijd tussen inoculatie van de petrischalen en het gieten van SC moet zo kort mogelijk worden gehouden en mag de 15 min niet overschrijden
- petrischalen vullen met $\pm 15\text{ ml}$ vloeibaar SC agar medium bewaard bij $44\text{--}46^{\circ}\text{C}$ in een waterbad
- entmateriaal en medium mengen door draaiende bewegingen met de schalen
- agar laten stollen en nadien overgieten met een tweede laag ($\pm 10\text{ ml}$) vloeibaar SC medium
- agar laten stollen en drogen in laminaire flow en geïnverteerd anaëroob incuberen bij 36°C gedurende $20\pm 2\text{ u}$

5.4.2 TELLING EN SELECTIE VAN KOLONIES VOOR BEVESTIGING

- van alle schalen worden de zwarte presumptieve *Clostridium perfringens* geteld
- selecteer vijf karakteristieke kolonies uit de vijf schalen voor biochemische bevestiging

5.4.3 BIOCHEMISCHE BEVESTIGINGSTEST(EN)

Voor de identificatie kan een commerciële biochemische kit worden gebruikt. De interpretatie van de resultaten van een identificatiekit gebeurt volgens de daarbij horende handleiding. Zoniet worden één van de volgende methodes gebruikt.

5.4.3.1 BEVESTIGINGSTECHNIEK MET HET LS MEDIUM

Inoculatie en incubatie

- inoculeer elk van de geselecteerde kolonies met een entnaald in vloeibaar TGM
- anaërobe incubatie bij 36°C gedurende 18-24u
- pipetteer na incubatie 5 druppels TGM cultuur in LS medium
- incubatie in een waterbad van 46°C gedurende 18-24u

Interpretatie

- onderzoek elke tube LS medium op gasproductie en een op zwarte verkleuring van het medium door ijzersulfiet precipitatie. Tubes met Durham buisjes die meer dan ¼ met gas gevuld zijn en waarin een zwart precipitaat voorkomt, worden als positief beschouwd
- bij twijfel, indien in een zwarte LS tube een Durham buisje met minder dan ¼ gevuld is, pipetteer onmiddellijk 5 druppels LS cultuur in een nieuwe LS tube
- incubatie in een waterbad van 46°C gedurende 18-24u
- onderzoek deze tube(s) zoals hierboven vermeld

Besluit

Bacteriën die zwarte kolonies geeft op SC medium en die een positieve bevestiging geven in LS medium worden als *Clostridium perfringens* beschouwd. In elk andere geval is het resultaat negatief.

5.4.3.2 BEVESTIGINGSTECHNIEK MET DE LGM EN NMM MEDIA

Deze bevestigingstechniek vereist goed geïsoleerde kolonies. Is dit niet het geval :

- inoculeer 5 geselecteerde kolonies met een entnaald in vloeibaar TGM
- anaërobe incubatie bij 36°C gedurende 18-24u
- strijk de kolonies op petrischalen SC agar medium
- agar overgieten met een tweede laag (± 10ml) vloeibaar SC medium
- anaërobe incubatie bij 36°C gedurende 18-24u

Juist vóór het gebruik van NMM en LGM de tubes in een kokend waterbad brengen gedurende 15 min en snel afkoelen.

Inoculatie en aflezen van NMM

- ent 5 tubes NMM via steekenting met lange rechte entnaald
- anaërobe incubatie bij 36°C gedurende 18-24u
- interpreteer: voor motiliteit moet diffuse of geen diffuse groei langs de entlijn geëvalueerd worden (negatief voor *Clostridium perfringens*).
- pipetteer en meng de nodige en gelijke volumes NIT A en NIT B juist voor de test
- voeg 0,5 ml van het mengsel aan elke NMM tube
- interpreteer de rode kleur als nitriet vorming door reductie van nitraat (positief voor *Clostridium perfringens*).
- indien geen rode kleurvorming binnen 15 min: voeg een kleine hoeveelheid zink poeder toe en laat staan gedurende 10 min
- indien wel rode kleurvorming betekent dat nitraat niet gereduceerd is en de test is negatief.

Inoculatie en aflezen van LGM

- ent 5 tubes LGM via enting met entnaald
- anaërobe incubatie bij 36°C gedurende 18-24u
- Interpreteer de kleur van het medium: indien het medium geel is en er gasvorming is betekent dit vorming van zuur door lactosefermentatie (positief voor *Clostridium perfringens*)
- koel de tubes af gedurende 1 uur in een koelkast en controleer op gelatine vervloeïing (positief voor *Clostridium perfringens*).
- indien negatief: incubeer overnacht in de koelkast en controleer opnieuw op gelatine vervloeïing

Besluit

Zwarte kolonies op SC medium, niet motiel, met reductie van nitraat tot nitriet, productie van zuur en gas uit lactose en vervloeïing van gelatine binnen 48 uur zijn *Clostridium perfringens*. Kulturen die slecht een lichte roze reactie van nitriet geven moeten geëlimineerd worden, daar *Clostridium perfringens* altijd een intense en onmiddellijke reactie geeft.

5.4.4 BEREKENING VAN HET RESULTAAT (ZIE ISO 7218:2007/AMD. 1:2013)

Sommeer de aantallen presumptieve kolonies van de vijf petrischalen (= C).

Bereken het aantal *Clostridium perfringens* a in 1 gram monster:

$$a = b/A \times 2 \times C$$

met b het aantal geconfirmeerde kolonies

en A het aantal geïnoculeerde kolonies ter bevestiging (=5).

5.5 WEERGAVE VAN DE RESULTATEN

Het aantal *Clostridium perfringens* wordt uitgedrukt als aantal kve in 1 g monster.

Indien telkens per plaat meer dan 150 kve als *Clostridium perfringens* zijn bevestigd, wordt het aantal *Clostridium perfringens* gerapporteerd >750 kve/g monster.

Indien *Clostridium perfringens* afwezig is, wordt <1 kve/g monster gerapporteerd.

In het analyseverslag wordt eveneens de gebruikte methode vermeld of wordt ernaar verwezen.

De datum en uur van monsternamen en datum en startuur van analyse dienen op het analyseverslag vermeld te worden.

5.6 IDENTIFICATIE VAN ENTEROBACTERIACEAE, SALMONELLA, CLOSTRIDIUM PERFRINGENS DOOR MIDDEL VAN MALDI-TOF MS (MATRIX-ASSISTED LASER DESORPTION-IONIZATION TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY)

Voor de identificatie van *Enterobacteriaceae*, *Salmonella* spp. of *Clostridium perfringens* of ter vervanging van de bevestigingstesten kan eveneens gebruik gemaakt worden van de MALDI-TOF MS technologie. Hiervoor dient wel een validatie uitgewerkt te worden conform ISO 16140. [...]

6 REFERENTIES

- ISO 7218:2007 Microbiology of food and animal feeding stuffs — General requirements and guidance for microbiological examinations

- ISO 7218:2007/Amd 1:2013 Bacteriology of food and animal feeding stuffs -- General requirements and guidance for bacteriological examinations
- ISO 6887-1:2017 Bacteriology of the food chain -- Preparation of test samples, initial suspension and decimal dilutions for bacteriological examination -- Part 1: General rules for the preparation of the initial suspension and decimal dilutions
- ISO 6887-4:2017 Bacteriology of the food chain -- Preparation of test samples, initial suspension and decimal dilutions for bacteriological examination -- Part 4: Specific rules for the preparation of miscellaneous products
- ISO 21528-2:2017 Bacteriology of the food chain -- Horizontal method for the detection and enumeration of *Enterobacteriaceae* -- Part 2: Colony-count technique
- ISO 6579-1:2017 Bacteriology of the food chain -- Horizontal method for the detection, enumeration and serotyping of *Salmonella* -- Part 1: Detection of *Salmonella* spp.
- ISO 6579-1:2017/Amd 1:2020 Microbiology of the food chain - horizontal method for the detection, enumeration and serotyping of *Salmonella* - part 1: detection of *Salmonella* spp. - Amendment 1: Broader range of incubation temperatures, amendment to the status of annex D, and correction of the composition of MSRV and SC
- Ter informatie: ISO/CD 15213-2 (under development) Bacteriology of the food chain -- Horizontal method for the detection and enumeration of *Clostridium* spp. -- Part 2: Enumeration of *Clostridium perfringens* by colony-count technique
- ISO 7937:2004 Bacteriology of food and animal feeding stuffs -- Horizontal method for the enumeration of *Clostridium perfringens* -- Colony-count technique.

Bacteriologische analyses op teruggewonnen grondstoffen na de recyclage van wegwerpluiers

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Controlestrategie van een effectief sterilisatieproces	3
3	Methode A: controle op pathogenen	5
3.1	<i>Monstername</i>	5
3.1.1	Principe	5
3.1.2	Algemene richtlijnen monstername	5
3.1.3	Materiaal	5
3.1.4	WL1: Monstername van volledige LI-eenheden bij de input- en outputstromen	5
3.1.5	WL2: Monstername van vloeibare outputstroom al dan niet gecombineerd met vaste plastic-fractie	6
3.1.6	Monsterconservering - en bewaring	6
3.2	<i>monstervoorbereiding</i>	6
3.2.1	Materiaal	6
3.2.2	Werkwijze	6
3.3	<i>Detectie van pathogenen</i>	7
3.3.1	Principe	7
3.3.2	Werkwijze	7
3.3.3	Apparatuur en materiaal	7
3.3.4	Reagentia	7
3.3.5	Suspenderen van pathogenen uit een vast inputmonster in gebufferd peptoon water	7
3.3.6	bevestigingstesten	8
3.3.7	Weergave van de resultaten	8
3.4	<i>Recoverytesten</i>	8
3.4.1	Opzet	8
3.4.2	Voorbereiding en besmetting van de outputstromen	9
3.4.3	Recovery: na inwerktijd suspenderen van pathogenen uit een outputmonster in gebufferd peptoon water en analyse van pathogeen	9
3.4.4	Weergave van de resultaten	9
3.5	<i>Kwaliteitscontrole van de outputstromen uit de recyclage</i>	10
3.5.1	Opzet	10
3.5.2	Analyse van de geselecteerde pathogenen uit een vast outputmonster	10
3.5.3	Analyse van de geselecteerde pathogenen uit een vloeibaar outputmonster	10
3.5.4	Weergave van de resultaten	11
4	Methode B: survival-kill test van sporen <i>Geobacillus stearothermophilus</i> conform de NBN EN ISO 11138-3 norm 12	
4.1	<i>Opzet</i>	12
4.2	<i>Apparatuur en materiaal</i>	12
4.3	<i>Ampullenconservering - en bewaring</i>	12
4.4	<i>Procedure survival-kill test via methode B1 en methode B2</i>	12
4.5	<i>Weergave van de resultaten</i>	13
5	Referenties	14

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure betreft de QC (kwaliteitscontrole) van een effectief sterilisatieproces waardoor de afwezigheid van pathogenen in de teruggewonnen grondstoffen van de recyclage van wegwerpluiers¹ aantoonbaar is. Er zijn twee luiken om dit te kunnen garanderen. Het proces kan:

- via methode A opgevolgd worden door microbiologische analyses waarmee kan worden aangetoond dat er geen relevante pathogenen gedetecteerd worden in de outputstromen van het sterilisatieproces.
- via methode B opgevolgd worden via survival-kill test van *Geobacillus stearothermophilus* sporen, conform de NBN EN ISO 11138-3 norm; een teststrategie moet worden uitgewerkt om een representatieve lokalisatie van de *Geobacillus* suspensie tijdens het doorlopen van een sterilisatieproces te bekomen waarbij het technisch haalbaar moet zijn om het recipiënt met de sporensuspensie onbeschadigd te recupereren na het warmteproces.

2 CONTROLESTRATEGIE VAN EEN EFFECTIEF STERILISATIEPROCES

Bij de opstart van een nieuwe installatie moet het uitvoeren van QC op recuperatiestromen het proces voldoende borgen. De analyses van relevante pathogenen (methode A), of de *Geobacillus* sporentest (indien fysisch realiseerbaar) (methode B), dienen bij de opstartvalidatie getest te worden. De onontbeerlijke monitoring van temperatuur / druk / doorlooptijd dat inherent bij elk sterilisatieproces dient opgevolgd te worden en zorgt voor een blijvende borging.

Bij de opstart van een installatie wordt een beheersplan opgesteld en dient een risicobeoordeling te gebeuren. In de 'sterilisatie'-reactor van een installatie kunnen er nl. plaatsen zijn waar het warmteproces niet optimaal is en waar de technische eisen voor sterilisatie niet volledig bereikt worden. De microbiële testen zijn een hulpmiddel om deze 'cold spots' te detecteren en zo nodig het sterilisatieproces bij te sturen.

Het sterilisatieproces wordt gecontroleerd ten opzichte van de vooropgestelde temperatuur / druk / doorlooptijd en met de test van relevante pathogenen (methode A) of via de *Geobacillus stearothermophilus* sporentest (methode B), indien fysisch realiseerbaar. Het sterilisatieproces is gunstig als het resulteert in de negatieve testresultaat volgens methode A of B.

Indien het beheersplan aantoont dat het sterilisatieproces gunstig is dient een exploitant met zesmaandelijks frequentie het proces te testen. Het resultaat moet driemaal opeenvolgend gunstig zijn om nadien over te gaan naar een jaarlijkse testfrequentie.

Indien het beheersplan aantoont dat het sterilisatieproces niet gunstig is moet een exploitant overgaan tot een optimalisatie van het proces tot hij aantoont dat Het sterilisatieproces gunstig is.

Volgende controlestrategieën zijn van toepassing:

Bij de **definitieve opstart (eerste ingebruikname) van een vergunde installatie met gedefinieerde inputstromen en gedefinieerde herkomst van deze inputstromen en na 6 maanden na opstart en na 12 maanden na opstart** wordt:

of methode A getest op basis van een preselectie van de pathogenen die worden bepaald door steekproeven op de inputstromen van het proces; er dient eveneens aangetoond worden dat met

¹ Cf. Vlarema Wegwerpluier: luier voor baby of incontinentiemateriaal voor volwassene voor éénmalig gebruik

de aangewende extractietechniek een maximale recovery van de geselecteerde pathogenen wordt bereikt (§ 3.3 en § 3.4 en §3.5)

of methode B (zie § 4.4 B1 en B2) getest via survival-kill test van *Geobacillus stearothermophilus* sporen.

Indien van een vergunde installatie bij opstart, na 6 maanden en na 12 maanden de afwezigheid van pathogenen is aangetoond kan overgegaan worden naar een **jaarlijkse kwaliteitscontrole** via:

of de methode A (§ 3.5) getest met de gescreende pathogenen geselecteerd uit de routine inputstromen

of de methode B2 getest via survival-kill test uitgevoerd, met vijf maal één ampul omwikkeld met drie nieuwe overlappende luier/incontinentie-eenheden via het Matroesjka inpak principe (zie § 4.4).

Wanneer de **inputstromen en/of herkomst van deze inputstromen ingrijpend wijzigt**, bv. overgang van luiers naar incontinentiematerialen of vice versa, of bv. aanvoer uit een kindercentra wijzigt naar een aanvoer vanuit ziekenhuizen, dan moet sterilisatieproces via methode A (§ 3.3 en § 3.4 en § 3.5) of methode B (zie § 4.4 B1 en B2) hertest worden.

Voor de daaropvolgende jaarlijkse kwaliteitscontrole wordt of de methode A (§ 3.5) of de methode B2 (§ 4.4) uitgevoerd.

In het kader van een vergunning is het noodzakelijk dat een exploitant voor de validatie van zijn installatie (piloot of full-scale) de afwezigheid van een aantal pathogenen zoals *E.coli*, *Enterococci* en *Staphylococcus aureus* op de gesteriliseerde outputstromen kan aantonen (§3.5).

3 METHODE A: CONTROLE OP PATHOGENEN

3.1 MONSTERNAME

3.1.1 PRINCIPE

Afhankelijk van het doelpubliek waarvan de luiers of incontinentiematerialen (verder 'LI'-eenheden) afkomstig zijn, wordt het patroon aan prominente pathogenen bepaald. De selectie van de te detecteren pathogenen op de outputstromen wordt afgestemd op relevante fecale en dermale pathogenen in de inputstromen.

3.1.2 ALGEMENE RICHTLIJNEN MONSTERNAME

Er wordt verwezen naar CMA/1/A.14 voor de algemene richtlijnen van de monstername betreffende veiligheid (CMA/1/A.14 § 3), partij en partij-afbakening (CMA/1/A.14 § 4 en § 4.1.1), , verpakking en conservering van laboratorium-monsters (CMA/1/A.14 § 9), transport en monsteroverdracht (CMA/1/A.14 § 10), registratie en rapportering (CMA/1/A.14 § 11).

Richtlijnen betreffende de greepgrootte, aantal grepen en monstergrootte worden hieronder toegelicht in § 3.1.4.

3.1.3 MATERIAAL

3.1.3.1 wegwerphandschoenen

3.1.3.2 grijpstok (facultatief)

3.1.3.3 reine ongebruikte plasticzakken voor het bemonsteren van de volledige LI-eenheden

3.1.3.4 steriele recipiënten voor het bemonsteren van vloeibare outputstromen

3.1.4 WL1: MONSTERNAME VAN VOLLEDIGE LI-EENHEDEN BIJ DE INPUT- EN OUTPUTSTROMEN

Voor de monstername van de inputstromen dient een vooropgesteld aantal grepen nl. volledige LI-eenheden met de hand of met een grijpstok uit de partij genomen te worden. Bij het selecteren van de LI-eenheden wordt aandacht geschonken dat 'indien toepasselijk' bij elke greep visueel te onderscheiden types LI-eenheden worden bemonsterd.

De LI-eenheden dienen niet 'steriel' bemonsterd te worden maar wel op aseptische wijze. De monsternemer draagt hierbij nieuwe wegwerphandschoenen en gebruikt reine ongebruikte plastic zakken.

Indien tijdens het sterilisatieproces de vorm van de LI-eenheden niet wijzigt wordt voor de monstername van de outputstromen op identieke wijze gewerkt zoals voor de inputstromen. Belangrijk is dat de output LI-eenheden onmiddellijk na de warmtebehandeling worden bemonsterd en dus niet verder in het vervolgproces. Vanzelfsprekend speelt de toegankelijkheid hier een belangrijke rol. Van zodra de LI-eenheden kunnen worden bemonsterd worden ze op aseptische wijze genomen, dit om na-contaminatie te vermijden. Hierbij wordt geregistreerd waar in het proces bemonsterd wordt.

Verder wordt er verwezen naar CMA/1/A.15 (monsterneming van statische partijen of partijen in beweging) voor het aantal grepen en de monsternametechniek in functie van de opslag van de input- of outputstroom.

Het veldmonster (aantal te nemen grepen x LI-eenheid) wordt integraal – zonder reductie van de monstergrootte (CMA/1/A.18) - in een reine plastic zak aan het labo bezorgd.

3.1.5 WL2: MONSTERNAME VAN VLOEIBARE OUTPUTSTROOM AL DAN NIET GECOMBINEERD MET VASTE PLASTIC-FRACTIE

Indien tijdens het proces de hoedanigheid van de LI-eenheden gewijzigd wordt omwille van toepassing van hoge druk en temperatuur bijvoorbeeld een Thermal Pressure Hydrolysis (TPH) dan is de monstername van een vloeibare outputstroom van toepassing en wordt er verwezen naar CMA/1/A.16 Afvalstoffen - grondstoffen Monsternemingstechnieken vloeistoffen, afhankelijk van de te bemonsteren situatie en grootte van de vloeistofopslag. Deze CMA geeft duiding en informatie m.b.t. de monsternamemogelijkheden, specifiek over monstername uit een tank op verschillende monsternemingsniveaus of monstername aan een kraan, na 20%/50%/80% verpompen.

In CMA/1/A.16 § 3 'Vorbereitung monsterneming' wordt benadrukt dat indien de te bemonsteren slurry een hoge temperatuur heeft, dan is het gebruik van een monstername-recipient uit materiaal zoals bv. inox of glas aangewezen.

De slurry uit de TPH wordt steriel bemonsterd en indien toegankelijk vóór de scheiding van de plastic fractie. Hierbij dient zeker geregistreerd welke stap in het proces bemonsterd wordt. Indien vóór scheiding slurry en plastics wordt bemonsterd, dient rekening gehouden te worden met eventuele aanwezigheid van vaste deeltjes bij de monstername. De greepgrootte en/of monsternamemateriaal dient aangepast te worden aan de grootte van de vaste deeltjes.

De genomen grepen worden integraal – zonder reductie van de monstergrootte (CMA/1/A.18)- in een steriele recipient aan het labo bezorgd.

3.1.6 MONSTERCONSERVERING - EN BEWARING

De monsters worden gekoeld (1 – 5°C) geconserveerd gedurende een maximale termijn van 1 dagen, namelijk 24 uur van toepassing vanaf het tijdstip (datum/uur) van de monsterneming tot de aanvang van analyse in het laboratorium.

3.2 MONSTERVOORBEREIDING

3.2.1 MATERIAAL

- 3.2.1.1 materiaal om een LI-eenheid te openen en het nemen van een monster: steriele lepel / schaar / pincet / scalpel
- 3.2.1.2 steriele plastic blenderzakken
- 3.2.1.3 balans voorzien van houder voor blenderzak
- 3.2.1.4 steriele recipienten geschikt voor (automatische) vortex

3.2.2 WERKWIJZE

Vaste inputstroom: Uit elk LI-eenheid wordt telkens een fractie van 1 g feces gecollecteerd, alsook een stukje van de contact-celluloselaag van 2 cm op 2 cm.

Vaste outputstroom: Uit elk LI-eenheid wordt telkens een fractie van 1 g feces gecollecteerd, een stukje van de contact-celluloselaag van 2 cm op 2 cm en 1 g SAP ².

Het homogeniseren in een labblender gebeurt in een steriele plastic blenderzak. De zakken moeten een zodanige capaciteit hebben dat de totaliteit van de deelmonsters met het vereiste negenvoudig volume BPW kan vermengd worden. Na het ontsluiten van elke LI-eenheid wordt elk deelmonster (feces + contact-celluloselaag respectievelijk feces + contact-celluloselaag + SAP) rechtstreeks in één steriele plastic zak aseptisch afgewogen.

² SAP: Super Absorberend Polymeer

Vloeibare outputstroom: Homogeniseer conform CMA/5/A.2 en breng in een steriel recipiënt geschikt voor (automatische) vortex één volume vloeibaar monster dat verdund wordt met 9 x volume BPW.

3.3 DETECTIE VAN PATHOGENEN

3.3.1 PRINCIPE

Op de vaste inputstroom worden pathogenen bepaald. Voor de opvolging van aanwezigheid van pathogenen dienen minstens zeven relevante fecale en dermale pathogenen geselecteerd te worden. Deze pathogenenselectie wordt nadien getest op recovery in de outputstro(o)m(en). Minstens vier pathogenen waarvan een maximale recovery via een gevalideerde extractiemethode is aangetoond worden nadien opgevolgd als parameters voor kwaliteitscontrole (QC) van de outputstro(o)m(en).

3.3.2 WERKWIJZE

Detectie van pathogenen gebeurt aan de hand van:

- labblender voor vaste (onscherpe) matrices
- sonicatie bij aanwezigheid van scherpe vaste fragmenten in de matri(x)(ces)
- (automatische) vortex voor vloeistoffen

3.3.3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.3.3.1 steriele plastic blenderzakken
- 3.3.3.2 labblender: peristaltische homogenisator
- 3.3.3.3 (automatische) vortex
- 3.3.3.4 soniceerbad
- 3.3.3.5 automatische en/of gegradueerde pipetten
- 3.3.3.6 waterbad van $45 \pm 1^\circ\text{C}$
- 3.3.3.7 incubator van $36 \pm 2^\circ\text{C}$ (of andere optimale groeitemperatuur per pathogeen)
- 3.3.3.8 laminaire flowkast
- 3.3.3.9 representatieve inputstroom LI-eenheden
- 3.3.3.10 representatieve steriele³ outputstro(o)m(en) voor recoverytesten (gesteriliseerde LI-eenheid of gesteriliseerde vloeibare outputstroom)

3.3.4 REAGENTIA

- 3.3.4.1 gebufferd peptoon water (BPW)
- 3.3.4.2 verdunningsbuizen met standaardvolume steriel diluent
- 3.3.4.3 selectieve agar voor diverse pathogenen
- 3.3.4.4 biochemische / serologische bevestigingstesten of MALDI-TOF MS voor pathogenen

3.3.5 SUSPENDEREN VAN PATHOGENEN UIT EEN VAST INPUTMONSTER IN GEBUFFERD PEPTOON WATER

- Aan de afgewogen⁴ feces + contact-celluloselaag monsters in een steriele plastic blenderzak wordt een negenvoud volume⁵ gebufferd peptoon water (BPW op kamertemperatuur) aseptisch

³ Bijkomende geautoclaveerd in het analyselaboratorium in een gevalideerde autoclaaf

⁴ Tolerantie: $\pm 5\%$

⁵ Tolerantie $\pm 2\%$

toevoegen (finaal 1/10 massa/volume verhouding). Indien de monsters fragmenten bevatten die de steriele blenderzak kunnen beschadigen, gebruik zakken in dubbel om perforatie en lekkage te voorkomen. Zoniet dient overgeschakeld te worden naar soniceren (in geschikt recipiënt);

- Homogenisatie / sonicatie gedurende 2 minuten;
- Onmiddellijk wordt uit de steriele plastic zak/recipiënt van de gebufferd peptoon suspensie met een pipet een volume van het te analyseren monsterextract overgebracht in verdunningsbuizen om hiervan een verdunningsreeks (10^{-1} tot 10^{-6}) te maken. Een standaard portie (bv. 1 ml) van elke verdunning in lege steriele petrischalen (aantal is functie van de te testen pathogeen) overbrengen of uitplaten van standaard porties (bv. 100 μ l) op selectieve agars per pathogeen. Vermijd hierbij om stukjes monster te pipetteren. De tijd tussen inoculatie van de petrischalen en uitplaten/of gietplaten op/met (s)electieve (chromogeen) agar moet zo kort mogelijk worden gehouden;
- Voor de gietplaten: petrischalen vullen met ± 18 ml vloeibaar (s)electieve (chromogeen) agar bewaard bij 44-46°C in een waterbad; entmateriaal en medium mengen door het uitvoeren van horizontale mengbewegingen;
- Gietplaat agar laten stollen en gietplaat agars / uitgeplate agars indien gewenst drogen in een laminaire flow en geïnverteerd incuberen bij optimale groeiomstandigheden per pathogeen.

3.3.6 BEVESTIGINGSTESTEN

Voer de nodige biochemische/serologische testen uit volgens de richtlijnen van de producent, telkens voor de geselecteerde presumptieve kolonies of maak gebruik de MALDI-TOF MS ter identificatie van de pathogenen.

3.3.7 WEERGAVE VAN DE RESULTATEN

Geef de identificaties aan van zeven (preferentieel fecale en dermale) pathogenen die zullen worden getest op de recoverytesten.

3.4 RECOVERYTESTEN

3.4.1 OPZET

Een steriele outputstroom (vast of vloeibaar) wordt besmet met een gekende hoeveelheid (10^7 - 10^8 kve per matrix) van de 7 geselecteerde en geïsoleerde pathogenen uit § 3.3.7, en er wordt nagegaan of met de gekozen extractiemethode uit § 3.3.5 de totaliteit van de pathogenen worden gerecupereerd. Dit is belangrijk en noodzakelijk omdat bij in situ besmettingen de belading aan pathogenen in hun totaliteit moet kunnen geëxtraheerd worden als bewijs van een al dan niet effectieve sterilisatie.

Indien alle aanwezige pathogenen kunnen worden geëxtraheerd in de EoW-outputstromen dan kan - wanneer de pathogenen niet aantoonbaar zijn - de steriliteit gegarandeerd worden. Bij een inefficiënte extractie kunnen nog pathogenen in de matrix 'achterblijven' zonder ze te detecteren en kan voor de matrix een vals negatieve steriliteit gerapporteerd worden.

Voor de terugvinding (lees verder als 'recovery') worden bij elke uitgevoerde test de pathogene organismen uitgeplaat op electieve/selectieve agars en dit na een 24 uur inwerktijd. Tijdens een dergelijke inwerktijd kan de hechting van de micro-organismen op of binnen de matrix evolueren. Voor de interpretatie van de resultaten geldt volgend criterium voor een volwaardige recovery: de tellingen van de bacteriën na log transformatie zijn in absolute waarden niet significant verschillend wanneer het verschil ⁶ in log-waarden $\leq 0,3$.

⁶ ISO 19036:2019

3.4.2 VOORBEREIDING EN BESMETTING VAN DE OUTPUTSTROMEN

- Een vaste steriel outputstroom (LI-eenheid) wordt ontmanteld en er wordt een oppervlak van ongeveer 3 cm op 3 cm feces + contact-celluloselaag + SAP met een steriele pincet / schaar / scalpel geïsoleerd in een steriele plastic blenderzak. De inhoud wordt gewogen.
- Een vloeibare steriele outputstroom wordt als dusdanig gebruikt: breng op steriele wijze 5 ml ervan in een steriel recipiënt;
- Elke matrix wordt besmet telkens met een gekende hoeveelheid (10^7 - 10^8 kve per g matrix) van telkens één van de zeven geselecteerde en geïsoleerde pathogenen uit § 3.3.7. Een inwerktijd van 24 uur bij omgevingstemperatuur wordt aangehouden. De leefbare telling van de geënte pathogenen gebeurt via een verdunningsreeks, en verdunning 10^{-6} , 10^{-7} tot 10^{-8} wordt uitgeplaat op electieve/selectieve agar.

3.4.3 RECOVERY: NA INWERKTIJD SUSPENDEREN VAN PATHOGENEN UIT EEN OUTPUTMONSTER IN GEBUFFERD PEPTOON WATER EN ANALYSE VAN PATHOGEEN

- Aan het besmette vast monster in een steriele plastic blenderzak wordt een negenvoud volume⁷ gebufferd pepton water (BPW op kamertemperatuur) aseptisch toegevoegd (finaal 1/10 massa/volume verhouding)
- Aan een afgewogen⁸ vloeibaar monster in een steriele tube wordt een negenvoud volume⁹ gebufferd pepton water (BPW op kamertemperatuur) aseptisch toegevoegd (finaal 1/10 massa/volume verhouding);
- Homogenisatie met labblender respectievelijk vortex gedurende 2 minuten;
- Onmiddellijk wordt uit de steriele plastic zak/recipiënt van de gebufferd pepton suspensie met een pipet een volume van het te analyseren monsterextract overgebracht in verdunningsbuizen om hiervan een verdunningsreeks (10^{-1} tot 10^{-6}) te maken. Een standaard portie (bv. 1 ml) van elke verdunning in lege steriele petrischalen (aantal is functie van de te testen pathogeen) overbrengen of uitplaten van standaard porties (bv. 100 µl) op selectieve agars per pathogeen. Vermijd hierbij om stukjes monster te pipetteren. De tijd tussen inoculatie van de petrischalen en het uitplaten/of gietplaten op/met (s)electieve (chromogeen) agar moet zo kort mogelijk worden gehouden;
- Voor de gietplaten: petrischalen vullen met ±18 ml vloeibaar (s)electieve (chromogeen) agar bewaard bij 44-46°C in een waterbad en entmateriaal en medium mengen door het uitvoeren van horizontale meng bewegingen;
- Gietplaat agar laten stollen en gietplaat agars / uitgeplate agars indien nodig drogen in laminaire flow en geïnverteerd incuberen bij optimale groeiomstandigheden per pathogeen.

3.4.4 WEERGAVE VAN DE RESULTATEN

De resultaten van de recoverytesten worden berekend en geïnterpreteerd met het criterium voor een volwaardige recovery: de tellingen van de geënte bacteriën en van de recovery bacteriën na log transformatie zijn in absolute waarden niet significant verschillend wanneer het verschil in log-waarden $\leq 0,3$.

Van de zeven geteste pathogenen worden er vier geselecteerd die de hoogste recovery aangeven.

⁷ Tolerantie ± 2 %

⁸ Tolerantie: ± 5 %

⁹ Tolerantie ± 2 %

3.5 KWALITEITSCONTROLE VAN DE OUTPUTSTROMEN UIT DE RECYCLAGE

3.5.1 OPZET

De outputstromen (vast en/of vloeibaar) worden getest op de geselecteerde pathogenen uit § 3.4.4. Hiervoor worden onderstaande werkwijzen gevolgd om de afwezigheid van pathogenen (< detectielimiet) aan te tonen na een sterilisatiecyclus. Voor de frequentie van deze test wordt verwezen naar § 2.

3.5.2 ANALYSE VAN DE GESELECTEERDE PATHOGENEN UIT EEN VAST OUTPUTMONSTER

- Aan de afgewogen¹⁰ feces + contact-celluloselaag + SAP monsters in een steriele plastic zak wordt een negenvoud volume¹¹ gebufferd pepton water (BPW op kamertemperatuur) aseptisch toevoegen (finaal 1/10 massa/volume verhouding). Indien de monsters fragmenten bevatten die de steriele plastic zak kunnen beschadigen, gebruik zakken in dubbel om perforatie en lekkage te voorkomen. Zoniet dient overgeschakeld te worden naar soniceren;
- Homogenisatie / sonicatie gedurende 2 minuten;
- Een veelvoud van bv. 1 ml porties van het de analyseren suspensie dient geanalyseerd te worden dat representatief voor 1 gram monster. Onmiddellijk uit de steriele plastic zak van de gebufferd pepton suspensie met pipet standaard porties in lege steriele petrischalen (aantal is functie van de te testen pathogeen) overbrengen of uitplaten van standaard porties op selectieve agar per pathogeen. Vermijd hierbij om stukjes monster te pipetteren. De tijd tussen inoculatie van de petrischalen en het uitplaten/of gietplaten op/met (s)electieve (chromogeen) agar moet zo kort mogelijk worden gehouden;
- Voor de gietplaten: petrischalen vullen met ±18 ml vloeibaar (s)electieve (chromogeen) agar bewaard bij 44-46°C in een waterbad en entmateriaal en medium mengen door het uitvoeren van horizontale bewegingen;
- Gietplaat agar laten stollen en gietplaat agars / uitgeplate agars indien gewenst drogen in een laminaire flow en geïnverteerd incuberen bij optimale groeiomstandigheden per pathogeen.

3.5.3 ANALYSE VAN DE GESELECTEERDE PATHOGENEN UIT EEN VLOEIBAAR OUTPUTMONSTER

- Aan een afgewogen¹² vloeibaar monster in een steriele tube wordt een negenvoud volume¹³ gebufferd pepton water (BPW op kamertemperatuur) aseptisch toegevoegd (finaal 1/10 massa/volume verhouding);
- Homogenisatie met vortex gedurende 2 minuten;
- Een veelvoud van bv. 1 ml porties van het de analyseren suspensie dient geanalyseerd te worden dat representatief voor 1 gram monster. Onmiddellijk uit de tube van de gebufferd pepton suspensie met pipet standaard porties in lege steriele petrischalen (aantal is functie van de te testen pathogeen) overbrengen of uitplaten van standaard porties op selectieve agar per pathogeen. De tijd tussen inoculatie van de petrischalen en het uitplaten/of gietplaten op/met (s)electieve (chromogeen) agar moet zo kort mogelijk worden gehouden;
- Voor de gietplaten: petrischalen vullen met ±18 ml vloeibaar (s)electieve (chromogeen) agar bewaard bij 44-46°C in een waterbad en entmateriaal en medium mengen door het uitvoeren van horizontale bewegingen;
- Gietplaat agar laten stollen en gietplaat agars / uitgeplate agars indien gewenst drogen in een laminaire flow en geïnverteerd incuberen bij optimale groeiomstandigheden per pathogeen.

¹⁰ Tolerantie: ±5 %

¹¹ Tolerantie ±2 %

¹² Tolerantie: ±5 %

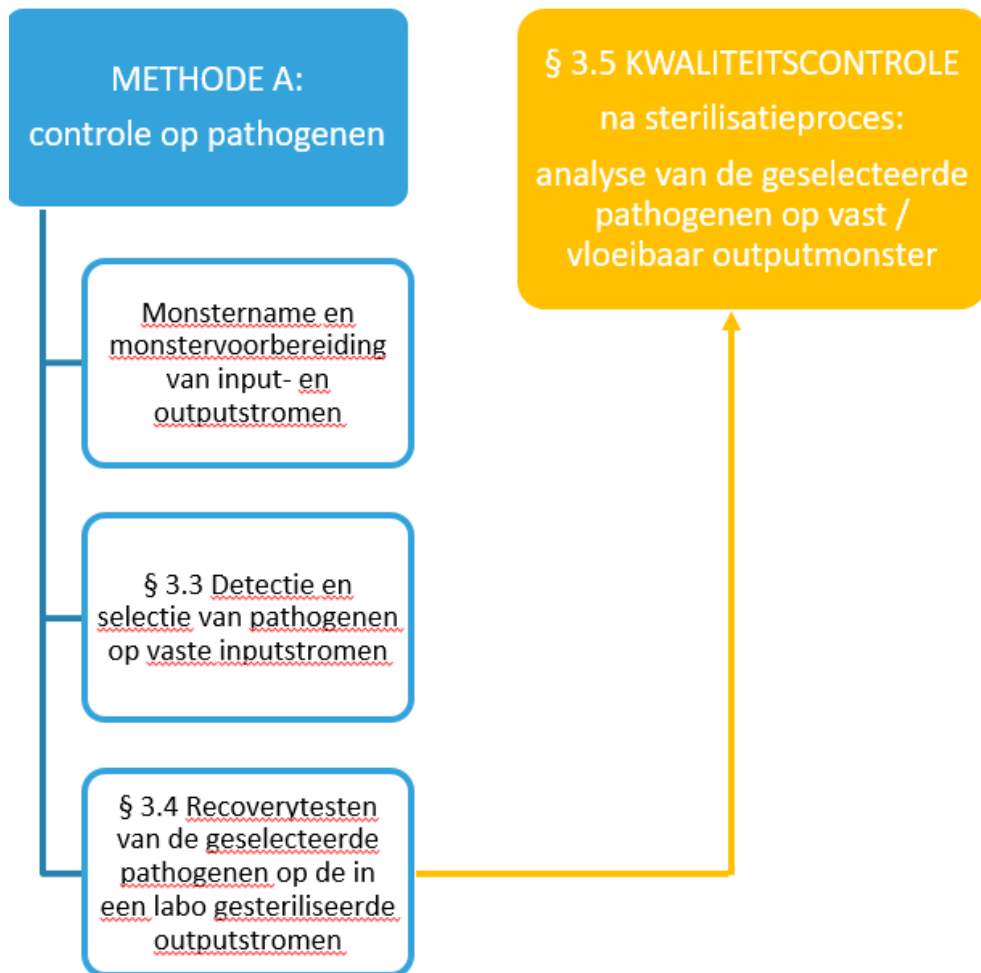
¹³ Tolerantie ±2 %

3.5.4 WEERGAVE VAN DE RESULTATEN

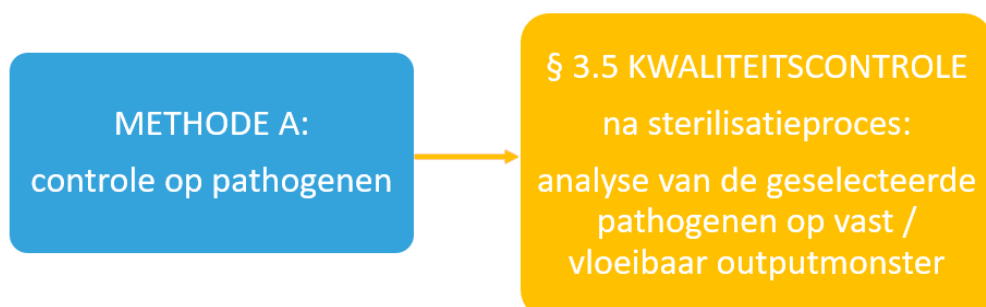
Rapporteer het aantal kve/g outputstroom van de vier geselecteerde pathogenen.
De afwezigheid van de pathogenen wordt uitgedrukt als < 1 kve/g.

Flowchart van de methode A voor een QC

- bij de definitieve opstart (eerste ingebruikname) van een vergunde installatie met gedefinieerde grondstoffen en gedefinieerde herkomst van de inputstromen
- wanneer de grondstof en/of herkomst van de inputstromen ingrijpend wijzigt



Flowchart van de methode A een routine (half)jaarlijkse kwaliteitscontrole QC op de pathogenen geselecteerd uit bij de definitieve opstart of na ingrijpende wijziging van de grondstof en/of herkomst van de inputstromen



4 METHODE B: SURVIVAL-KILL TEST VAN SPOREN *GEOBACILLUS STAEOTHERMOPHILUS* CONFORM DE NBN EN ISO 11138-3 NORM

4.1 OPZET

De steriliteit van de outputstromen van een recyclage-installatie worden getest aan de hand van survival-kill test op de biologische indicator: nl. sporen *Geobacillus staeothermophilus*.

Een aantal vaste plaatsen dienen geïdentificeerd te worden binnen de sterilisatie-unit, nl. plaatsen waar het warmteproces (vermoedelijk) niet optimaal is. Daarnaast worden een aantal biologische indicator ampullen mee in de doorstroom van de installatie getest.

Voor de frequentie van survival-kill test wordt verwezen naar §2.

4.2 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 4.2.1 commerciële *Geobacillus staeothermophilus* sporen ampullen
- 4.2.2 materiaal en/of kabelbinders om ampullen binnen in de reactor vast te maken
- 4.2.3 stift om de ampullen te identificeren met datum en lokalisatie
- 4.2.4 15 nieuwe 'ongebruikte' LI-eenheden
- 4.2.5 opvallende gekleurde tape
- 4.2.6 incubator bij aangegeven temperatuur voor groei van de *Geobacillus*

4.3 AMPULLENCONSERVERING - EN BEWARING

Na een survival-kill test worden de ampullen verzameld en geconserveerd bij omgevingstemperatuur en getransporteerd binnen een maximale termijn van 6 uur van toepassing vanaf het tijdstip beëindiging sterilisatieproces (tijdstip registreren) tot de aanvang van incubatie in het laboratorium.

4.4 PROCEDURE SURVIVAL-KILL TEST VIA METHODE B1 EN METHODE B2

Elke ampule wordt geïdentificeerd met lokalisatie binnen het sterilisatieproces en datum van uitvoering van de survival-kill test.

Methode B1: er worden op minstens 5 vaste plaatsen binnen de sterilisatiereactor sporen-ampullen vastgemaakt. Deze locaties worden strategisch bepaald en de wijze om de ampullen te hechten dient gevalideerd te zijn.

Methode B2: om de sterilisatie-efficiëntie van een sterilisatiecyclus met de karakteristieke lading te verifiëren wordt eveneens een survival-kill test van 5 pakketjes verdeeld over de partij LI-eenheden uitgevoerd. Hiervoor wordt vijf maal één ampul omwikkeld met drie nieuwe 'ongebruikte' overlappende LI-eenheden (Matroesjka inpak principe) om de meest kritische sterilisatie-efficiëntie voor de penetratie van het sterilisatieproces te verifiëren. Elk van de drie in elkaar gewikkelde LI-eenheden worden vóór het inpakken nat gemaakt met water (100ml) om de doeltreffendheid van het sterilisatieproces te controleren.

Alle LI-pakketten met een sporenampul worden zichtbaar gemaakt met opvallende tape voor hun latere identificatie en recuperatie en worden via de input homogeen verdeeld binnen de te steriliseren lading.

Na de sterilisatiecyclus worden de ampullen die in de sterilisatiereactor werden vastgemaakt verzameld (B1). Na de sterilisatiecyclus worden de Matroesjka-pakjes gerecupereerd en alle sporenampullen uit de pakking gehaald (B2). De ampullen worden zorgvuldig verpakt voor veilig vervoer en gekoeld getransporteerd naar het laboratorium. Na levering aan het laboratorium worden de sporenampullen geïncubeerd volgens de instructies van de fabrikant (bv. 48 uur bij 55°C).

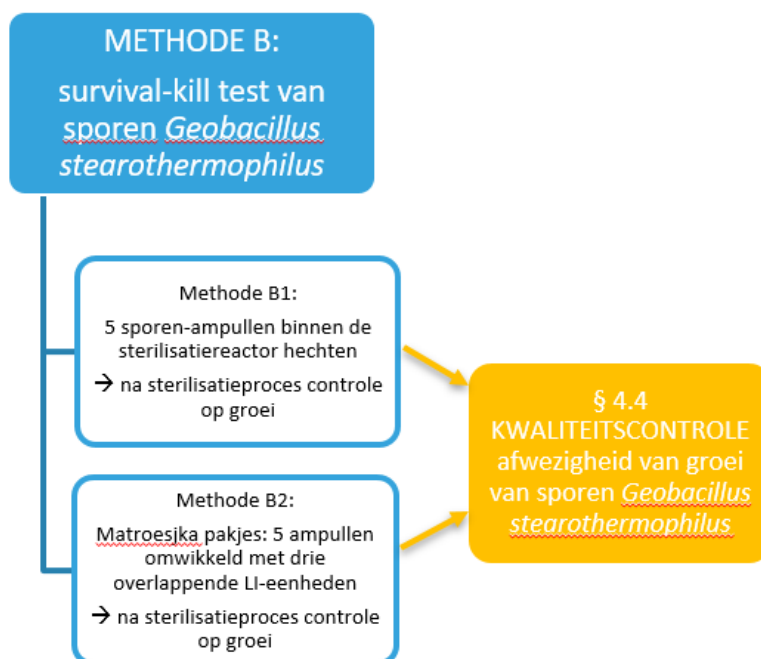
Voor elke geverifieerde cyclus wordt naast alle gecollecteerde ampullen in het laboratorium steeds een positieve controle mee geïncubeerd: deze controle ampul wordt samen met de gesteriliseerde ampullen gecheckt op groei van de sporen of geen groei van sporen wegens effectief afdoden door het sterilisatieproces.

4.5 WEERGAVE VAN DE RESULTATEN

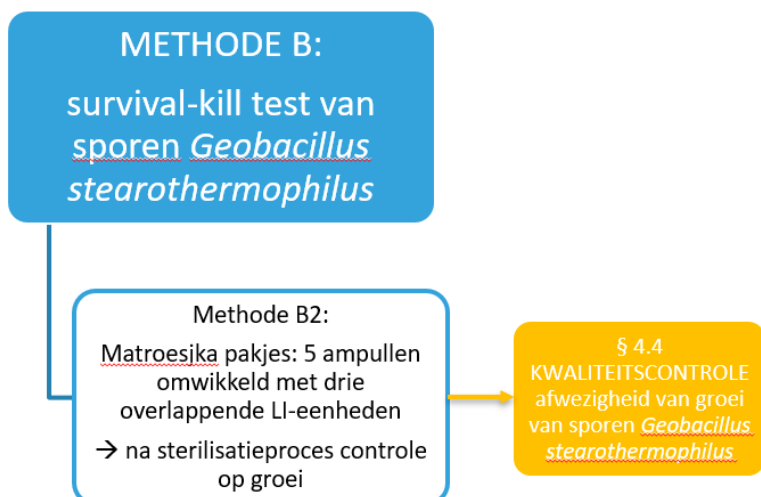
Rapporteer de bevindingen van de survival-kill test van elk sporenampul (met identificatie en lokalisatie) ten opzichte van de positieve controle.

Flowchart van de methode B (B1 en B2) voor een QC:

- bij de definitieve opstart (eerste ingebruikname) van een vergunde installatie met gedefinieerde grondstoffen en gedefinieerde herkomst van de inputstromen
- wanneer de grondstof en/of herkomst van de inputstromen ingrijpend wijzigt



Flowchart van de methode B2 voor een routine (half)jaarlijkse kwaliteitscontrole QC:



5 REFERENTIES

- ISO 11138-3:2017 Sterilization of health care products — Biological indicators — Part 3: Biological indicators for moist heat sterilization processes
- ISO 19036:2019 Microbiology of the food chain - estimation of measurement uncertainty for quantitative determinations.

Inleiding, definities en referenties

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/A.1 van december 2009.

Afhankelijk van de aard van het laboratoriummonster en van de parameters die men wil bepalen, moeten op het laboratoriummonster een aantal voorbehandelingsmethoden worden uitgevoerd om zo een analysemonster of testmonster te bekomen dat bruikbaar is voor de gewenste analyses en waaruit dan een analyseportie of testportie kan worden genomen.

De representativiteit van het laboratoriummonster, testmonsters 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 monsternameplan.

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 monsternameplan, voorafgaand aan fysische en/of chemische analyses (bv. aanmaak eluaten, extracties, ontsluiting en/of analytische bepaling). Deze methode is van toepassing op bodems, grondwaters en afvalstoffen na representatieve monsterneming.

De gestelde eisen voor de monstervoorbehandeling voor analyse van anorganische, organische parameters of voor uitloogonderzoek zijn dikwijls verschillend. Hoewel dezelfde technieken en principes gelden, kan de monstervoorbehandeling slechts gedeeltelijk voor meerdere doeleinden worden toegepast. Dikwijls zal de monstervoorbehandeling voor verschillende analysedoeleinden afzonderlijk moeten worden uitgevoerd. 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.

Als men een keuze wil maken tussen de verschillende methoden en de volgorde ervan, dan moet men steeds in het achterhoofd houden dat al deze technieken een invloed kunnen hebben op het resultaat. Ze kunnen contaminatie of verliezen van materiaal en/of bepaalde componenten veroorzaken.

De chemische eigenschappen van het laboratoriummonster kunnen eveneens gewijzigd worden door de monstervoorbehandeling, bijv. door een droogproces of door oxidatie. Zo is van een aantal materialen met een reducerend karakter geweten dat bepaalde eigenschappen (bv. het uitlooggedrag) sterk kunnen verschillen onder aërobe en anaërobe omstandigheden. Deze materialen verliezen hun reducerend vermogen ten gevolge van oxidatie. Oxidatie kan enkel worden voorkomen door het materiaal te behandelen in een anaërobe omgeving. Bij behandeling van deze materialen wordt aangeraden deze uit te voeren in een handschoenkast met stikstof. In praktijk is deze optie niet altijd haalbaar. Materialen die reducerende eigenschappen (kunnen) hebben, zijn ondermeer: grond/verontreinigde grond, E-bodemas, hoogovenslakkenzand, hoogovenslak, mijnsteen, lavasteen, fosforslak en LD-staalslak.

2 DEFINITIES

De basisdefinities zijn reeds opgenomen in procedure CMA/1/A.13. Enkele specifieke definities worden hierna opgesomd:

- riffelen: de scheiding van een continue materiaalstroom in (doorgaans) gelijke delen door middel van een mechanisch toestel bestaande uit verdelers;
- breken, malen, snijden: het mechanisch verkleinen van de deeltjesgrootte van een monster door wrijving (frictie), impact of snijden.

Richtlijnen in verband met de conservering en verpakking van vaste, pasteuze en vloeibare water-, grond- en afvalmonsters zijn beschreven in CMA/1/B.

3 WERKWIJZE VOOR INDIVIDUELE MONSTERS

De monstervoorbehandeling is gerelateerd aan de analysevraag alsook aan de analytische bepalingsmethoden. Dit houdt in dat, indien nodig, voorafgaandelijk overleg is geweest tussen de opdrachtgever, de monsternemer en het laboratorium teneinde te kunnen voldoen aan de vereisten van de methoden voor de bepaling van de aangevraagde componenten.

De monstervoorbehandeling van het laboratoriummonster zal doorgaans een opeenvolging van handelingen vereisen zoals homogeniseren, fasescheiding, drogen, verkleinen deeltjesgrootte, deelmonsternamen en het verkleinen van de monstergrootte.

Een overzicht van de gebruikte technieken die voor elk van deze handelingen kan worden gebruikt zijn gegeven in CMA/5/A.2 tot en met CMA/5/A.6.

Een aantal beslissingen over de volgorde van uitvoeren van deze handelingen moet worden genomen. In sommige gevallen zal deze volgorde van handelingen duidelijk zijn, echter in meer ingewikkelde gevallen kan het kritisch zijn om een eenduidige volgorde van handelingen te kiezen. Om de juiste volgorde van handelingen te kunnen definiëren teneinde uit het laboratoriummonster één of meerdere representatieve testmonsters te maken, dienen volgende drie stappen te worden overwogen.

3.1 VASTLEGGEN VAN DE ANALYTISCHE VEREISTEN

Vooreerst dienen de vereisten van de te gebruiken analytische procedures gedefinieerd:

- welke methoden zullen worden gebruikt;
- hoeveel herhalingen zijn nodig;
- de hoeveelheid en de eigenschappen van de testportie die nodig zijn voor elke analytische procedure
- bewaringsvereisten (bv. tijds kader, temperatuur, toevoegen reagentia)

3.2 VASTLEGGEN VAN DE VOLGORDE VAN DE HANDELINGEN

De volgorde van handelingen moet worden gedefinieerd, gebaseerd op de eigenschappen van het laboratoriummonster en de vereisten van de analytische procedure. Elke handeling van deze sequentie moet worden beschouwd als een onafhankelijke module. Beschikbare modules zijn:

- homogeniseren (CMA/5/A.2)

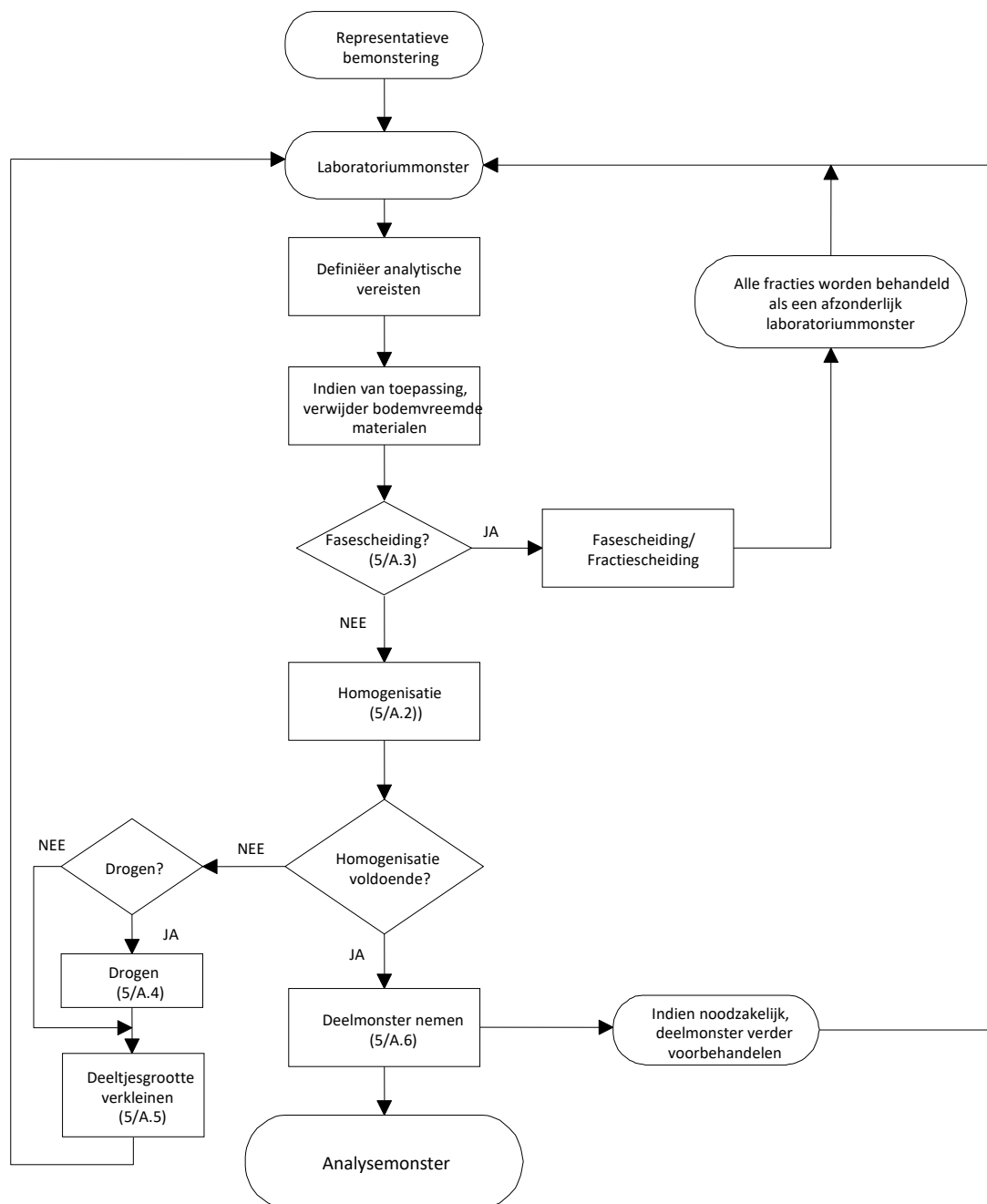
- fasescheiding (CMA/5/A.3)
- drogen (CMA/5/A.4)
- verkleinen deeltjesgrootte (CMA/5/A.5)
- verkleinen van de monstergrootte en deelmonsternamen (CMA/5/A.6)

In de meeste gevallen moeten verschillende bepalingen op het laboratoriummonster worden uitgevoerd. Als gevolg hiervan dienen de modules te worden gecombineerd en/of herhaald teneinde deelmonsters te bekomen, die finaal resulteren in verschillende testporties.

3.3 KEUZE VAN GESCHIKTE TECHNIEK/PROCEDURE VOOR ELKE HANDELING

In overeenstemming met de eigenschappen van het laboratoriummonster en de vereisten van de analytische procedure dient de geschikte techniek/procedure te worden gekozen binnen elke module door het volgen van de informatie en instructies gegeven in CMA/5/A.2 tot en met CMA/5/A.6.

In volgend overzichtsschema zijn de verschillende stappen weergegeven :



In CMA/5/A.8 worden op basis van gedetailleerde schema's enkele praktijkvoorbeelden uitgewerkt.

4 REFERENTIES

- NBN EN 15002:2006 Characterization of waste - Preparation of test portions from the laboratory sample.
- **NBN EN 16179:2012 Sludge, treated biowaste and soil - Guidance for sample pretreatment.**
- NEN 7310, Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen – Monstervoorbehandeling – Algemene aanwijzingen (1995).

- NVN 7311, Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen – Monstervoorbehandeling - Monsteropslag en –conservering (1995).
- NVN 7312, Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen – Monstervoorbehandeling - Monstervoorbehandeling voor bepaling van uitlooggedrag en gehalte aan anorganische componenten (1995).
- NVN 7313, Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen – Monstervoorbehandeling - Monstervoorbehandeling voor bepaling van uitlooggedrag en gehalte aan organische componenten (1995).
- NEN 7360, Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige materialen en afvalstoffen – Termen en definities (concept).
- NVN 5870, Afvalstoffen. Analyse van afvalstoffen - Monstervoorbehandeling voor de bepaling van het gehalte aan organische en anorganische parameters (1995).
- Method for sampling of soils for Volatile Organic Compounds”, LISEC.
- Accreditatieprogramma bouwstoffenbesluit – Onderdeel monstervoorbehandeling (AP04-V), versie 3, SIKB (dec 2001).
- Uitvoeringsregeling Bouwstoffenbesluit, Bijlage F, hoofdstuk 1, Gebruikersprotocol schone grond en bouwstoffen (Staatscourant, 1998).
- Uitvoeringsregeling Bouwstoffenbesluit, Bijlage F, hoofdstuk 3, Handhavingsprotocol bouwstoffen (versie 13 maart 2001).
- Lamé, F.J.P., Uitlogen op karakter, Handboek uitloogkarakterisering, I Testmethoden, CROW, ISBN 90 6628 (1994).
- NEN 7341, Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen – Uitloogproeven – Bepaling van de beschikbaarheid voor uitloging van anorganische componenten (1995).
- NEN 7343, Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen – Uitloogproeven – Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit poeder- en korrelvormige materialen met de kolomproef (1995).
- NEN 7345, Uitloogkarakteristieken van vaste grond- en steenachtige bouwmaterialen en afvalstoffen – Uitloogproeven – Bepaling van de uitloging van anorganische componenten uit vormgegeven en monolitische materialen met de diffusieproef (1995).
- EN12457, Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges (jan 2002).
- ASTM C702-98, Standard Practice for Reducing Samples of Aggregates to Testing Size.
- ISO 11074-2, Soli Quality – Vocabulary – part 2 : Terms and definitions relating to sampling.

Homogeniseren

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt de procedure CMA/5/A.2 van **september 2005**.

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.

Homogeniseren is eveneens vereist bij het samenstellen van mengmonsters. In sommige gevallen worden grepen of deelmonsters van éénzelfde monster afzonderlijk verpakt afgeleverd aan het laboratorium. Het mengmonster wordt samengesteld door van elke deelmonster eenzelfde massa, op gewichtsbasis (voor vaste monsters), of op basis van eenzelfde volume (voor vloeibare monsters), samen te voegen en te homogeniseren. Indien meerdere mengmonsters moeten worden bekomen, moet het volledige aantal deelmonsters evenredig en aselekt verdeeld worden over het aantal te bekomen mengmonsters. Elk mengmonster bezit dus hetzelfde aantal grepen. Bij vaste materialen wordt aangeraden om enkel materialen te mengen met gelijkaardige korrelgrootteverdeling. Bij het mengen van materialen met een verschillende korrelgrootteverdeling kunnen problemen vermeden worden door de individuele monsters voor het mengen te verkleinen (breken/malen).

2 TECHNIEK

2.1 VASTE MONSTERS

- Manuele homogenisatie: oproeren met een spatel, mortier en stamper.
- Mechanische homogenisatie: voorbeelden van mechanische homogenisatie zijn schijventrilmolen, mortiermolen of kogelmolen (enkel voor fijne poedervormige materialen). Andere mogelijkheden zijn oa. een overkopmenger of een rollenbank.

2.2 VLOEIBARE MONSTERS

- Manuele homogenisatie: opschudden.
- Mechanische homogenisatie: verschillende vormen van mechanische homogenisatie zijn onder andere de magnetische roerder, het ultrasoonbad, een mixer, de overkopmenger.

2.3 PASTEUZE MONSTERS

- Mechanische homogenisatie met een krachtige mechanische menger (type cementmenger).

Fasescheiding

1 INLEIDING

Hieronder worden enkele technieken beschreven om een eventueel meergefasig laboratoriummonster te scheiden in zijn afzonderlijke fasen (vast, organische en waterige vloeistof). In een volgende stap worden dan de gehalten aan organische en anorganische parameters bepaald en teruggerekend naar het oorspronkelijke laboratoriummonster.

In eerste instantie wordt getracht om visueel de aard van de fase(n) vast te stellen, men kan dan de gewenste techniek kiezen.

Wanneer vluchtige verbindingen moeten bepaald worden, dient men een speciale voorbehandeling uit te voeren, waarbij men het verlies door vervluchtiging zoveel mogelijk moet beperken.

2 TECHNIEKEN

2.1 VAST-VLOEIBAAR

- Bezinken en decanteren
- Filtratie
- Centrifugatie

2.2 VLOEIBAAR-VLOEIBAAR

- Scheiding met een scheitrechter

2.3 VAST-VAST

- Manuele scheiding: in sommige gevallen wanneer het laboratoriummonster is samengesteld uit verschillende macroscopische fasen, kiest men ervoor een manuele scheiding (afzeven) van deze fasen uit te voeren, zeker als dit een verdere homogenisatie van de afzonderlijke fasen vergemakkelijkt (Zie ook CMA/2/II/A.11 'Stenen en bodemvreemde materialen').

3 WERKWIJZE

Het monster wordt in een gesloten pot geleverd. Om de verschillende fasen vast te stellen en van elkaar te scheiden moet het monster meestal eerst een aantal handelingen ondergaan. Eerst wordt getracht om visueel de aard van de fase(n) vast te stellen. Wanneer vluchtige verbindingen moeten bepaald worden, dan moet een speciale voorbehandeling uitgevoerd worden. Hierbij moet verlies door vervluchtiging zoveel mogelijk vermeden worden.

Zijn vluchtige verbindingen van weinig of geen belang, dan mag de monsterpot geopend worden. Als het monster niet uit één duidelijke fase bestaat, dan wordt met een maatcilinder of verdeelpipet geprobeerd om de aard van de verschillende fasen te achterhalen. Bestaat het staal uit één fase, dan mag de analyse gewoon uitgevoerd worden volgens de normen. Wanneer het monster uit meerdere fasen bestaat of indien dit niet echt duidelijk is, wordt het staal eerst

gecentrifugeerd. Bij aanwezigheid van een vaste fase, wordt deze van de vloeistoffase gescheiden door decantatie. Als de vloeistoffase is samengesteld uit meerdere fasen, dan worden deze gescheiden met behulp van een scheitrechter.

Wanneer na het centrifugeren echter geen duidelijke fasescheiding optreedt dan wordt het monster in zijn geheel gehomogeniseerd.

3.1 VLUCHTIGE VERBINDINGEN

Om verlies door vervluchtiging te vermijden moet de voorbehandeling in zo weinig mogelijk stappen gebeuren. Na openen van de pot moet het monster dan ook zo snel mogelijk opgewerkt en geanalyseerd worden.

Koel het monster tot 4°C, maar let er wel op dat een vloeibaar monster ook vloeibaar blijft. Voer het fase-onderzoek uit volgens punt 3.2, maar hou hierbij de monsterpot gesloten. Ga na of een fasescheiding nodig is. Neem indien nodig van elke fase een steekmonster of bewaar het steekmonster gekoeld in een volledig gevuld afgesloten monstervat.

3.2 VISUELE BEOORDELING AARD EN AANTAL FASEN

Bepaal visueel het aantal fasen van de inhoud van de gesloten monsterpot. Hou hiervoor indien nodig de pot schuin. Noteer de waarnemingen en vergelijk deze met de monsteromschrijving van de monsternemer.

Wanneer er sprake is van meer dan één vloeistoffase, dan worden deze gescheiden met een scheitrechter.

Bij aanwezigheid van een vaste en één of meerdere bovenstaande vloeistoffasen, moet getracht worden de fasen te scheiden door opeenvolgende centrifugatie en decantatie.

Indien niet onmiddellijk kan uitgemaakt worden of de inhoud van de pot uit één of meerdere fasen bestaat, volg dan punt 3.3.

3.3 NADERE VISUELE BEOORDELING

Wanneer door de aard van het monster het aantal fasen niet vast te stellen is, of wanneer de monsterpot ondoorzichtig is, breng dan de volledige inhoud van de pot over in een maatcilinder. Als vaststaat dat het monster olie bevat, neem dan met een verdeelpipet of een glazen buis met een kleine diameter een steekmonster en veeg de buitenkant van de pipet of de glazen buis schoon. Beoordeel het monster in de maatcilinder of de pipet nu nogmaals visueel.

Bij aanwezigheid van meer dan één vloeistoffase, scheid deze dan met behulp van een scheitrechter.

Als er sprake is van een vaste fase en één of meer bovenstaande vloeistoffasen of als niet duidelijk is uit hoeveel fasen het staal bestaat, probeer de fasen dan met centrifugatie gevolgd door decantatie te scheiden.

3.4 FASENSCHEIDING MET CENTRIFUGE EN DECANTATIE

Na wegen wordt het hele monster (eventueel in delen) gecentrifugeerd. Dit gebeurt minimaal gedurende 10 minuten bij een zodanige rotatiefrequentie dat de radiale versnelling minimaal 1200 maal de zwaarteveldsterkte (g) bedraagt. Stel na het centrifugeren visueel de aard van de fase(n) vast.

Is er sprake van een vaste en één of meer bovenstaande vloeistoffasen, scheid de vloeistof dan af door te decanteren.

Meerdere vloeistoffasen worden gescheiden door vloeistof-vloeistofextractie met een scheitrechter.

Bij een niet duidelijke fasescheiding kan het staal eerst gehomogeniseerd worden, waarna de massa en het droge stof gehalte kan bepaald worden.

3.5 SCHEIDING VAN VLOEISTOFFASEN MET EEN SCHEITRECHTER

Breng de verschillende vloeistoffasen in een scheitrechter zonder de eventueel aanwezige afzonderlijke fasen te mengen. Om het ontmengen van de fasen te bespoedigen kan de scheitrechter opgewarmd worden met een haardroger of kan deze ondergedompeld worden in een ultrasoonbad. De fasen worden afzonderlijk afgelaten.

3.6 HOMOGENISEREN

Wanneer na centrifugatie geen zichtbare scheiding kan waargenomen worden, of als door de aard van het monster niet duidelijk is hoeveel fasen er aanwezig zijn, wordt het staal gehomogeniseerd door het gedurende 5 minuten met een staafmixer te mengen (bijvoorbeeld een ultraturax).

3.7 BEPALEN VAN MASSA EN DROOGREST

Bepaal van alle deelfasen de massa door wegen en de droogrest na het droogproces.

Drogen

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt procedure CMA/5/A.4 van september 2005.

Afhankelijk van de aard van het laboratoriummonster en van de gevraagde analyse, kan het nodig zijn een droogstap uit te voeren tijdens de voorbehandeling of de deelmonsternamen. Voor monsters die voor langere periodes worden bewaard, is drogen eveneens een efficiënte manier om biologische activiteit te voorkomen.

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 (zie CMA/5/A.1 inleiding).

Het ligt voor de hand dat één en dezelfde droogtechniek niet altijd geschikt is voor alle analyses van één staal. In voorkomend geval moeten er deelstalen genomen worden die, afhankelijk van de uit te voeren analyse, op de correcte manieren gedroogd worden. In sommige gevallen is het niet nodig om te drogen tot een constante massa, bijv. wanneer de droogstap enkel uitgevoerd wordt om verdere vermaling te vergemakkelijken.

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.

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 (bijvoorbeeld verlies van vluchtige kwikverbindingen, zie punt 4).

2 TECHNIEKEN

2.1 DROGEN AAN DE LUCHT

Deze methode wordt gebruikt wanneer men verwacht dat vervluchtiging van heel vluchtige componenten kan optreden. Deze methode is echter tijdrovend en bijgevolg niet ideaal wanneer tijd een kritische factor is. Het laboratoriummonster wordt in een schaal uitgespreid en dit op een plaats zonder direct zonlicht en met een goede luchtcirculatie.

2.2 DROGEN BIJ 40 °C

Methode wordt toegepast wanneer men verwacht dat vluchtige componenten kunnen ontsnappen. Ook van deze techniek is het grote nadeel dat ze behoorlijk tijdrovend is.

2.2.1 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, gebruik meerdere droogplaten.
- Plaats vervolgens de plaat met het monster in een droogstoof met een temperatuur van 40 °C.

- Controleer op geregelde tijdstippen de massa van het monster en stop het droogproces zodra een constante massa is bereikt.
- Een constante massa betekent dat tijdens het droogproces bij twee achtereenvolgende wegingen met een tijdsinterval van ten minste 4 uur, het massaverschil ten hoogste 0,1 m/m % bedraagt.

2.2.2 OPMERKINGEN

- Gezien de milde droogtemperatuur is het mogelijk dat bepaalde materialen een restgehalte aan water blijven bevatten. Dit restgehalte kan onrechtstreeks bepaald worden door de droogrest bij 105 °C te bepalen en deze waarde te vergelijken met de droogrest bepaald op monster gedroogd bij 40 °C.
- Gipsbevattende monsters worden gedroogd bij 40 ± 4 °C tot constant gewicht ter bepaling van het droge stof gehalte. Bij 40°C en onder normale atmosferische condities is enkel calciumsulfaat dihydraat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) thermodynamisch stabiel. Voor de bepaling van het kristalwater volgens ISO 3052 : 1974 (Gypsum plasters - determination of water of crystallization) wordt in eerste instantie het monster gedroogd bij 40 ± 4 °C tot constant gewicht, daarna opgewarmd tot 230 ± 5 °C gedurende 45 minuten. Het verschil tussen beide is het gehalte aan kristalwater.

2.3 DROGEN BIJ 105 °C

Deze methode wordt gebruikt indien geen verlies van vluchtige verbindingen verwacht wordt of wanneer het niet uitmaakt omdat ze niet bepaald moeten worden.

2.3.1 WERKWIJZE

- Ga te werk zoals beschreven onder 3.1 maar bij een temperatuur van 105°C.
- De droogrest en het watergehalte van het oorspronkelijke monster kan bepaald worden volgens CMA/2/II/A.1.

2.3.2 OPMERKINGEN

- Voor de meeste materialen zal een droogtijd van 16 tot 24 uur bij 105°C voldoende zijn om tot een constante massa te komen. Bij sterk poreuze materialen kunnen echter langere droogtijden noodzakelijk zijn.
- Bij de bepaling van het watergehalte en droogrest volgens CMA/2/II/A.1 wordt steeds de massa van het 'natte' monster (bv slibs) gebruikt als basis voor de berekeningen.
- Het vochtgehalte in afvalstoffen (bv. voor uitloogonderzoek) wordt op gelijkaardige manier bepaald, op basis van het vochtverlies bij 105°C. Als basis voor de berekening van het vochtgehalte wordt echter de massa van het 'droge' monster aangewend (volgens ISO 11465).

2.4 VRIESDROGEN (LYOFILISEREN)

Dit is een alternatieve droogmethode die wordt aangewend wanneer de andere methoden niet gebruikt kunnen worden, bijv. om veiligheidsredenen.

2.4.1 WERKWIJZE

Vriesdrogen is het onttrekken van water aan bevroren materiaal. De droging gebeurt door sublimatie met een directe omzetting van ijs naar damp. Dit gebeurt onder vacuüm waarbij de

temperatuur binnenin het ingevroren materiaal lager moet zijn dan min 10°C. De waterdamp die onttrokken wordt aan het product tijdens het vriesdrogen, vriest terug aan op de ijscondensor.

- Breng het te vriesdrogen materiaal in glazen petrischalen met een maximum laagdikte van 1 cm. In het materiaal van één petrischaal wordt de temperatuurssonde voor de meting van de temperatuur van het product gebracht.
- Plaats de schalen in de diepvriezer bij -30°C gedurende minimum 2 uren.
- Start de vacuümpomp van het toestel ongeveer 15 minuten vóór het starten van de lyofilisatie (ingesteld op 0,120 mbar).
- Plaats de schalen in de lyofilisator, maak de nodige verbindingen (bv. temperatuurssonde) en start het proces.
- Aan het einde van de droogcyclus is de temperatuur van het product gelijk aan de temperatuur van de platen (kan geregistreerd worden door middel van temperatuurssonde). In het toestel wordt langzaam lucht gelaten zodat de atmosferische druk bereikt wordt. De petrischalen met het gevriesdroogde product kunnen weggenomen worden voor verdere bewerking.

2.5 CHEMISCH DROGEN

~~Chemische droging is niet toegestaan in geval van bepaling van vluchtige verbindingen, aangezien dit gepaard gaat met warmte-ontwikkeling.~~

In het geval van de bepaling van matig vluchtige organische verbindingen worden de testmonsters voorafgaand aan de analyse chemisch gedroogd door toevoeging van droogmiddel, gewoonlijk Na_2SO_4 . Het geheel wordt in een mortier gehomogeniseerd waarna testporties voor analyse worden afgenomen. De chemische droging heeft het voordeel van snel te zijn en niet tot verliezen door vervluchtiging te leiden. De wijze waarop de chemische droging dient uitgevoerd te worden maakt deel uit van de analyseprocedure en wordt hier niet behandeld.

Opmerking:

~~Chemische droging is niet toegestaan in geval van bepaling van vluchtige verbindingen, aangezien dit gepaard gaat met warmte-ontwikkeling.~~

3 BEHANDELING VAN SLIBSTALEN

Van de aangeboden slibstalen wordt verwacht dat ze minstens een droogrest van 5 % bevatten. Als dit niet het geval is, wordt dit uitdrukkelijk op het analyseverslag vermeld. Slibstalen met droogrest die < 5% mogen voor de bepaling van de niet-vluchtige parameters ingedikt worden door droging bij 40°C ofwel, indien mogelijk, door centrifugatie.

Neem echter vooraleer over te gaan op centrifugatie of droging een representatief deelmonster voor de bepaling van vluchtige stoffen.

4 VLUCHTIGE KWIKVERBINDINGEN

Kwik komt onder verschillende vormen voor in het milieu. Voor de evaluatie van verontreiniging in afval en bodem met bijhorende risico's, kunnen de vluchtige kwikverbindingen van belang zijn omdat verschillende vluchtige kwikspecies, zoals elementair Hg (Hg^0), methyl-kwik, dimethyl-kwik,

phenyl-kwik van antropogene afkomst kunnen zijn. Volgende omzettingsprocessen van kwikspecies werden in het milieu reeds vastgesteld:

- bacteriën zijn in staat om Hg^{2+} om te zetten in methylkwik. Bacteriën zijn eveneens in staat om Hg^{2+} te reduceren tot Hg^0 ;
- methylkwik kan omgezet worden tot Hg^0 , methaan en andere organische componenten door microbiologische activiteit alsook door abiotische processen;
- Hg^{2+} kan eveneens omgezet worden tot Hg^0 door abiotische reductie.

Bij omzetting naar elementair kwik, is de hoge dampspanning van elementair kwik verantwoordelijk voor de vervluchtiging bij drogen van het (bodem)monster. Daarenboven, adsorberen kwik en de verschillende kwikspecies aan verschillende materialen zoals plastic en worden naderhand op niet-controleerbare wijze vrijgesteld. Dit kan eveneens zorgen voor mogelijke verliezen van Hg, wanneer het monster in plastic wordt bewaard of met plastic in contact komt tijdens monstervoorbehandeling.

Uit de literatuur blijkt dat de thermische vervluchtiging bij 40°C/60°C in sommige gevallen een statistisch significante invloed heeft op het analytisch resultaat, terwijl bij 80°C/105°C of 120°C de vervluchtiging altijd significante invloed heeft op het analytisch resultaat. De grootte van de invloed is in deze voornamelijk gecorreleerd aan de aanwezigheid van vluchtige kwikverbindingen (elementair kwik).

Drogen vergemakkelijkt echter het homogeniseren en bijgevolg de reproduceerbaarheid van het analyseresultaat. Drogen aan de lucht leidt doorgaans niet tot verliezen van kwik, echter is wel reeds vastgesteld dat het verlengd drogen (dagen) wel aanleiding kan geven tot aanrijking (contaminatie) van de laboratoriumlucht. Aan de andere kant is het ook niet aan te raden aanhoudend (uren tot dagen) te drogen bij verhoogde temperatuur gezien dit een vermindering van de totale kwikconcentratie tot gevolg heeft.

Verkleinen deeltjesgrootte

INHOUD

1	INLEIDING	3
2	TECHNIEKEN IN FUNCTIE VAN BEOOGDE DEELTJESGROOTTE	3
2.1	<i>Voorverkleinen</i>	3
2.1.1	Werkwijze	3
2.1.2	Opmerkingen	4
2.2	<i>Verkleinen tot 1-10 mm</i>	4
2.2.1	Algemene werkwijze	4
2.2.2	Algemene opmerkingen	5
2.2.3	Werkwijze cryogene verkleining	5
2.2.4	Opmerkingen cryogene verkleining	5
2.3	<i>Verkleinen tot 100-1000 μm</i>	6
2.3.1	Algemene werkwijze	6
2.3.2	Algemene opmerkingen	7
2.3.3	Werkwijze cryogeen vermalen	7
2.3.4	Opmerkingen cryogeen vermalen	7

1 INLEIDING

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.

Welke techniek gebruikt zal worden, is afhankelijk van de aard van het laboratoriummonster, 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. Er wordt bij voorkeur gebruik gemaakt van apparatuur die uitgevoerd is uit materialen zoals wolframcarbide of agaat.

Men mag niet uit het oog verliezen dat de korrelgrootteverdeling van een materiaal in enkele gevallen een invloed kan hebben op het resultaat van de analyse. Dit is het geval bij bepaling van het uitlooggedrag, waarin vooral de fijnste deeltjes van het materiaal, met relatief het grootste oppervlak, het resultaat van de uitloogproef bepalen. De voorgeschreven maximale korrelgrootte bij dit soort proeven zegt niets over de korrelgrootteverdeling van het analysemonster. De hoeveelheid fijn stof dat tijdens het breken/vermalen ontstaat, kan de uitloogkarakteristieken van het analysemonster dan ook beïnvloeden ten opzichte van het oorspronkelijke materiaal.

Sommige analyses schrijven een exacte korrelgrootte voor van het te testen materiaal. In dat geval dient het (verkleinde) materiaal een draadzeef met de vereiste korrelgrootte te passeren. Te grote materiaaldeeltjes moeten verder verkleind worden. Voor het zeven is meestal een droogstap nodig (40°C).

2 TECHNIEKEN IN FUNCTIE VAN BEOOGDE DEELTJESGROOTTE

2.1 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. Moeilijk breekbare materialen kunnen verbrijzeld worden met behulp van een drukpers. De voorverkleining kan ook door zagen of boren uitgevoerd worden.

2.1.1 WERKWIJZE

- Zaag of sla de brokken die groter of gelijk zijn aan de maximale invoergrootte van de breekapparatuur met behulp van een hamer of beitel in stukken.
- Houd de blootstelling van het monster aan de lucht hierbij zo klein mogelijk en neem passende maatregelen om wegschieten van materiaal te vermijden.

2.1.2 OPMERKINGEN

Afhankelijk van de hardheid van het materiaal en de wijze van voorverkleinen kunnen brokstukken wegschieten, hetgeen uit het oogpunt van zowel de representativiteit als de veiligheid moet vermeden worden. Dit kan op efficiënte wijze gebeuren door het materiaal in een doek of papieren tissue kapot te slaan.

2.2 VERKLEINEN TOT 1-10 MM

Dit wordt toegepast als de vereiste deeltjesgrootte van het analysemonster in de orde grootte ligt van 1-10 mm. Dikwijls gebeurt de verkleining in meerdere stappen waarbij sommige stappen moeten herhaald worden om de gewenste grootte te bereiken.

Een laboratoriummonster met een plastiek, bitumineuze of een pasta-achtige samenstelling is soms moeilijk te verkleinen. Men kan het bevriezen (vloeibare stikstof), waardoor het makkelijker breekbaar is (cryogeen verkleinen). Indien nodig moet het monster vooraf chemisch gedroogd worden (additie van Na_2SO_4 en talk).

Bij stalen die cohesief gedrag vertonen (bv. door het vochtgehalte van het materiaal) dienen de individuele deeltjes eerst worden losgemaakt door fijnwrijven van de aanwezige klonters.

Granulaire deeltjes kunnen gebroken worden met behulp van een kaakbreker, een slagkruismolen of dergelijke. Bij de meeste van deze breekapparatuur kan de gewenste korrelgrootte (ruwweg) worden ingesteld. De werkelijke korrelgrootte en/of korrelgrootteverdeling van het materiaal kan bijvoorbeeld via een zeefanalyse bepaald worden.

Enkele voorbeelden van apparatuur:

- kaakbreker
- slagkruismolen (slagmolen)
- slagrotormolen (slagmolen)
- snijmolen (slagmolen)

Voor analyses waarbij de korrelgrootte en korrelgrootteverdeling een invloed heeft op de analyseresultaten (bv. uitloogproeven), is het belangrijk een methode te kiezen waarbij het materiaal gebroken, en niet vermaald wordt. Bedoeling is zoveel mogelijk gelijke korrels van de gewenste korrelgrootte te bekomen zodat de hoeveelheid stof beperkt blijft. In dit opzicht is de kaakbreker dikwijls de aangewezen methode.

2.2.1 ALGEMENE 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.

2.2.2 ALGEMENE OPMERKINGEN

- Indien de beoogde analyse kwantitatieve eisen stelt aan de (maximale) korrelgrootte van het monster, wordt het laboratoriummonster eerst gezeefd over een draadzeef met maaswijdte gelijk aan de gewenste korrelgrootte. Enkel het materiaal dat na het zeven bovenop de zeef blijft liggen, wordt gebroken. Het materiaal dat de zeef passeert ondergaat geen verdere deeltjesgrootteverkleining. Deze zeefprocedure wordt na elke passage door de breekapparatuur herhaald. Op deze manier worden enkel de te grote deeltjes gebroken, en wordt het materiaal niet onnodig verkleind. Nadien worden de verschillende breekfracties samengevoegd en gehomogeniseerd. Eventueel wordt het massa-aandeel van het gebroken materiaal ten opzicht van het totale laboratoriummonster geregistreerd.
- 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.

Vezelachtige materialen en plastic kunnen vaak enkel verkleind worden na een cryogene behandeling. Cryogeen verkleinen kan ook een oplossing vormen, wanneer een groot verlies aan vluchtige componenten wordt gevreesd.

2.2.3 WERKWIJZE CRYOGENE VERKLEINING

- Maak de breekapparatuur zo goed mogelijk stofvrij. 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 eventueel vooraf verwijderd worden door een kleine hoeveelheid gewassen grind of gebroken glas in te voeren.
- Breng het cryogeen te verkleinen materiaal over in één of meer polyetheen recipiënten en sluit deze. Draai hierbij het deksel niet te vast om opening na cryogene koeling nog mogelijk te maken.
- Vul Dewar vaten met zoveel vloeibare stikstof dat bij onderdompeling de recipiënten met materiaal volledig onder komen te staan in de vaten.
- Laat de recipiënten met het staal net zolang staan in de vloeibare stikstof tot deze niet meer zichtbaar kookt.
- Laat de recipiënten daarna nog ten minste 10 minuten staan in de vloeibare stikstof.
- Stel, indien mogelijk, de breekapparatuur in op de gewenste korrelgrootte.
- Breek het gekoelde monster op de gewenste deeltjesgrootte, eventueel in meerdere stappen indien de deeltjesgrootte van het ingevoerde materiaal vele malen groter is dan de gewenste korrelmaat. Zorg hierbij dat de temperatuur tijdens het breken niet boven -20°C komt. Dit kan vermeden worden door de verkleining in meerdere stappen, met tussentijdse koeling, uit te voeren.
- Maak de apparatuur nadien schoon.

2.2.4 OPMERKINGEN CRYOGENE VERKLEINING

- Cryogeen verkleinen is mogelijk door gebruik van apparatuur met open breekruimte. Tijdens het cryogeen breken kan best een spatscherm voor het aangezicht gedragen worden.
- Het reinigen van de breekapparatuur wordt niet onder cryogene omstandigheden uitgevoerd, omdat anders door het aantrekken van vocht de apparatuur vrij sterk zou vervuilen.
- Als het vochtgehalte zo groot is dat de individuele deeltjes bij een temperatuur van -196°C aan elkaar zullen vriezen, is een chemische droging noodzakelijk.
- 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 en de samenstelling van het te verkleinen 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).

2.3 VERKLEINEN TOT 100-1000 μm

Deze techniek wordt toegepast als de vereiste deeltjesgrootte van het analysemonster in de orde grootte ligt van 100 tot 1000 μm .

Net zoals bij het verkleinen tot 1-10 mm, kan men laboratoriummonsters met een plastiek, bitumineus of een pasta-achtig karakter bevriezen, zodanig dat ze makkelijker te vermalen zijn.

Wanneer de aanvankelijke deeltjesgrootte te grof is, is men verplicht om voorafgaandelijk te verkleinen. Men maalt het laboratoriummonster tot de gewenste deeltjesgrootte wordt bekomen.

Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van een maalgaruituur van een materiaal dat weinig contaminatie zal opleveren, bijvoorbeeld wolframcarbide of agaat.

Apparatuur:

- stamper en mortier
- kogelmolen
- schijventrilmolen
- ultracentrifugaal molen (slagmolen)
- mortiermolen

Voordeel van de schijventrilmolen en de slagmolen is dat het materiaal in een (semi) continue materiaalstroom kan worden ingebracht, waardoor ook grotere hoeveelheden materiaal kunnen worden voorbehandeld. Deze technieken zijn eveneens toepasbaar in combinatie met vloeibare stikstof.

Vermalen met behulp van een mortier, mortiermolen of kogelmolen gebeurt batch-gewijs. De kogelmolen biedt het voordeel dat het proces in afgesloten pot wordt uitgevoerd, zodat materiaalverliezen en blootstelling aan inhaleerbaar stof beperkt blijven. Deze methode is echter niet toepasbaar bij cryogeen vermalen.

De mate van verkleining die wordt bereikt bij het gebruik van een mortier van agaat of een kogelmolen is afhankelijk van de maalduur en de hardheid van het materiaal. Een ruwe instelling van de gewenste korrelmaat is hier niet mogelijk. Dit geldt niet voor de slagkruiismolen en de schijventrilmolen. De maalfijnheid kan evenwel nadien gecontroleerd worden via zeven of een zeefanalyse.

Voordeel van de mortiermolen is dat er tijdens het vermalen kleine hoeveelheden materiaal of additieven kunnen bijgevoegd worden zodanig dat beide vermalen en gemengd worden. Gebruik van mortier en stamper voor het verkleinen van kleine hoeveelheden minder harde materialen, is eenvoudig en goedkoop in gebruik en schoonmaak.

2.3.1 ALGEMENE WERKWIJZE

- Voor de meeste maalapparaten mag de invoergrootte maximaal enkel millimeters bedragen. Als het monster deeltjes bevat die groter zijn dan de invoergrootte van de verkleinapparatuur, voer dan een voorverkleining (zie punt 2.1) en/of verkleining tot 1-10 mm (zie punt 2.2) uit.
- Maak vooraf de verkleinapparatuur zo goed mogelijk stofvrij.
- Stel, indien mogelijk, de gewenste korrelgrootte in.

- 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 na de schoonmaakprocedure de apparatuur opnieuw stofvrij.
- Vermaal het materiaal tot op de gewenste deeltjesgrootte.

2.3.2 ALGEMENE 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.

Om verliezen van vluchtige stoffen te vermijden, tracht men het buitensporig opwarmen van het laboratoriummonster tijdens het malen te vermijden. Een opeenvolging van korte en op lage snelheid uitgevoerde vermalingen geniet daarom de voorkeur. Een cryogene vermaling kan ook een oplossing vormen, wanneer een groot verlies aan vluchtige componenten wordt gevreesd.

2.3.3 WERKWIJZE CRYOGEEN VERMALEN

- Maak de breekapparatuur zo goed mogelijk stofvrij. 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.
- Breng het materiaal over in één of meer polyetheen recipiënten en sluit deze. Draai hierbij het deksel niet te vast om opening na cryogene koeling nog mogelijk te maken.
- Vul Dewar vaten met zoveel vloeibare stikstof dat bij onderdompeling de recipiënten met materiaal volledig onder komen te staan in de vaten.
- Laat de recipiënten met het staal net zolang staan in de vloeibare stikstof tot deze niet meer zichtbaar kookt.
- Laat de recipiënten daarna nog ten minste 10 minuten staan in de vloeibare stikstof.
- Stel, indien mogelijk, de maalapparatuur in op de gewenste korrelgrootte.
- Vermaal het gekoelde monster. Zorg hierbij dat de temperatuur van het materiaal door tussentijdse opwarming tijdens het malen niet boven -20°C komt. Eventueel kan het verkleinen in porties uitgevoerd worden;
- Verwijder na het verkleinen het materiaal zo snel mogelijk en laat het in een gesloten pot op kamertemperatuur komen.
- Maak de apparatuur zo goed mogelijk stofvrij.

2.3.4 OPMERKINGEN CRYOGEEN VERMALEN

- Maalapparatuur met een afgesloten maalruimte (bijvoorbeeld een kogelmolen) is doorgaans niet geschikt voor verkleinen met vloeibare stikstof omwille van de overdruk die in de maalgaruituur kan ontstaan. Tijdens het malen wordt best een spatscherm voor het aangezicht gedragen.
- Het reinigen van de breekapparatuur wordt niet onder cryogene omstandigheden uitgevoerd, omdat anders door het aantrekken van vocht de apparatuur vrij sterk zou vervuilen.
- Als het vochtgehalte zo groot is dat de individuele deeltjes bij een temperatuur van -196°C aan elkaar zullen vriezen, is een chemische droging noodzakelijk.
- Het is mogelijk dat het malen tot een maximale korrelgrootte die veel kleiner is dan 1 mm niet binnen een acceptabele tijd mogelijk is door het tussentijds opwarmen en weer afkoelen van

het materiaal. In dat geval moet met een maximale korrelgrootte van ongeveer 1 mm
genoegen genomen worden.

- De keuze van het te hanteren apparaat wordt mede bepaald op basis van de contaminatie die vanuit het maalgarnituur kan optreden. Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van een maalgarnituur van een materiaal dat weinig contaminatie zal opleveren, bijvoorbeeld wolframcarbide of agaat.

Verkleinen monstergrootte en deelmonstername

INHOUD

1	INLEIDING	3
2	TECHNIEKEN VOOR VERKLEINEN MONSTERGROOTTE	3
2.1	<i>Roterend verdelen</i>	3
2.2	<i>Statisch spleetverdelen</i>	4
2.3	<i>kwarteren</i>	5
3	DEELMONSTERNEMING	5
3.1	<i>Handmatige deelmonsterneming</i>	5
3.2	<i>Steekmonsterneming</i>	5
3.2.1	Deelmonsterneming voor de bepaling van vluchtige stoffen in bodem en in niet-vormgegeven afvalstoffen	6
3.2.2	Deelmonsterneming voor de bepaling van vluchtige stoffen in vormgegeven afvalstoffen	7
3.2.3	Volgorde van deelmonsterneming voor <i>Volgorde van deelmonsterneming voor</i> van bodem en niet vormgegeven afvalstoffen voor anorganische en niet- of matig-vluchtige organische componenten	7
3.3	<i>Deelmonsterneming en monstervoorbehandeling voor uitloogonderzoek op vormgegeven afvalstoffen</i>	8

1 INLEIDING

Deze procedure vervangt procedure CMA/5/A.6 van september 2005.

Bij de meeste analytische technieken kunnen slechts kleine testporties geanalyseerd worden. De hoeveelheid laboratoriummonster dient daarom dikwijls beperkt of verdeeld te worden in één of meerdere representatieve test- of analyseporties.

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 de 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 CMA/5/A.9 een richtlijn gegeven in verband met de te hanteren monstergrootte bij de monstervoorbehandeling.

2 TECHNIEKEN VOOR VERKLEINEN MONSTERGROOTTE

Vanuit kwalitatief oogpunt verdient roterend verdelen de voorkeur boven statisch verdelen, welke op zich de voorkeur krijgt boven de kwarteermethode. Bij het verdelen met een roterende spleetverdeler is het mogelijk is in één verdeelstap zes of meer deelstalen te bekomen waardoor een relatief sterke verkleining van de monstergrootte kan worden gerealiseerd. Een statische spleetverdeler daarentegen, maakt slechts twee deelmonsters van gelijke grootte.

Indien het materiaal geen cohesieve eigenschappen bezit, en een vrije materiaalstroom mogelijk is, gaat de voorkeur bij het verkleinen 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. Voor veldvochtige laboratoriummonsters is het statisch spleetverdelen aangewezen terwijl bij zeer sterk cohesieve materialen kwarteren de beste resultaten geeft.

2.1 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 verdeelstep 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 eventueel 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 trilgoot aan te passen.

Voor een gelijkmatige materiaalstroom is de werkwijze als volgt.

- Het monster wordt via een trilgoot als 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 en 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.

2.2 STATISCH SPLEETVERDELEN

Statisch spleetverdelen wordt toegepast op 'veldvochtige' laboratoriummonsters. 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 verwijderd, 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.

De werkwijze is als volgt:

- 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.

2.3 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 (bijvoorbeeld omwille van het vochtgehalte).

De werkwijze is als volgt:

- 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 (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.

3 DEELMONSTERNEMING

3.1 HANDMATIGE DEELMONSTERNEMING

Als een monster goed gehomogeniseerd is en de deeltjesgrootte voldoende klein ($< 1000 \mu\text{m}$) is, mag een deelmonster handmatig genomen worden (bijvoorbeeld 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.

Indien de 2 randvoorwaarden niet worden ingevuld, is het deelmonster niet representatief voor het originele laboratoriummonster.

3.2 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 (bijvoorbeeld vluchtigheid) of indien de spreiding van de concentratie in het monster min of meer kan worden voorspeld (bijvoorbeeld droogrest).

3.2.1 DEELMONSTERNEMING VOOR DE BEPALING VAN VLUCHTIGE STOFFEN IN BODEM EN IN NIET-VORMGEGEVEN AFVALSTOFFEN

Deelmonsterneming voor de bepaling van vluchtige stoffen dient zonder voorafgaande voorbehandeling uitgevoerd te worden door middel van steekmonsters. De tijd tussen het uit de koeling halen en het nemen van een deelmonster moet zo kort mogelijk zijn.

Van bodemstalen die in een steekbus of liner worden aangeleverd worden, wordt een deelmonster genomen van de onderkant. Indien niet gemarkeerd is wat de boven- of onderkant is, dient dit vermeld te worden op het analyserapport. De eerste 2 cm van het staal worden verwijderd, daarna wordt een deelmonster genomen tot 10 cm diepte dmv een kaasboor of een afgesneden plastic spuit (zie hieronder). Voor ministeekbussen die korter zijn wordt een staal genomen uit de kern over de volledige lengte van de steekbus.

Van niet-vormgegeven afvalstoffen wordt eveneens een deelmonster genomen dmv een kaasboor of een afgesneden injectiespuit.

Het deelmonster wordt onmiddellijk gesuspendeerd in methanol zoals hieronder beschreven. De deelmonstername en suspendering kan gebeuren op het veld of in het laboratorium.

Werkwijze:

~~Voor de bepaling van vluchtige organische stoffen worden, verdeeld over het gehele mengmonster, door middel van steken, analysemonsters genomen van de voor de analyse voorgeschreven grootte. Indien voor de uitvoering van een bepaling meerdere analysemonsters genomen worden dan worden deze niet gemengd.~~

~~Aan de analysemonsters wordt onmiddellijk extractie- of destructiemiddel toegevoegd. Hierna worden de monsters zo snel mogelijk, doch uiterlijk binnen 24 uur, individueel verder opgewerkt ofwel na het maken van een mengextract.~~

~~Om een zo kwantitatief mogelijke terugvinding te bekomen van de vluchtige organische verbindingen worden best reeds te veld deelmonsters genomen. Dit gebeurt met behulp van een steekboor en de deelmonsters worden daarna onmiddellijk gesuspendeerd in vooraf getarpeerde monsterflesjes waarin zich een bepaalde hoeveelheid methanol bevindt. Dergelijke stalen zijn veel langer houdbaar dan niet in methanol gesuspendeerde stalen.~~

~~De werkwijze voor het nemen van deelmonsters op terrein is als volgt.~~

- Vooraf gewogen (tarra) ~~40 ml~~ vials van bv. 40 ml, voorzien van een schroefdop met teflon septum (de vials zijn vooraf gevuld met bv. 10 ml "purge and trap grade" methanol).
- Kaasboor of wegwerp plastic spuit van 10 ml waarvan de plunjer tot aan de 10 ml maatstreep getrokken is en waarvan het onderste stuk (bv. tot de 2 ml maatstreep) afgesneden is.
- ~~Schaar of scherp mes.~~
- ~~Trek de plunjer in de spuit op tot aan de 10 ml maatstreep.~~
- ~~Snijd het onderste deel van de spuit tussen de 0-2 ml~~
- Steek de kaasboor of de spuit in de bodem zodat ze gevuld is met ~~8 tot 10 ml~~ staal ~~(dit komt overeen met ongeveer 10 g).~~
- Bepaal hiervan de massa (bruto).

- Verwijder de schroefdop van ~~een 40-ml de met methanol gevulde~~ vial en breng de bodem erin ~~over door de plunjer in te drukken.~~
- ~~Probeer verliezen van de in de spuit aanwezige methanol te vermijden.~~
- Sluit de vial en schud handmatig krachtig gedurende 30 seconden.
- ~~Verwijder de gebruikte spuit en neem een nieuwe voor een volgend staal.~~
- Neem ook steeds een blancomonster mee door in situ een vial te openen en weer te sluiten.

3.2.2 DEELMONSTERNEMING VOOR DE BEPALING VAN VLUCHTIGE STOFFEN IN VORMGEGEVEN AFVALSTOFFEN

Deze monstervoorbehandeling wordt enkel uitgevoerd wanneer verwacht wordt dat er relatief hoge concentraties aan vluchtige stoffen aanwezig zijn.

Eerst moet een verkleining uitgevoerd worden. Omdat dit echter niet mogelijk is zonder dat daarbij aanzienlijke verliezen optreden aan vluchtige componenten, is een goede kwantitatieve analyse in een vormgegeven bouwstof niet mogelijk. Het is zelfs zo dat wanneer de componenten in een lage concentratie aanwezig zijn, er helemaal geen of vrijwel geen vluchtige organische stoffen meer aangetroffen worden. Daarom wordt deze parameter normaal gesproken niet bepaald in vormgegeven materialen.

Wanneer echter hoge concentraties verwacht worden (bijvoorbeeld door een verontreiniging), is het wel interessant de analyse uit te voeren. Er moet evenwel altijd verondersteld worden dat het bekomen resultaat een onderschatting van de werkelijke waarde is.

Ten behoeve van het bepalen van vluchtige organische stoffen wordt van de vormgegeven bouwstof één stuk afgenomen ter grootte van de voor de analyse noodzakelijke hoeveelheid materiaal. Het verkregen deelmonster wordt dan direct manueel verkleind. Deze manuele verkleining beperkt zich tot een deeltjesgrootte van ~~maximaal~~ minimaal 1 cm om langdurige blootstelling van de bouwstof aan de lucht te voorkomen. De gewenste verkleining kan op efficiënte wijze plaatsvinden door de bouwstof in een doek te wikkelen en er met een zware hamer op te slaan.

Direct na het verkleinen wordt het extractiemiddel toegevoegd. De extractie-efficiëntie kan door de beperkte verkleining echter nadelig worden beïnvloed.

3.2.3 ~~VOLGORDE VAN~~ DEELMONSTERNAME ~~VOOR VAN~~ BODEM EN NIET VORMGEGEVEN AFVALSTOFFEN ~~VOOR~~ ANORGANISCHE EN NIET- OF MATIG-VLUCHTIGE ORGANISCHE COMPONENTEN

Voor “homogene” vaste monsters wordt de volgende werkwijze van deelmonstername voorgesteld:

- ~~maximaal 2 steken voor de VOC-bepaling;~~
- meer dan 6 steken voor matig vluchtige componenten, gevolgd door chemische droging (met als alternatief lyofilisatie) en homogenisatie;
- enkele steken voor de anorganische parameters, gevolgd door thermische droging en vermaling;
- enkele steken voor droge stofbepaling.

Er dienen wel enkele opmerkingen gegeven te worden:

- De grootte van de steekboor is afhankelijk van de grootte van het monster en van de te nemen hoeveelheid deelmonster en het aantal steken hangt af van de te nemen hoeveelheid deelmonster.

- Van sediment- en slibstalen wordt vooraf het bovenstaande water gedecanteerd; homogenisatie gebeurt met behulp van een mixer, een keukenrobot of door schudden; deelmonstername gebeurt met behulp van een lepel of ander schepinstrument.

Voor “heterogene” vaste monsters gelden volgende afspraken :

- Bij bodemstalen worden de delen groter dan 5mm verwijderd.
- Voor afvalstalen dient in functie van de aard van de afvalstof en de te analyseren parameter geoordeeld te worden:
- of een representatief deelmonster wordt samengesteld uitgaande van delen van de verschillende fracties.
- of het geheel cryogeen wordt vermalen.
- of alleen de relevante fracties worden gemeten.

Wat de gevolgde werkwijze ook is, ze moet in elk geval duidelijk vermeld worden op het rapport.

3.3 DEELMONSTERNEMING EN MONSTERVORBEHANDELING VOOR UITLOOGONDERZOEK OP VORMGEGEVEN AFVALSTOFFEN

Voor het uitvoeren van uitloogonderzoek op vormgegeven afvalstoffen heeft men tenminste 3 proefstukken nodig waarvan structuur, homogeniteit en samenstelling representatief zijn voor het te onderzoeken materiaal. Een proefstuk kan bijvoorbeeld een exemplaar van een origineel bouwelement zijn (baksteen) of een standaard proefstuk (bv. Marshall-tablet). Het proefstuk wordt hier gelijkgesteld aan een analysemonster of –portie.

Van de drie proefstukken moeten er twee voldoen aan de afmetingseisen voor diffusie-onderzoek. Eén proefstuk wordt gebruikt voor de diffusie-uitloging; een tweede wordt voorbehouden voor eventueel aanvullend onderzoek. Het derde wordt in zijn geheel gebroken en fijngemalen tot <125µm, en is bestemd voor uitvoering van de beschikbaarheidsproef (als onderdeel van de diffusieproef).

In het algemeen gebruikt men best een volledig onderdeel van het vormgegeven materiaal, zonder onnodig verzagen. Dit kan bijvoorbeeld een volledig bouwelement zijn, of een standaard proefstuk welke op laboratoriumschaal worden aangemaakt voor bouwtechnische proeven.

De 3 eisen, die aan een proefstuk voor de diffusieproef gesteld worden, zijn:

- kleinste afmeting van het proefstuk moet groter zijn dan 40 mm
- regelmatig, eenduidig te bepalen geometrisch oppervlak bezitten
- het oppervlak dat in de diffusietest blootgesteld wordt, moet tenminste 75 cm² bedragen.

De ondergrens van 40 mm moet voorkomen dat, tijdens de diffusieproef, de uitloging afneemt vanwege uitputting van bepaalde componenten. Uitputting van zeer mobiele componenten wordt voorkomen door het proefstuk groter te nemen dan de ondergrens van 40mm. Om praktische problemen bij de uitvoering van de uitloogproeven te voorkomen, wordt aanbevolen om een bovengrens van 300 mm aan te houden voor de grootste afmeting (betonmetselwerkblok, type snelbouw).

Bij proefstukken die niet aan eerste 2 eisen voldoen, kunnen één of meerdere delen van het oppervlak afgedekt worden. Het gedeeltelijk afdekken geldt ook wanneer proefstukken uit grote, ruwe materiaalstukken moeten worden bekomen. Het materiaal kan, in dat geval, in afmeting verkleind worden door boren of verzagen (bv. boorkern uit een wegdek). De zijden die zijn gevormd door het zagen of boren, kunnen een andere mate van uitloging vertonen dan de niet-bewerkte oppervlakken.

Voorbeelden van materialen waarbij meestal niet het gehele buitenoppervlak duidelijk en eenduidig te bepalen is, zijn grove slakken en keien. Vaak kunnen uit een representatief laboratoriummonster één of meerdere proefstukken geselecteerd worden, waarvan grote delen een goed meetkundig bepaalbaar oppervlak hebben.

Het is aangeraden bij het boren of zagen zo weinig mogelijk water te gebruiken, aangezien de uitloging dan vroegtijdig geïnitieerd wordt. Stofdeeltjes kunnen met een lucht- of stikstofstroom voorzichtig weggeblazen worden. Bij een aantal materialen (bv. bepaalde metaalslakken) is gebleken dat de diffusie niet of nauwelijks verschilt met de diffusie van het niet-bewerkte oppervlak. In die gevallen kunnen ook geboorde of gezaagde oppervlakken bij de bepaling van de diffusie worden betrokken.

In praktijk worden de delen van het proefstuk

- waarvan het geometrisch oppervlak niet eenduidig te bepalen is, of
- dat ontstaan is als snij-, boor- of zaagvlak, of
- dat dunner is dan 40 mm (bv. tegels),

afgedekt of opgevuld met acrylaathars. De acrylaathars sluit de delen van het materiaal, die niet aan het diffusieproces mogen deelnemen, af. De acrylaathars heeft geen storende invloed op het diffusieproces (de te volgen componenten worden niet vertraagd of geabsorbeerd door het acrylaathars).

De uitgevoerde voorbehandeling van vormgegeven materialen (zagen, afdekken ed) wordt steeds vermeld op het rapport.

Apparatuur en technieken

INHOUD

1	BOOR	6
2	CENTRIFUGE	6
3	DROGEN	6
3.1	<i>Droogstoof</i>	6
3.2	<i>Lyofilisator</i>	6
3.3	<i>Universele sneldroger</i>	7
4	FILTRATIE	7
5	HANDMATIGE DEELMONSTERNEMING	8
6	KAAKBREKER (JAW CRUSHER)	8
7	KOGELMOLEN (BALL MILLS)	8
7.1	<i>Planetaire kogelmolen (Planetary ball mill)</i>	8
7.2	<i>Centrifugaal kogelmolen (Centrifugal ball mill)</i>	9
7.3	<i>Kogeltrilmolen (Mixer mill)</i>	9
8	KWARTEREN	9
9	MAGNETISCHE ROERDER	10
10	MANUEEL OMZETTEN EN OPSCHUDDEN	10
11	MECHANISCHE MIXER	10
12	MORTIER EN STAMPER	11
13	MORTIERMOLEN (MORTAR GRINDER)	11
13.1	<i>Micro mortiermolen</i>	11
13.2	<i>Laboratorium mortiermolen</i>	12
13.3	<i>Halfautomatische mortiermolen</i>	12
14	OVERKOPMENER	12
15	ROLLENBANK	13
16	SCHEITRECHTER	13
17	SCHIJVENTRILMOLEN	14
18	SCHUDTAFEL	14
19	SLAGMOLEN (ROTOR MILLS)	14

19.1	<i>Slagkruismolen</i>	14
19.2	<i>Slagrotormolen</i>	15
19.3	<i>Snijmolen</i>	16
19.3.1	laboratorium snijmolen	16
19.3.2	universele snijmolen	16
19.4	<i>Ultracentrifugaalmolen</i>	17
20	SNIJMOLEN OF MESSENMOLEN	18
21	STEEKMONSTERNEMING	18
22	STEENBEITEL/GEOLOGENHAMER	18
23	TURBULA MENDER	18
24	ULTRASOONBAD	19
25	VERDELERS	19
25.1	<i>Roterende verdelers</i>	19
25.2	<i>Statische spleetverdeler</i>	20
26	HAMER	20
27	ZAAG	20
28	ZEVEN	20

INLEIDING

De bereiding van testmonsters, vertrekkend van het laboratoriummonster vraagt dikwijls een opeenvolging van handelingen zoals homogeniseren, fasescheiding, drogen, deeltjesgrootte verkleinen, monstergrootte verkleinen, deelstaalname. De apparaten en technieken die men hiervoor kan gebruiken, worden in deze procedure beschreven.

In onderstaand overzicht wordt voor ieder apparaat en voor iedere techniek aangegeven voor welke voorbereidingsstappen men ze kan gebruiken, vervolgens wordt dan het principe van ieder apparaat en iedere techniek verder besproken.

	homogenisatie	fasescheiding	drogen	deeltjesgrootte verkleining	deelsaamname	monstergrootte verkleining
1. Boor						
2. Centrifuge						
3. Drogen						
3.1. Droogstoof						
3.2. Lyofilisator						
3.3. Universele sneldroger						
4. Filtratie						
5. Handmatige deelmonsterneming						
6. Kaakbreker						
7. Kogelmolen						
7.1. Planetaire kogelmolen						
7.2. Centrifugale kogelmolen						
7.3. Kogeltrilmolen						
8. Kwarteren						
9. Magnetische roerder						
10. Manueel omzetten- en opschudden						
11. Mechanische mixer						
12. Mortier en stamper						
13. Mortiermolens						
13.1. Micro mortiermolen						
13.2. Laboratorium mortiermolen						
13.3. Halfautomatische mortiermolen						
14. Overkopmenger						
15. Rollenbank						
16. Scheitrechter						
17. Schijventrilmolen						
18. Schudtafel						
19. Slagmolen						
19.1. Slagkruijsmolen						
19.2. Slagrotormolen						
19.3. Snijmolen						
19.4. Ultracentrifugaal molen						
20. Snijmolen (mixersysteem) of messenmolen						
21. Steekmonsterneming						
22. Steenbeitel/geologenhamer						
23. Turbula						
24. Ultrasoonbad						
25. Verdeler						
25.1 Roterende verdeler						
25.2 Statische spleetverdeler						
26. Voorhamer						
27. Zaag						
28. Zeven						

1 BOOR

Een boormachine kan gebruikt worden om grofkorrelige materialen of vormgegeven materialen die deeltjes bevatten groter dan de invoer van de breekapparatuur, handmatig voor te verkleinen.

2 CENTRIFUGE

Een centrifuge wordt gebruikt om een vaste fase van een vloeibare fase te scheiden.



Figuur 1: Centrifuge

3 DROGEN

3.1 DROOGSTOOF

De droogstoof wordt aangewend om stalen te drogen, de temperatuur kan worden ingesteld. Voor sommige toepassingen dient een droogstoof met ventilatie te worden voorzien.



Figuur 2: Droogstoof

3.2 LYOFILISATOR

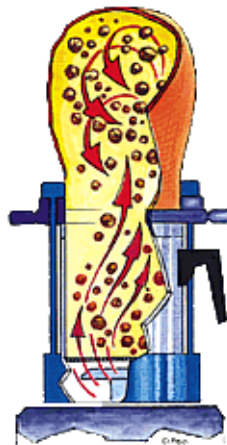
Vriesdrogen is het onttrekken van water aan bevroren materiaal. De droging gebeurt door sublimatie, dit is een directe omzetting van ijs naar damp. Dit gebeurt onder vacuüm waarbij de temperatuur binnenin het ingevroren materiaal lager moet zijn dan min 10°C. De waterdamp die onttrokken wordt aan het product tijdens het vriesdrogen, vriest terug aan op de ijscondensor.



Figuur 3: Lyofilisator

3.3 UNIVERSELE SNELDROGER

Het droogprocédé in de universele sneldroger is volgens het wervelbedprincipe. De omgevingslucht wordt door een filter aangezogen en door een ventilator rond de motor en langs de verwarmings-elementen gevoerd om uiteindelijk door de geperforeerde bodem in de afneembare droogcontainer geblazen te worden. De stofdeeltjes worden door de luchtstroom uit elkaar gehouden om te verhinderen dat ze aan elkaars oppervlakte zouden samenklitten. De luchtstroom onttrekt het vocht aan de stofdeeltjes en verlaat de droogcontainer via de filterzak in het deksel. Voor stofdeeltjes kleiner dan 100 μm gebruikt men best een spandeksel met filtervlies.



Figuur 4: Universele sneldroger

4 FILTRATIE

Een filtratie wordt uitgevoerd om een vaste fase van een vloeibare fase te scheiden. Men kan opteren voor een filtratie onder atmosferische druk of voor een filtratie met over- of onderdruk.



Figuur 5: Filtratatie eenheid

5 HANDMATIGE DEELMONSTERNEMING

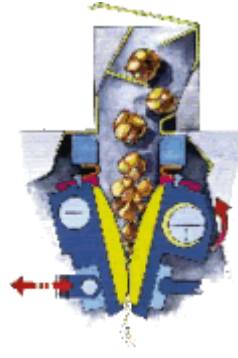
Zoals in CMA/5/A.6 al werd aangegeven, mag een deelmonster handmatig genomen worden, wanneer een monster goed gehomogeniseerd is en de deeltjesgrootte voldoende klein is. Het materiaal wordt eerst met een spatel goed doorgeroerd, waarna representatieve deelmonsters kunnen genomen worden. Wanneer de twee randvoorwaarden niet worden ingevuld, is het deelmonster niet representatief voor het originele laboratoriummonster.

6 KAAKBREKER (JAW CRUSHER)

De kaakbreker is een breker met één beweeglijke arm en één vaste arm. De vaste arm kan met behulp van een schroef bewogen worden naar de beweeglijke arm. Op deze manier kan de bodemopening worden ingesteld, waardoor de gewenste deeltjesgrootte wordt bepaald. Het monster passeert langs de vulopening, welke zo ontworpen is zodat uitwerping wordt vermeden, en komt dan terecht in de wigvormige breekkamer. Door de ellipsvormige beweging van de beweeglijke arm en de druk die deze teweeg brengt, verpulvert het monster en beweegt het naar beneden. Zodra de deeltjesgrootte verkleind is tot een grootte kleiner dan die van de bodemopening vallen ze in een opvangbak. De fijnheid en de verwerkingscapaciteit hangen niet enkel af van de bodemopening die wordt ingesteld (bv. van 0 tot 10 mm), maar ook van de breek eigenschappen van het monster. Afhankelijk van het type toestel, kan de instelling van de bodemopening continu geregeld worden of volgens vaste instellingen.



Figuur 6: Kaakbreker (jaw crusher)

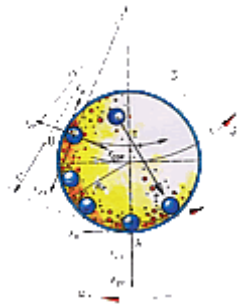


7 KOGELMOLEN (BALL MILLS)

Voor de homogenisatie en het verkleinen van de deeltjesgrootte kunnen kogelmolens gebruikt worden. De verschillende typen die ter beschikking zijn op de markt, zijn de planetaire kogelmolen, centrifugaal kogelmolens en de kogeltrilmolens.

7.1 PLANETAIRE KOGELMOLEN (PLANETARY BALL MILL)

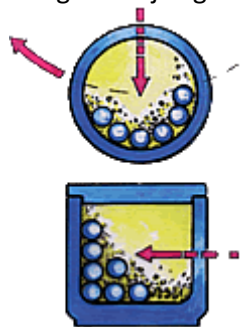
De maalbekers van de planetaire kogelmolen draaien om hun eigen as en om de centrale as van de schijf waarop ze zich bevinden. De kogels beschrijven een Coriolische beweging. De kogels maken een half cirkelvormige beweging, verwijderen zich van de binnenkant van de beker en botsen tegen de tegenoverliggende wand met een zekere botsingsenergie. De botsings- en wrijvingskrachten resulteren in een sterke verkleining van de deeltjesgrootte van het monster.



Figuur 7: Planetaire kogelmolen (Planetary ball mill)

7.2 CENTRIFUGAAL KOGELMOLEN (CENTRIFUGAL BALL MILL)

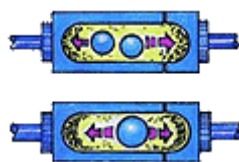
De maalbekers in de centrifugaal kogelmolen bewegen in een horizontaal vlak. Tijdens het maalproces wordt de snelheid constant geregeld bij een bepaald toerental. De centrifugaalkrachten drukken de kogels tegen de binnenkant van de beker waar ze vervolgens over het monster rollen. Het maalproces gebeurt op basis van botsing en wrijving.



Figuur 8: Centrifugaal kogelmolen (Centrifugal ball mill)

7.3 KOGELTRILMOLEN (MIXER MILL)

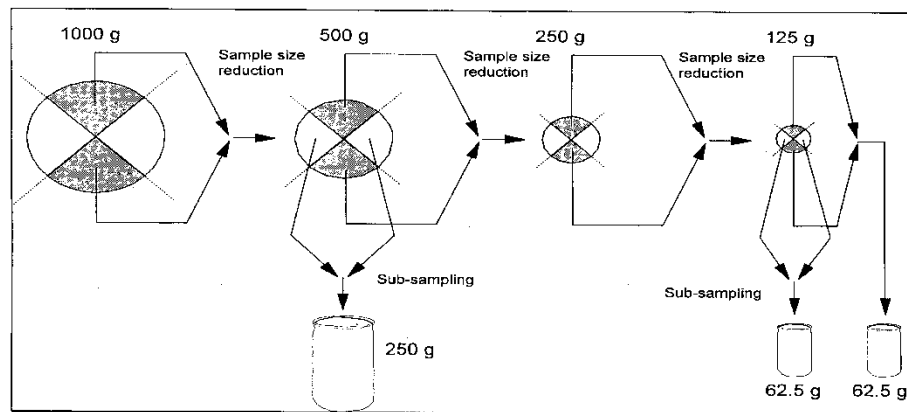
In de mixermolen gebeurt de verkleining door de slagwerking van de kogels op het monster. De homogenisering is het gevolg van de schudbeweging en de beweging van de kogels in de maalbeker. De bekera maken horizontaal radiale bewegingen, waardoor de kogels wederzijds op het monster inslaan. De slingerfrequentie kan ingesteld worden en wordt tijdens het maalproces door een elektronische regeling met de ingestelde waarde vergeleken en constant gehouden. De maal- en mengtijd kan ingesteld worden. Het maalproces duurt maximaal 5 minuten.



Figuur 9: Kogeltrilmolen – horizontale beweging (Mixer mills)

8 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 (bijvoorbeeld omwille van het vochtgehalte).



Figuur 10: Kwarteren

9 MAGNETISCHE ROERDER

De homogenisatie van vloeibare monsters kan uitgevoerd worden met een magnetische roerder.



Figuur 11: Magnetische roerder

10 MANUEEL OMZETTEN EN OPSCHUDDEN

De homogenisatie van vaste monsters kan uitgevoerd worden door het monster op te roeren met een spatel. Het is aangeraden om enkel materialen met gelijkaardige korrelgrootteverdeling op deze manier te homogeniseren.

De homogenisatie van vloeibare monsters kan uitgevoerd worden door het monster op te schudden. De monsternamen dienen onmiddellijk nadien te gebeuren.

11 MECHANISCHE MIXER

De homogenisatie van vloeibare monsters kan uitgevoerd worden met een mechanische mixer. Voor het mengen van kleine hoeveelheden kan een homogenisator aangewend worden die kan uitgerust worden met verschillende dispergeerstaven afhankelijk van het te mengen volume. Voor grote hoeveelheden en zeer viskeuze monsters dient een krachtiger systeem gebruikt te worden.



Figuur 12: Mechanische mixers

12 MORTIER EN STAMPER

Voor het verkleinen en homogeniseren van kleine hoeveelheden minder harde materialen is het gebruik van mortier en stamper eenvoudig en goedkoop. Om contaminatie te vermijden wordt bij voorkeur een agaat mortier en stamper gebruikt.

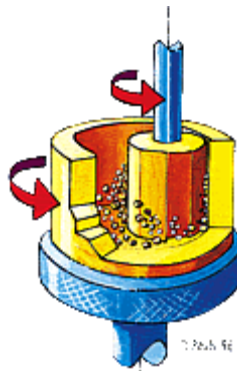


Figuur 13: Mortier en stamper

13 MORTIERMOLEN (MORTAR GRINDER)

13.1 MICRO MORTIERMOLEN

De micro mortiermolen verkleint het materiaal door druk- en wrijving tussen de mortier en de stamper. De stamper is zijdelings ingeslepen zodat het gemalen product niet aan de maalvlakken gaat koeken. Het trapvormige einde van de stamper zorgt voor een constante beweging van het monster tussen de mortier en de stamper, wat een snel en gelijkmatig maal- en mengproces garandeert.



Figuur 14: Micro mortiermolen

13.2 LABORATORIUM MORTIERMOLEN

Net als bij het pletten met de hand, gebeurt het verkleinen en mengen in de laboratorium mortiermolen door druk en wrijving. Het monster wordt door de draaiende mortier en de schraper in de maalopening tussen mortier en stamper geleid. Door deze geforceerde toevoer wordt de volledige hoeveelheid product steeds opnieuw aan het maal- en wrijvingsproces onderworpen en dus intensief gemengd. De stamper is uit het center ten opzichte van de mortier geplaatst. Door het contact met de roterende mortier, respectievelijk het monster, draait hij automatisch mee. De maaldruk ontstaat door het eigen gewicht van de stamper en de veerdruk op de as van de stamper.

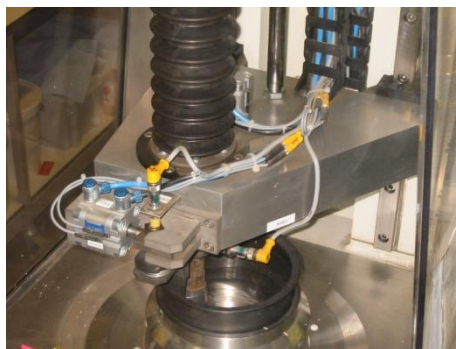


Figuur 15: Laboratorium mortiermolen

13.3 HALFAUTOMATISCHE MORTIERMOLEN

De halfautomatische maal/mengmachine is uitgerust met een maaldoorn, een schraper en een mengbeker. De maximale hoeveelheid product in de mengbeker is maximaal 600 ml. De maximale initiële deeltjesgrootte mag niet groter zijn dan ± 10 mm. Wanneer de delen in het monster groter zijn, moeten deze eerst voorverkleind worden.

Deze mortiermolen biedt de mogelijkheid om ook viskeuze en natte monsters te malen en te mengen.



Figuur 16: Halfautomatische mortiermolen



14 OVERKOPMENGER

De homogenisatie van vloeibare en vaste monsters kan uitgevoerd worden met een overkopmenger. Deze mixers roteren continu rond hun as resulterend in een menging van het monster.



Figuur 17: Overkopmenger

15 ROLLENBANK

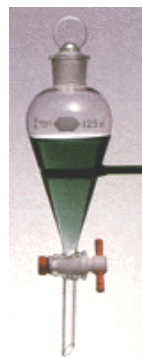
De homogenisatie van vaste monsters kan uitgevoerd worden met behulp van een rollenbank. Het recipiënt welke het monster bevat, wordt op rollen gelegd. Door de continue draaibeweging van de rollen, draait het recipiënt rond en wordt het monster gehomogeniseerd.



Figuur 18: Rollenbank

16 SCHEITRECHTER

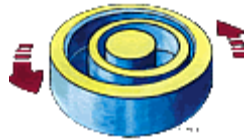
Een scheitrechter kan aangewend worden voor het scheiden van verschillende vloeistoffasen. Het ontmengen van de fasen kan bespoedigd worden door de scheitrechter op te warmen met een haardroger of onder te dompelen in een ultrasoonbad. Na ontmengen van de vloeistoffasen worden de verschillende lagen afzonderlijk afgelaten en opgevangen in een recipiënt.



Figuur 19: Scheitrechter

17 SCHIJVENTRILMOLEN

De schijventrilmolen verkleint door druk, impact en wrijving. Het maalgarnituur wordt door middel van een snelspanhendel op de trilplaat vastgeklemd. De plaat met maalgarnituur maakt horizontale en cirkelvormige trilbewegingen. Door de centrifugale werking oefenen de maalhulpmiddelen die zich in de maalbeker bevinden extreme druk, impact en wrijving uit op het monster.



Figuur 20: Schijventrilmolen

18 SCHUDTAFEL

Voor de homogenisatie van vloeistoffen kan een schudtafel aangewend worden.

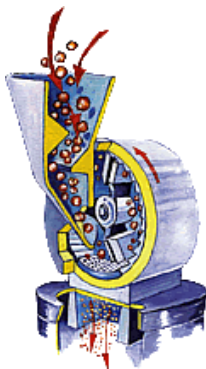


Figuur 21: Schudtafel met heen- en weergaande beweging

19 SLAGMOLEN (ROTOR MILLS)

19.1 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 22: 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

19.2 SLAGROTORMOLEN

In de slagrotormolens gebeurt het verkleinen en desagglomeren 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. 250 μm .



Figuur 23: 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

19.3 SNIJMOLEN

19.3.1 LABORATORIUM SNIJMOLEN

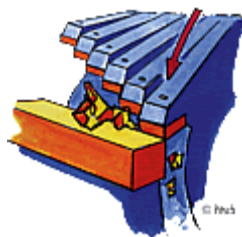
Het verkleinen in de snijmolen wordt verwezenlijkt door snij- en schaarwerking. Het monster komt via de trechter in de maalkamer terecht. Daar wordt het gegrepen door een rotor die uitgerust is met 3 messen. Het wordt verkleind tussen de messen en de 4 in het huis gemonteerde snijstangen. Het product blijft slechts even in de maalkamer: zodra de stukken kleiner zijn dan de diameter van de gaten in de bodemzeef, vallen ze in een opvangbak.



Figuur 24: Laboratorium snijmolen

19.3.2 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 25: 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.

19.4 ULTRACENTRIFUGAALMOLEN

In de ultracentrifugamolen 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 26: Ultracentrifugamolen

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

Eigenschappen ultracentrifugamolen	
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.

20 SNIJMOLEN OF MESSENMOLEN

Met zijn speciaal slagmessensysteem en variabele maalkamer verwerkt de messenmolen droge, zachte en zelfs alle mogelijke vochthoudende stoffen snel en probleemloos tot homogeen analysemateriaal. Twee rechte messen, op verschillende hoogte en haaks op de draairichting gemonteerd, roteren in het centrum van het maalvat.



Figuur 27: Snijmolen of messenmolen

21 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).

22 STEENBEITEL/GEOLOGENHAMER

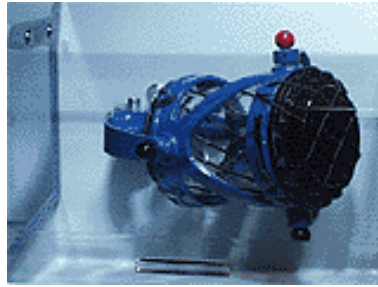
De steenbeitel kan gebruikt worden om grofkorrelige materialen of vormgegeven materialen die deeltjes bevatten groter dan de invoer van de breekapparatuur, handmatig voor te verkleinen.



Figuur 28: Steenbeitel of geologenhamer

23 TURBULA MENDER

De turbula mender wordt gebruikt voor het homogeen mengen van poedervormige monsters. Het is mogelijk om zowel natte als droge monsters te mengen en te homogeniseren. Het recipiënt met het te mengen monster wordt in een houder geplaatst. Deze houder beweegt tijdens het mengproces 3-dimensioneel resulterend in een hoge meng/homogenisatie efficiëntie.



Figuur 29: Turbula

24 ULTRASOONBAD

Het ultrasoonbad kan aangewend worden voor de homogenisatie van vloeistoffen. Een hoogfrequentiegenerator produceert ca. 35000 trillingen/seconde, die op de vloeistof in het bad overgebracht worden en in resonanties omgezet worden. De energiedichtheid van het klankveld is daarbij zo hoog, dat cavitatie optreedt. Er ontstaan ontelbare, minuscule kleine luchtbelletjes die door druk en zuiging binnen microseconden invallen, met andere woorden imploderen. De aldus vrijgekomen impulsen verwijderen verontreinigingen zelfs uit de diepste, ontoegankelijke plaatsen of resulteren in homogenisering, dispersie of ontgassing.



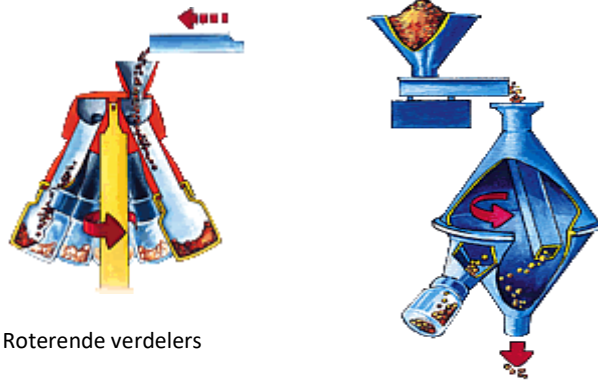
Figuur 30: Ultrasoonbad

25 VERDELERS

25.1 ROTERENDE VERDELERS

De monsterverdeler is uitgerust met roterende verdeelkronen en een vaste toevoertrechter. Het te verdelen monster komt via de decentraal opgestelde toevoertrechter direct in de openingen van de verdeelkroon terecht. De spleetbreedte van de invoer moet minstens 3 keer groter zijn dan de maximale korrelgrootte van het materiaal. De verdeelkroon draait met een constante draaisnelheid. Door het ronddraaien van een vast aantal opvangpotten wordt het monster verdeeld in een aantal gelijke deelmonsters.

Een andere manier van roteren is door middel van een variable spleetopening met een ronddraaiende materiaalstroom. Een klein deel van het bulkmateriaal wordt afgescheiden. Hoe meer omwentelingen de roterende verdeler maakt tijdens het verdelen, hoe groter de representativiteit van het deelmonster.



Figuur 31: Roterende verdelers

25.2 STATISCHE SPLEETVERDELER

Bij statisch verdelen wordt het monster verdeeld in twee even grote deelmonsters door het te spreiden over een verdeler met voldoende spleten (minimaal 6). De spleetverdeler moet een spleetbreedte hebben die minstens 3 keer groter is dan de grootste van de te verdelen korrels.



Figuur 32: Statische spleetverdeler

26 HAMER

De (voor)hamer kan gebruikt worden om grofkorrelige materialen of vormgegeven materialen die deeltjes bevatten groter dan de invoer van de breekapparatuur, handmatig voor te verkleinen.

27 ZAAG

De zaag kan gebruikt worden om grofkorrelige materialen of vormgegeven materialen die deeltjes bevatten groter dan de invoer van de breekapparatuur, handmatig voor te verkleinen.

28 ZEVEN

Het zeefproces kan op verschillende manieren uitgevoerd worden.

Bij een horizontale zeving wordt de zeef met de gewenste maaswijdte op een schudplaat gemonteerd. Het monster wordt gezeefd door een rondgaande horizontale beweging.



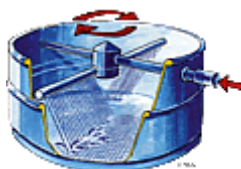
Figuur 33: Horizontale zeving

De analytische zeeftoestellen worden zodanig gestuurd dat het monster een 3-dimensionele werpbeweging ondergaat waardoor het homogeen wordt verdeeld over het zeefoppervlak. Dit proces resulteert in een zeer goede reproduceerbaarheid en korte zeef tijd.



Figuur 34: Analytische zeping

Het zeefproces kan uitgevoerd worden met een waterstraal zeeftoestel. Bij dit systeem wordt boven elke analysezeef een sproeiring bevestigd. In elke ring draait een door waterdruk bewogen sproeiarm met 34 sproeiërs: het volledige zeefoppervlak wordt daardoor gelijkmatig besproeid, de fijne korrels worden van de grove korrels gescheiden en door de zeefopeningen gespoeld. Door middel van een stuureenheid wordt het leidingwater gefilterd, kan de werkdruk ingesteld worden en de zeef tijd digitaal weergegeven worden. Eens de waterdruk ingesteld, kunnen de rotatiesnelheid van de sproeiarmen en de kracht van de straal nauwkeurig ingesteld worden.



Figuur 35: Waterstraal zeeftoestel

Schema's en praktijkvoorbeelden

Deze procedure vervangt de procedure van september 2005.
Deze methode vervalst.

Minimale monstergrootte voor heterogene stoffen

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

Tabel 1: Minimale monstergrootte in relatie tot de korrelgrootte tijdens de monstervoorbehandeling

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

Meststof en bodemverbeterend middel

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Algemene opmerkingen	3
3	Indeling van de diverse matrices	3
4	Homogeen maken van het laboratoriummonster en bereiden van het analysemonster	4
4.1	<i>Vaste en pasteuze monsters, inclusief compost</i>	4
4.1.1	Anorganische analyses	5
4.1.2	Organische analyses	6
4.2	<i>Vloeibare en waterige pasteuze monsters</i>	6
4.2.1	Anorganische analyses	7
4.2.2	Organische analyses	8
4.3	<i>Vloeibare monsters die minder dan 2% droge stof bevatten</i>	8
5	Voorbeelden	12
5.1	<i>Voorbeelden van vaste monsters</i>	12
5.2	<i>Voorbeelden van pasteuze monsters</i>	13
5.3	<i>Voorbeelden van vloeibare monsters</i>	14
6	REFERENTIES	16

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/5/B.1 van mei 2021.

Deze methode beschrijft de voorbehandeling van materialen die als meststof of bodemverbeterend middel worden gebruikt zoals compost, digestaten, aanverwante input- en outputstromen van de verwerking van organisch biologisch afval (OBA), zuiveringsslib. Deze procedure is van toepassing voor de bepaling van parameters beschreven onder paragraaf 4 *Homogeen maken van het laboratoriummonster*. De methode volgt op de procedure rond monsterneming van vaste materialen CMA/1/A.15, vloeistoffen CMA/1/A.16, pasteuze materialen CMA/1/A.17 en monstervoorbehandeling ter plaatse CMA/1/A.18.

2 ALGEMENE OPMERKINGEN

De bereiding van de analysemonsters uit het laboratoriummonster is een opeenvolging van bewerkingen zodanig uitgevoerd dat de kleinste afgewogen hoeveelheden, voorgeschreven in de analysemethoden, representatief zijn voor het laboratoriummonster.

De algemene situering, de definities, overzichtsschema en de referenties worden in procedure CMA/5/A.1 toegelicht. De verschillende monstervoorbehandelingen worden in afzonderlijke procedures toegelicht namelijk homogeniseren (CMA/5/A.2), drogen (CMA/5/A.4), verkleinen deeltjesgrootte (CMA/5/A.5) en verkleinen van de monstergrootte en deelmonsternamen (CMA/5/A.6). De procedure CMA/5/A.7 beschrijft de apparaten en technieken die men kan gebruiken voor de opeenvolgende handelingen.

Na ontvangst van het monster in het laboratorium, is het aanbevolen zo spoedig mogelijk met de analyses te beginnen, vooral wat de bepalingen van het vocht, de ammonium- en de nitraatstikstof betreft. Indien niet onmiddellijk met de uitvoering kan gestart worden, dient het monster in een luchtdicht recipiënt in een koelkamer bij 1 tot 5°C bewaard te worden.

Tijdens de verschillende analysestappen dient men aandacht te besteden aan het risico op contaminatie, vooral bij de bepaling van zware metalen. Ter beperking van het algemeen contaminatierisico dient te worden gewerkt in een stofvrije atmosfeer met uiterst propere apparatuur en zorgvuldig gewassen glaswerk.

3 INDELING VAN DE DIVERSE MATRICES

Het aanbod aan types materialen die als meststof of bodemverbeterend middel kunnen worden gebruikt, is zeer divers. Deze kunnen zowel vloeibaar, pasteus als vast zijn waardoor de monstervoorbehandeling dient gedifferentieerd te worden ivm het matrixtype.

Voor het uitvoeren van de monstervoorbehandeling worden volgende 3 matrixtypes onderscheiden:

- Vaste monsters: deze monsters hebben een geschat droge stof gehalte van minstens 30%. Voorbeelden zijn groencompost, gft-compost (al dan niet van vergisting), OBA-compost, gedroogd digestaat, OBA-mest, energiegewassen, vaste OBA, biothermisch gedroogde mest, gedeeltelijk gedroogd digestaat;

- Pasteuze monsters: deze monsters hebben een geschat droge stof gehalte tussen 15 en 30%. Voorbeelden zijn zuiveringsslib, OBA-mix, diverse organisch-biologische afvalstoffen, dikke fractie digestaat;
- Vloeibare monsters: deze monsters hebben een geschat droge stof gehalte van minder dan 15%. Voorbeelden zijn vloeibare dierlijke mest, zuiveringsslib, ruw digestaat, dunne fractie digestaat, effluënten na biologie, spuistroom (overtollig voedingsmedium), ammoniumsulfaatoplossing, concentraat.

Het indelen van het geleverde laboratoriummonster in het betreffende matrixtype en de daarbij horende monstervoorbehandeling kan uitgevoerd worden op basis van het geschatte droge stof gehalte in combinatie met een visuele beoordeling. De fysische toestand op basis van de visuele waarneming is echter determinerend voor het uitvoeren van de monstervoorbehandeling.

Opmerking. Bv. inputstromen van de verwerking van OBA kunnen een organische matrix hebben met een droge stofgehalte van meer dan 40%, terwijl deze visueel als vloeibaar worden beoordeeld (Figuur 12, Figuur 13). Dit type monster dient als een vloeibaar monster voorbehandeld te worden. Daartegenover staan de zuiveringsslibs die een pasteuze constitutie hebben, maar nauwelijks droge stof bevatten.

4 HOMOGEEEN MAKEN VAN HET LABORATORIUMMONSTER EN BEREIDEN VAN HET ANALYSEMONSTER

4.1 VASTE EN PASTEUZE MONSTERS, INCLUSIEF COMPOST

In Figuur 1 wordt een overzicht gegeven van monstervoorbehandelingen om te komen tot de uiteindelijk extractie- of analyseporties voor het matrixtype vaste en pasteuze monsters, inclusief compost.

Opmerking: De aangegeven hoeveelheden zijn richtinggevend. De opgesomde bepalingen zijn niet allemaal even relevant in elk monster voor gebruik als meststof of bodemverbeterend middel.

Steekvaste laboratoriummonsters worden gehomogeniseerd door manuele omzetting of een mechanische homogenisatie (Figuur 4 t.e.m. Figuur 6).

Bij de manuele omzetting wordt het monster uitgespreid op een plastic folie of op een zuivere ondergrond en 3x omgezet met een schop tot een homogeen monster.

Door middel van een monsterverdelers of door kwarteermethode wordt het vooraf gehomogeniseerd monster verkleind tot de hoeveelheden die nodig zijn voor de uit te voeren analyses.

Indien noodzakelijk, maal het monster met een verkleinapparaat totdat de deeltjesgrootte kleiner is dan 10 mm.

Opmerking: de deeltjesgrootte mag ingeschat worden op basis van een visuele beoordeling.

Niet-steekvaste laboratoriummonsters worden uit het oorspronkelijk recipiënt genomen, uitgespreid in een schaal en gehomogeniseerd (Figuur 7). De homogenisatie kan uitgevoerd worden met een stamper of een daartoe geschikt hulpmiddel voor het pletten en/of losmaken van geaggregeerde of samenklittende delen.

Indien de pasteuze monsters grovere delen bevatten, dient het pasteuze monster gehomogeniseerd te worden door mixing (Figuur 8 en Figuur 9). Voor een beschrijving van de procedure zie § 4.2.1.

Viskeuze olie-achtige monsters mogen geanalyseerd worden als vers monsters. De analyse wordt uitgevoerd op gewichtsbasis en het resultaat wordt gerapporteerd analoog aan 'vaste en pasteuze monsters' (waar relevant, rekening houdend met de dichtheid).

Een mechanische homogenisatie is niet toegelaten indien de parameters 'Steentjes en onzuiverheden' dienen bepaald te worden.

4.1.1 ANORGANISCHE ANALYSEN

Representatieve deelmonsters voor de anorganische analyses van vaste en pasteuze monsters, inclusief compost, zijn:

- a) vocht, organische stof, totaal gehalte aan elementen (P, K, Ca, Mg, S, zware metalen) en kwik (400 g);
- b) totale N en ammonium (1M KCl extract) (250 g);
- c) zuurtegraad (200 g);
- d) elektrische geleidbaarheid, nitraat (waterig extract) (300 g);
- e) kiemkrachtige zaden (300 g);
- f) steentjes en onzuiverheden (1000 g);
- g) fytotoxiciteit (enkel voor compost) (1000 g);
- h) fijnheid (enkel voor compost) (2000 g);
- i) rijpheidsgraad en respirometrische proef (enkel voor compost) (2500 g);
- j) respirometrische proef (uitgez. compost) (1 liter);
- k) volumedichtheid (3000 g).

Opmerking 1: De aangegeven hoeveelheden zijn richtinggevend. De opgesomde bepalingen zijn niet allemaal even relevant in elk monster voor gebruik als meststof of bodemverbeterend middel.

De hierna volgende bereidingswijze is noodzakelijk voor de bepaling van in **punt (a) opgesomde analyses**.

Een hoeveelheid van ongeveer 400 g wordt nauwkeurig afgewogen en uitgespreid in een dunne laag in een getarreed recipiënt. Dit recipiënt wordt in een geventileerde droogstoof gedroogd bij 105°C. Na afkoelen wegen en het vochtverlies per 100 gram op natte stof vaststellen (zie CMA/2/IV/1).

Het monster kan in zijn totaliteit verkleind en gehomogeniseerd worden met behulp van een slagkruisemolen, slagrotormolen of snijmolen,... waarbij gebruik gemaakt wordt van een zeef met maaswijdte van 0.5 mm. Zie CMA/5/A.5 en CMA/5/A.7.

Alternatief kan het monster gezeefd worden op een zeef met maaswijdte van 0.5 mm. Maak hetgeen op de zeef achterblijft in korte tijd fijn door malen en zeef andermaal af. Dit fijnmalen moet zodanig geschieden, dat het analysemateriaal niet noemenswaardig warmer wordt. Herhaal de bewerkingen zoveel maal als nodig is, om alles door de zeef te doen. Voer alle handelingen zo snel mogelijk uit, teneinde verlies of opname van bestanddelen (water, ammoniak, enz.) te voorkomen.

Breng het fijngemaakte en gezeefde materiaal in zijn geheel over in een droog en hermetisch afgesloten recipiënt.

Voordat iets afgewogen wordt voor analyse moet het gehele monster zorgvuldig worden gehomogeniseerd.

De hierna volgende bereidingswijze is noodzakelijk voor de bepaling van in **punt (b) opgesomde analyses**.

Weeg een lege droogschaal tot op 0.1 g nauwkeurig (massa m_0). Breng ongeveer 250 g van het monster in een droogschaal en weeg tot op 0.1 g nauwkeurig (massa m_1). Voeg met een doseerapparaat 300.0 ml wijnsteenzuuroplossing ($c_{(C_4H_6O_6)} = 0.445$ mol/l. Los 667 g wijnsteenzuur op in ± 8 l water en vul aan tot 10 l met water) toe. Meng met de lepel de toegevoegde hoeveelheid wijnsteenzuuroplossing door het monster tot een homogene suspensie. Eventueel aanwezige klontjes moeten met de lepel worden fijngewreven.

OPMERKING Wijnsteenzuur wordt toegevoegd om de voorkomen dat ammoniak verdampst tijdens de monstervoorbehandeling door drogen.

Droog bij $70^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ in de droogstoof tot luchtdroog. Schep tijdens het drogen het monster met de lepel en keer om. Weeg de droogschaal met inhoud tot op 0.1 g nauwkeurig (massa m_2). Het monster kan in zijn totaliteit verkleind en gehomogeniseerd worden met behulp van een slagkruijsmolen, slagrotormolen of snijmolen,... waarbij gebruik gemaakt wordt van een zeef met maaswijdte van 0.5 of 1 mm. Zie CMA/5/A.5 en CMA/5/A.7.

Bij verdere bepalingen, uitgevoerd op dit monster, moet de droogfactor in de uiteindelijke berekeningen worden opgenomen.

Bereken de droogfactor (D) met de vergelijking:

$$D = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

met:

D de droogfactor

m_0 de massa van de lege droogschaal, in g

m_1 de massa van de droogschaal en vers monster, in g

m_2 de massa van de droogschaal met inhoud na drogen, in g.

Het bereiden van de **analyseporties voor punt (c) tot en met (k)** wordt in de specifieke anorganische analysemethoden voor meststof en bodemverbeterend middel beschreven (CMA/2/IV/6, CMA/2/IV/10, CMA/2/IV/11, CMA/2/IV/12, CMA/2/IV/13, CMA/2/IV/21, CMA/2/IV/22, CMA/2/IV/24 en CMA/2/IV/25, zie Figuur 1).

4.1.2 ORGANISCHE ANALYSEN

Representatieve deelmonsters voor de organische analyses van vaste en pasteuze monsters, inclusief compost, zijn:

l) PAK en minerale olie; hogere chloorbenzenen en PCB; **PFAS** (300 g).

De analysemethode voor de bepaling van PAK en minerale olie is beschreven in CMA/3/W en voor de bepaling van PCB en de hogere chloorbenzenen in CMA/3/X. **De analysemethode voor PFAS is beschreven in CMA/3/O.**

4.2 VLOEIBARE EN WATERIGE PASTEUZE MONSTERS

De indeling van de vloeibare monsters als monsters met een droge stofgehalte $<$ of $>$ 2%, wordt bepaald op basis van het vochtgehalte/droogrest.

Voor vloeibare monsters die minder dan 2% droge stof bevatten wordt verwezen naar punt 4.3.

In Figuur 2 wordt een overzicht gegeven van monstervoorbehandelingen om te komen tot de uiteindelijk extractie- of analyseporties voor het matrixtype vloeibare en waterige pasteuze monsters met > 2% droge stof.

Opmerking: De aangegeven hoeveelheden zijn richtinggevend. De opgesomde bepalingen zijn niet allemaal even relevant in elk monster voor gebruik in als meststof of bodemverbeterend middel.

Vloeibare monsters en waterige pasteuze monsters zijn veelal heterogeen en kunnen bestaan uit een sliblaag en een vloeistoflaag (Figuur 10 en Figuur 11). Deze monsters moeten, eventueel na opschudden en oproeren met een spatel, gehomogeniseerd worden met een robuuste staafmixer met een regelbare rotatiesnelheid. Zorg hierbij dat een eventueel vaste sliblaag op de bodem losgemaakt wordt en mee opgemengd wordt.

Een mechanische homogenisatie is niet toegelaten indien de parameters 'Steentjes en onzuiverheden' dienen bepaald te worden.

Plaats de monsterfles onder de staafmixer, waarbij het rotormes zich op circa 3 cm van de bodem van de monsterfles bevindt. Homogeniseer het monster met een zo groot mogelijke rotatiesnelheid met dien verstande dat overmatige schuimvorming wordt vermeden. Om de homogenisatie te optimaliseren kan de staafmixer tijdens het homogeniseren verticaal heen en weer worden bewogen. Na het homogeniseren wordt de monsterfles gesloten.

Neem na het mixen onmiddellijk deelmonsters en/of analyseporties voor de uit te voeren analyses. Indien, na bewaring van het gehomogeniseerde monsters, bijkomende deelmonster/analyseporties dienen genomen te worden, moet het monster opnieuw gehomogeniseerd worden met een staafmixer.

4.2.1 ANORGANISCHE ANALYSEN

Deelmonsters voor de anorganische analyses van vloeibare en waterige pasteuze monsters zijn:

- a) (vocht), organische stof, totaal gehalte aan elementen (P, K, Ca, Mg, zware metalen) en kwik (400 g);
- b) zuurtegraad (analyseportie);
- c) elektrische geleidbaarheid (analyseportie);
- d) ammonium en nitraat (analyseportie);
- e) totale N (analyseportie);

Opmerking: Monsters met een droge stof gehalte tussen 2 en 3% mogen worden behandeld als afvalwater (zie punt 4.3).

- f) kiemkrachtige zaden (analyseportie);
- g) steentjes en onzuiverheden (1000 g);
- h) respirometrische proef (analyseportie);
- i) gravimetrische dichtheid (250 g).

Opmerking: De aangegeven hoeveelheden zijn richtinggevend. De opgesomde bepalingen zijn niet allemaal even relevant in elk monster voor gebruik als meststof of bodemverbeterend middel.

De hierna volgende bereidingswijze is noodzakelijk voor de bepaling van in **punt (a) opgesomde analyses**.

Een hoeveelheid van ongeveer 400 g wordt nauwkeurig afgewogen en uitgespreid in een dunne laag in een getarreed recipiënt. Dit recipiënt wordt in een geventileerde droogstoof gedroogd bij 105°C. Na afkoelen wegen en het vochtverlies per 100 gram op natte stof vaststellen (zie CMA/2/IV/1).

Het monster kan in zijn totaliteit verkleind en gehomogeniseerd worden met behulp van een slagkruijsmolen, slagrotormolen of snijmolen,... waarbij gebruik gemaakt wordt van een zeef met maaswijdte van 0.5 mm. Zie CMA/5/A.5 en CMA/5/A.7.

Alternatief kan het monster gezeefd worden op een zeef met maaswijdte van 0.5 mm. Maak hetgeen op de zeef achterblijft in korte tijd fijn door malen en zeef andermaal af. Dit fijnmalen moet zodanig geschieden, dat het analysemateriaal niet noemenswaardig warmer wordt. Herhaal de bewerkingen zoveel maal als nodig is, om alles door de zeef te doen. Voer alle handelingen zo snel mogelijk uit, teneinde verlies of opname van bestanddelen (water, ammoniak, enz.) te voorkomen.

Breng het fijngemaakte en gezeefde materiaal in zijn geheel over in een droog en hermetisch afgesloten recipiënt.

Voordat iets afgewogen wordt voor analyse moet het gehele monster zorgvuldig worden gehomogeniseerd.

4.2.2 ORGANISCHE ANALYSEN

Representatieve deelmonsters worden genomen voor oa. volgende bepalingen:

- j) PAK en minerale olie; hogere chloorbenzenen en PCB; PFAS (1000 g)

Opmerking: De aangegeven hoeveelheden zijn richtinggevend.

Voor de bepaling van de organische parameters behalve PFAS dient het analysemonster minimum 10% droge stof te bevatten. Indien het droge stof gehalte in het staal 2 tot 10% bedraagt, wordt het monster (na mixing) of een representatief deelmonster ervan ingedikt tot een droge stof gehalte bekomen wordt van minstens 10% en hoogstens 70%. Het indikken dient te gebeuren door droging aan de lucht bij 40°C. Voor de bepaling van PFAS wordt het monster niet ingedikt.

Voor de bepaling wordt van het gehomogeniseerde monster een analyseportie genomen. De analysemethode voor de bepaling van PAK en minerale olie is beschreven in CMA/3/W en voor de bepaling van PCB en de hogere chloorbenzenen in CMA/3/X. De analysemethode voor PFAS is beschreven in CMA/3/O.

4.3 VLOEIBARE MONSTERS DIE MINDER DAN 2% DROGE STOF BEVATTEN

De vloeibare monsters worden gehomogeniseerd door schudden of mixen (zie Figuur 14). Voor de anorganische parameters worden deze monsters beschouwd en geanalyseerd als een afvalwater conform WAC (Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water). Voor deze parameters blijven de houdbaarheidstermijnen zoals beschreven in CMA/1/B van toepassing. Voor de volgende relevante parameters voor de anorganische analyses van vloeibare monsters dient een analyseportie te worden voorzien:

- a) vocht/droogrest cfr WAC/III/A/001
- b) totaal gehalte aan elementen (P, K, Ca, Mg, zware metalen) en kwik cfr WAC/III/B/002 en WAC/III/B
- c) zuurtegraad cfr WAC/III/A/005
- d) elektrische geleidbaarheid cfr WAC/III/A/004
- e) totale N cfr WAC/III/D
- f) ammonium cfr WAC/III/E
- g) nitraat cfr WAC/III/C

h) TOC cfr WAC/III/D/050

Opmerking: De opgesomde bepalingen zijn niet allemaal even relevant in elk monster voor gebruik als meststof of bodemverbeterend middel.

Voor de berekening van het gehalte uitgedrukt in mg/kg verse stof mag een volumedichtheid van 1 kg verse stof/l gehanteerd worden. Alle parameters worden in dezelfde eenheid gerapporteerd als deze voor de vaste en pasteuze monsters.

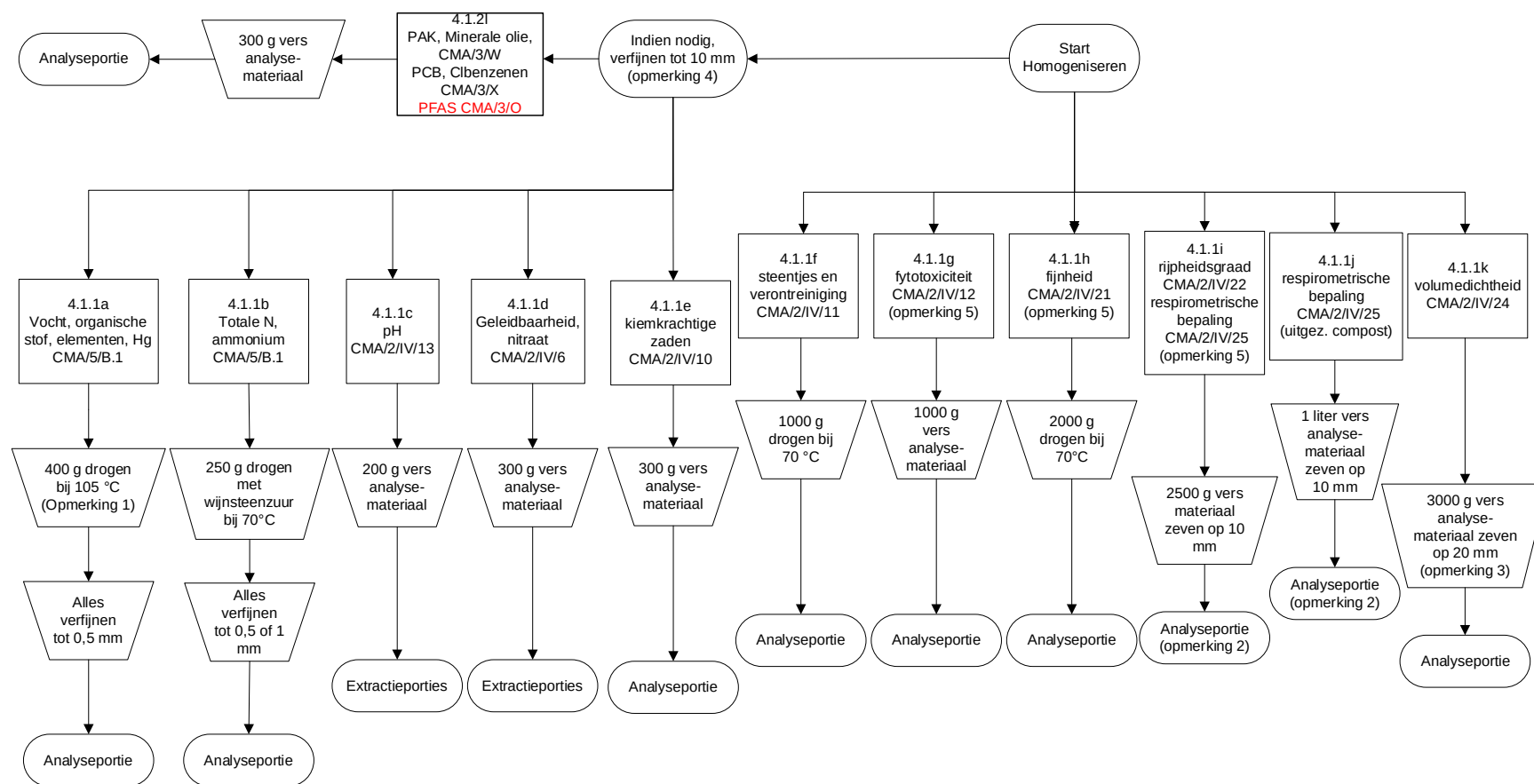
Voor de berekening van het gehalte organische stof wordt volgende formule toegepast:

$$\% \text{ Organische stof} = \% C * 1.8$$

Relevante parameters voor de organische analyses van vloeibare en waterige pasteuze monsters zijn:

- i) PAK en minerale olie; hogere chloorbenzenen en PCB; PFAS (100 g)

Voor de bepaling wordt van het gehomogeniseerde monster een analyseportie genomen. De analysemethode voor de bepaling van PAK en minerale olie is beschreven in CMA/3/W en voor de bepaling van PCB en de hogere chloorbenzenen in CMA/3/X. De analysemethode voor PFAS is beschreven in CMA/3/O. Voor de analyse van PFAS worden monsters met een droge stof gehalte <0.1% beschouwd en geanalyseerd als een afvalwater conform WAC (Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water).



Opmerking 1: Dit analysemonster mag gebruikt worden voor de bepaling van het vochtgehalte gebruikt.

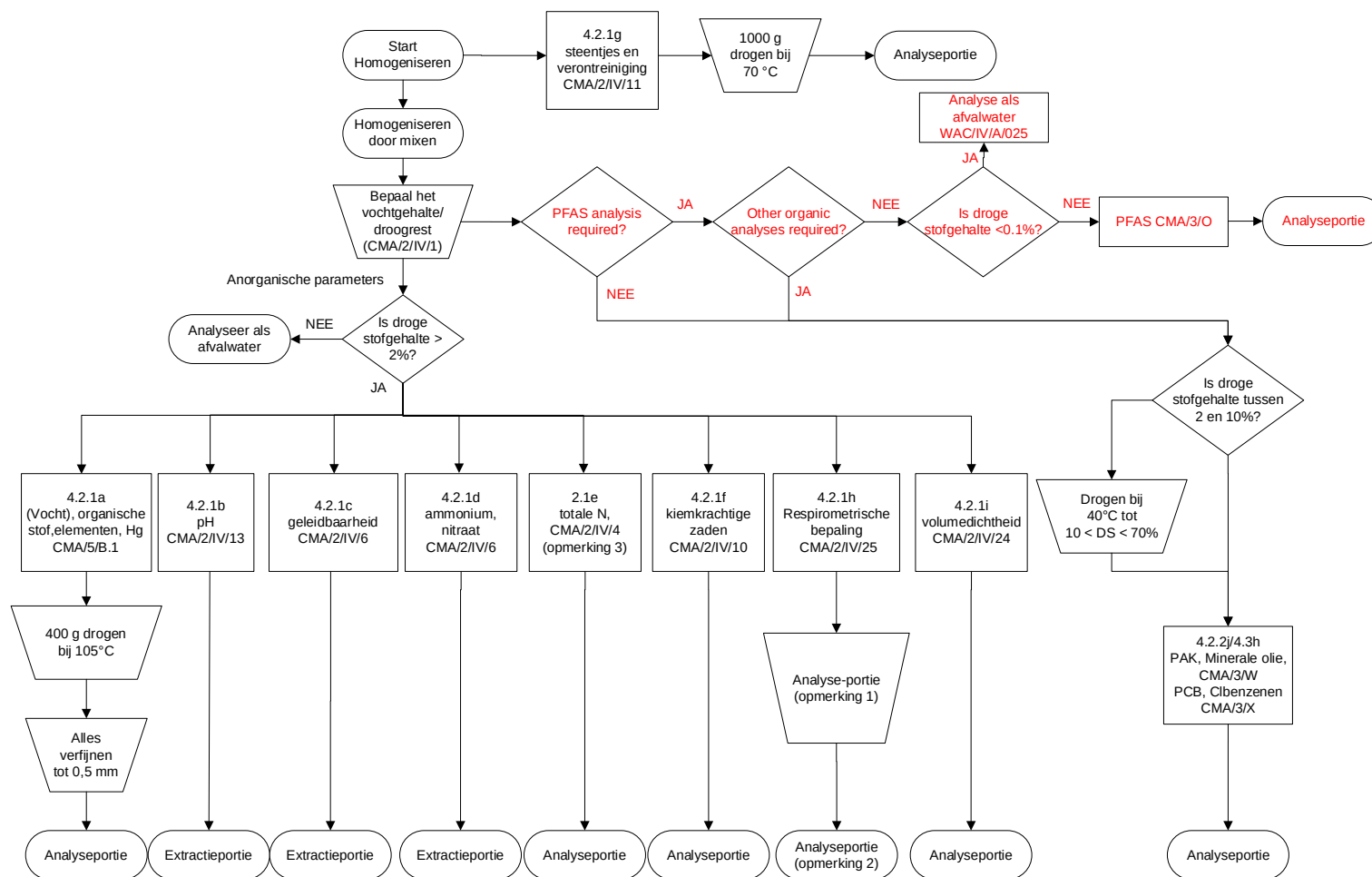
Opmerking 2: voor de respirometrische bepaling moet op de fractie <10 mm apart het vochtgehalte en de organische stof bepaald worden.

Opmerking 3: voor de bepaling van de volumedichtheid moet de fractie > 20 mm verijnd en aan de analyseportie toegevoegd worden.

Opmerking 4: de deeltjesgrootte mag ingeschat worden op basis van een visuele beoordeling.

Opmerking 5: enkel voor compost

Figuur 1 Monstervoorbehandeling van vaste en pasteuze monsters (inclusief compost) voor gebruik als meststof of bodemverbeterend middel



Opmerking 1: de fractie > 10 mm wordt verwijderd.

Opmerking 2: voor de respirometrische bepaling moet op de fractie <10 mm apart het vochtgehalte en de organische stof bepaald worden.

Opmerking 3: Monsters met een droge stof gehalte tussen 2 en 3% mogen worden behandeld als afvalwater (zie punt 4.3).

Figuur 2 Monstervoorbehandeling van vloeibare en waterige pasteuze monsters voor gebruik als meststof of bodemverbeterend middel

5 VOORBEELDEN

5.1 VOORBEELDEN VAN VASTE MONSTERS



Figuur 3 GFT compost van vergisting - homogenisatie door omzetten



Figuur 4 Gedroogd digestaat met mest - homogenisatie door omzetten

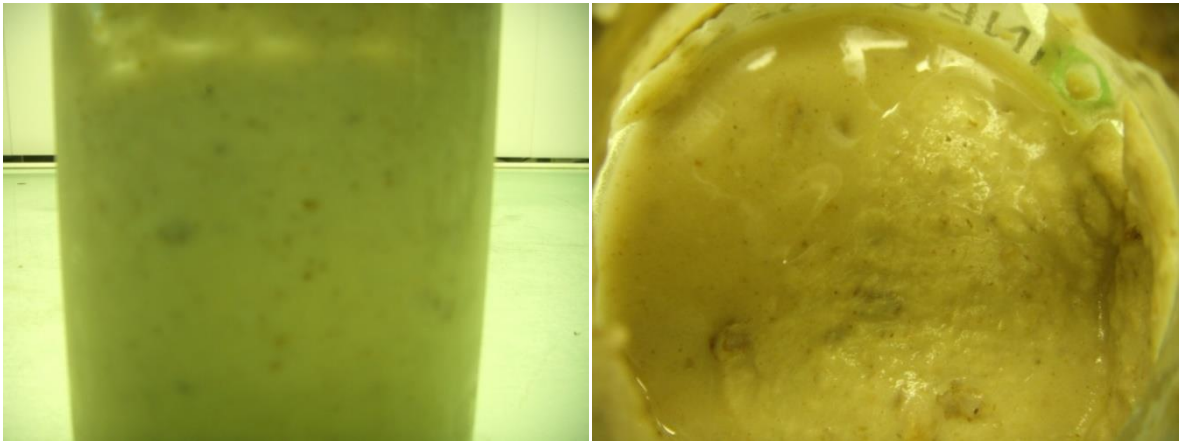


Figuur 5 Dikke fractie digestaat zonder mest - homogenisatie door omzetten

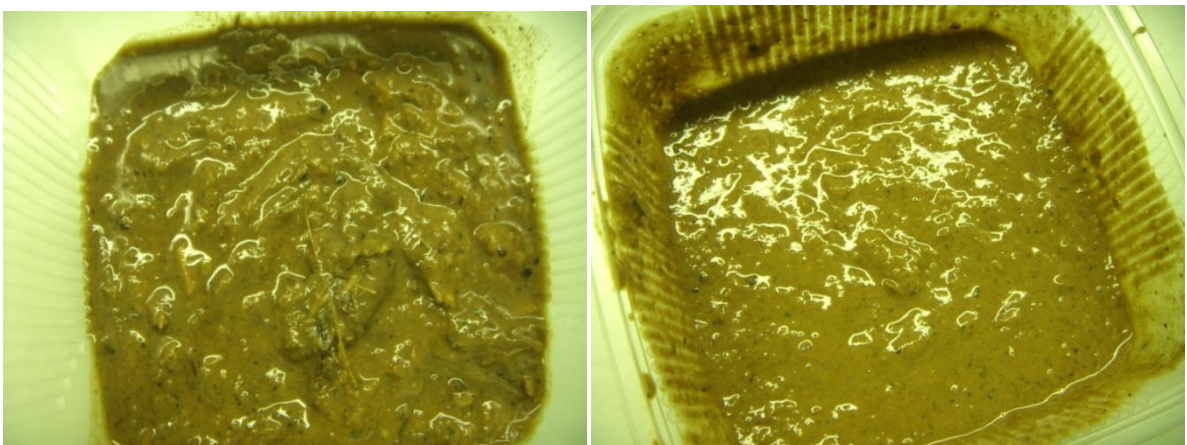


Figuur 6 OBA-mest - homogenisatie door omzetten

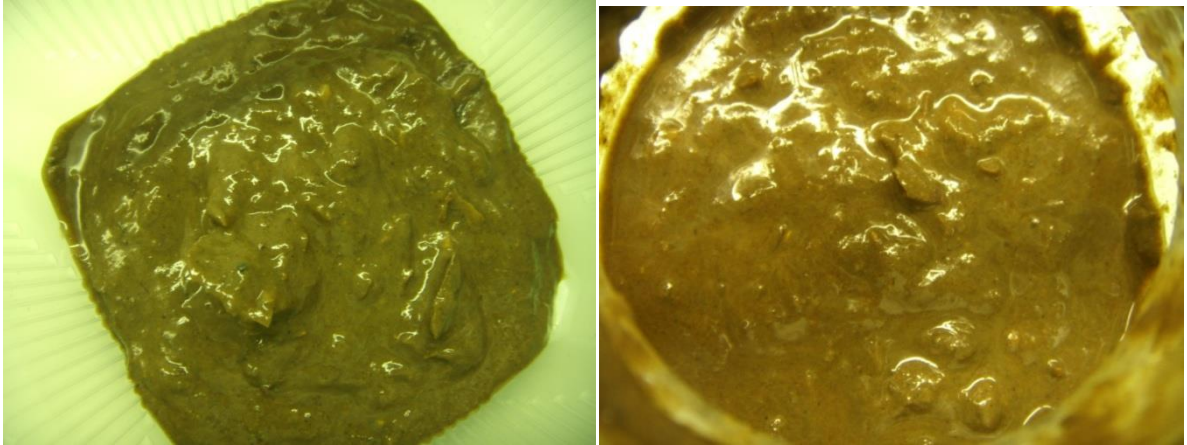
5.2 VOORBEELDEN VAN PASTEUZE MONSTERS



Figuur 7 Aardappelzetmeel - homogenisatie na uitspreiden in schaal

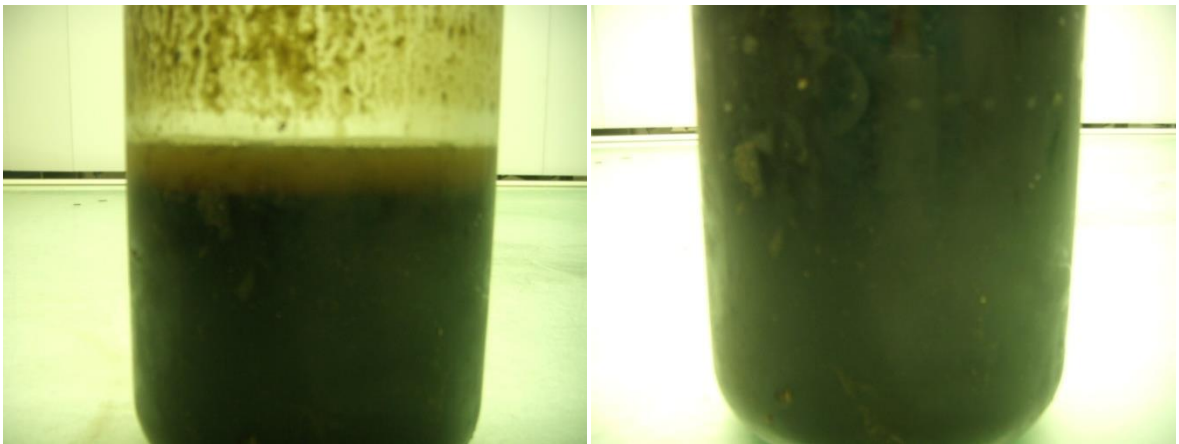


Figuur 8 OBA-mix dierlijke stromen – links: zonder voorbehandeling, rechts: na mixen



Figuur 9 OBA-mix plantaardige stromen – as such, te mixen voor deelmonsternamen

5.3 VOORBEELDEN VAN VLOEIBARE MONSTERS



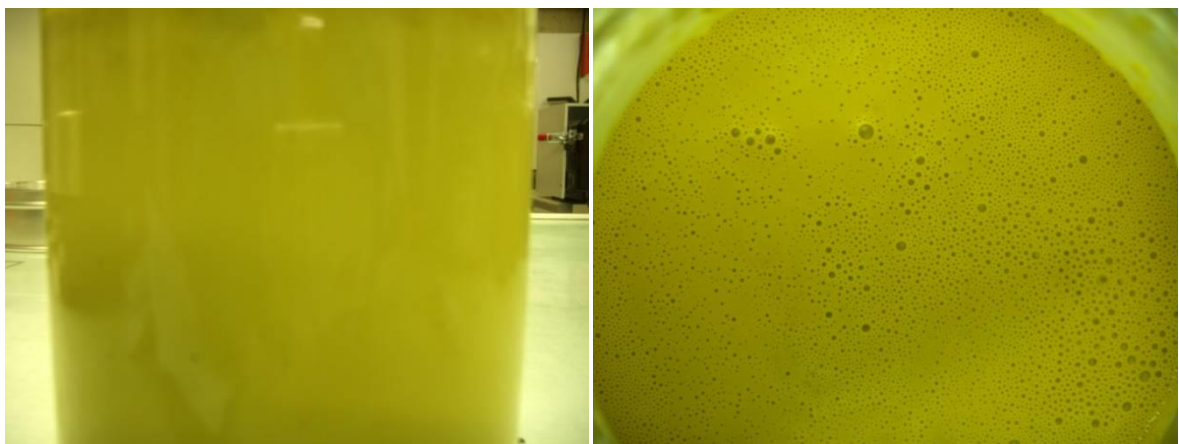
Figuur 10 Ruw digestaat zonder mest – links: zonder voorbehandeling, rechts: na mixen



Figuur 11 Ruw digestaat met mest (droge stof gehalte van $\pm 10\%$) – as such, te mixen voorafgaandelijk aan deelmonsternamen



Figuur 12 Glycerine (droge stof gehalte van $\pm 64\%$) – te behandelen als vloeistof: Links: origineel, rechts: na mixen



Figuur 13 pâtes = soapstock (droge stof gehalte van $\pm 45\%$) – te behandelen als vloeistof: Links: origineel, rechts: na mixen



Figuur 14 Effluent na biologie mest+digestaat (droge stof gehalte van $\pm 1\%$)

6 REFERENTIES

- EN 13040: 2007 Soil improvers and growing media – Sample preparation for chemical and physical tests, determination of dry matter content, moisture content and laboratory compacted bulk density.
- NEN 7430:1998 Dierlijke mest en mestproducten – Monstervoorbehandeling door homogeniseren – Drijfmest
- NEN 7431:1998 Dierlijke mest en mestproducten – Monstervoorbehandeling door mengen, drogen en malen – Stapelbare mest

Houtafval

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure van december 2016. Deze methode beschrijft de voorbehandeling van houtafval waarvan de monsternamen conform CMA/1/A.15 en CMA/1/A.18 werd uitgevoerd.

2 ALGEMENE OPMERKINGEN

De bereiding van analysemonsters uit het laboratoriummonster in het laboratorium is een opeenvolging van bewerkingen zodanig uitgevoerd dat de kleinste afgewogen hoeveelheden, voorgeschreven in de analysemethoden, representatief zijn voor het eindmonster.

De algemene situering, de definities, overzichtsschema en de referenties worden in procedure CMA/5/A.1 toegelicht. De verschillende monstervoorbehandelingen worden in afzonderlijke procedures toegelicht namelijk homogeniseren (CMA/5/A.2), drogen (CMA/5/A.4), verkleinen deeltjesgrootte (CMA/5/A.5) en verkleinen van de monstergrootte en deelmonsternamen (CMA/5/A.6). De procedure CMA/5/A.7 beschrijft de apparaten en technieken die men kan gebruiken voor de opeenvolgende handelingen. In CMA/5/A.8 worden op basis van gedetailleerde schema's enkele praktijkvoorbeelden uitgewerkt en CMA/5/A.9 beschrijft de minimale monstergrootte voor heterogene afvalstoffen.

Tijdens de verschillende analysestappen dient men aandacht te besteden aan het risico op contaminatie, vooral bij de bepaling van zware metalen. Ter beperking van het algemeen contaminatierisico dient te worden gewerkt in een stofvrije atmosfeer met uiterst propere apparatuur en zorgvuldig gewassen glaswerk.

Vanwege de mogelijke diversiteit van de monsters is het noodzakelijk om elke uitgevoerde voorbehandeling nauwkeurig te beschrijven in het analyserapport. Zeker wanneer er afgeweken wordt van de standaardprocedure (zie Figuur 1).

3 HOMOGEEN MAKEN VAN HET LABORATORIUMMONSTER

Voordrogen van het laboratoriummonster is toegelaten bij een maximum temperatuur van 40 °C. Het vochtgehalte moet wel in rekening gebracht worden.

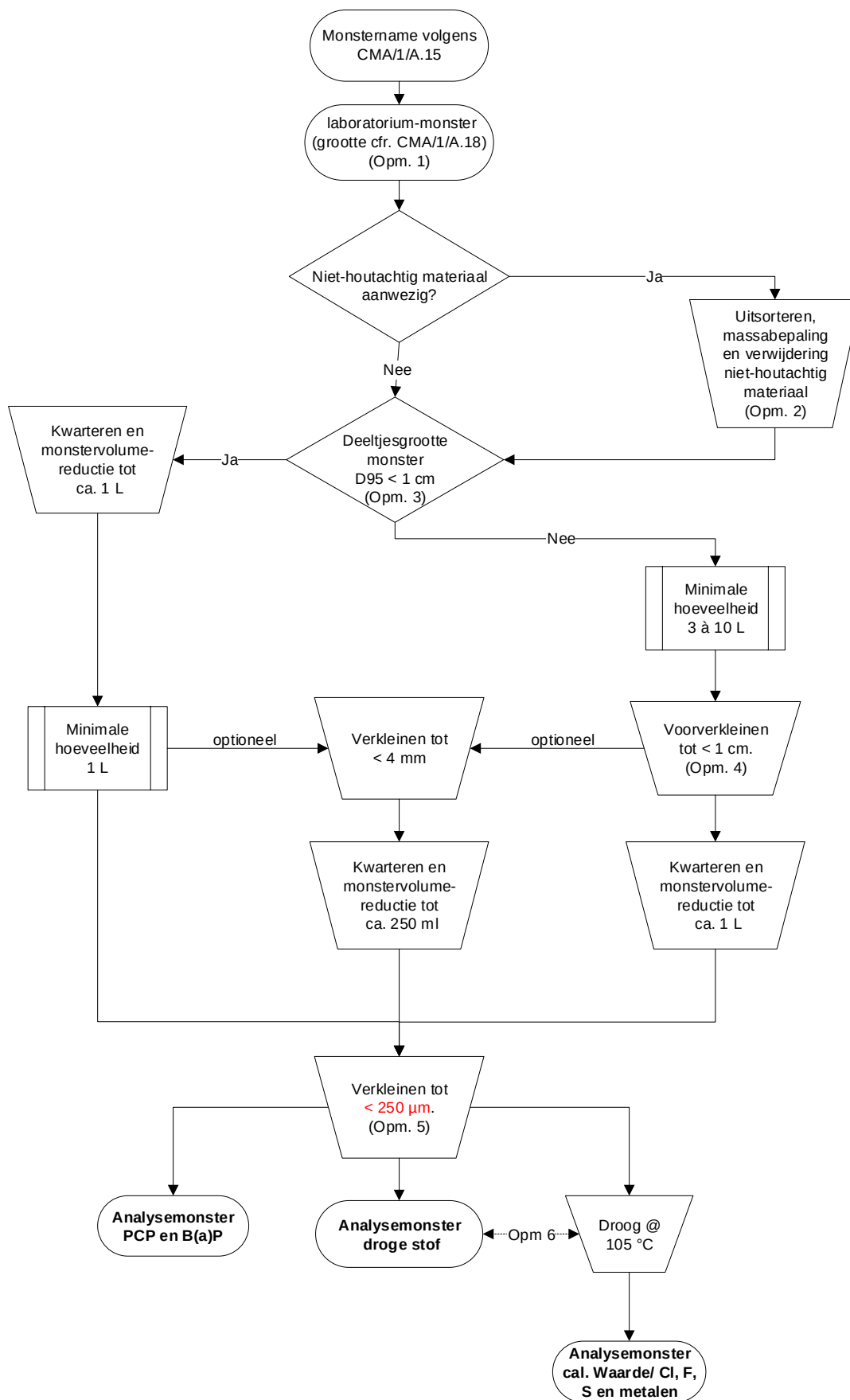
Bij de start van de monstervoorbehandeling dient men het monster visueel te inspecteren. Als er niet-houtachtig materiaal aanwezig is, moet er worden uitgesorteerd. Na uitsortering worden de verschillende fracties beschreven in het rapport qua aard en massa.

4 BEREIDEN VAN HET ANALYSEMONSTER

In Figuur 1 wordt in een flowchart weergegeven welke voorbehandelingen uitgevoerd moeten worden om te komen tot representatieve analysemonsters en –porties voor volgend pakket (cfr. CMA/6/A) met als relevante parameters:

- Pakket A.4 : verbranden
 - Droge stof (DS)
 - Calorische waarde,
 - Chloriden, fluoriden, zwavel
 - Metalen
 - Pentachloorfenol (PCP), benzo(a)pyreen (B(a)P)

In CMA/2/II/A.14 is een overzicht gegeven van de analysemethoden voor de bepaling van de relevante parameters aangaande de karakterisatie van houtafval en de toetsing aan de richtwaarden voor niet-verontreinigd behandeld houtafval (cfr. art. 5.2.3bis.4.8 §1. van VLAREM II).



Figuur 1 Flowchart monstervoorbehandeling voor houtafval

Opmerkingen bij figuur 1:

- Opmerking 1: voordrogen bij max 40 °C is toegestaan.
- Opmerking 2: de aard en de massa van de uitgesorteerde fracties moeten steeds gerapporteerd worden.
- Opmerking 3: inschatting gebeurt door visuele beoordeling.
- Opmerking 4: richtlijnen omtrent de wijze van voorverkleinen zijn beschreven in paragraaf 4.1.1
- Opmerking 5: richtlijnen omtrent de wijze van verkleinen < 250 µm zijn beschreven in paragraaf 4.1.2
- Opmerking 6: Indien het monster wordt gedroogd bij 105°C, kan dit analysemonster ook voor de droge stof bepaling gebruikt worden.

4.1 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.

4.1.1 VOORVERKLEINEN

Voorverkleinen wordt toegepast op grotere houtspaanders, stukhout, planken, platen etc. met afmetingen groter dan de invoer van de snij- of breekapparatuur. Het handmatig voorverkleinen van houtafval kan door zagen of boren uitgevoerd worden. Het meest voor de hand liggende werktuig voor planken en dikker stukhout is een houtzaag (manueel of automatisch). Het houtonderdeel wordt eenvoudigweg in stukken gezaagd. Men kan ook manuele of automatische houtboren gebruiken. Een voorbeeld van een manuele houtboor is de Forstner-boor, die in het hout geschroefd wordt en zo houtkrullen vrijmaakt (zie ook CMA/1/A.15). De voorverkleining van (dunne) planken of platen kan ook uitgevoerd worden met behulp van een automatische klokboor, waarbij met een cilindervormig hulpstuk cilinders uit de plaat gezaagd worden. Een andere manier van (voor)verkleinen van grotere houtonderdelen is een houtschaaf, waarbij de schaaft houtsnippers produceert door de heen-en-weergaande beweging. Net als de Forstner-boor is dit zeer arbeidsintensief en minder geschikt voor voorverkleining van het volledige houtstaal.

Opmerking:

Met name in onderzoek naar contaminaties ten gevolge van verduurzamingsmiddelen is het belangrijk om steeds het volledige staal te betrekken in de voorverkleining, of minimaal volledige dwarsdoorsneden en/of boringen. Afwijkingen van deze regel (andere verhouding boor/zaagdiepte t.o.v. de totale diameter) kunnen bij analyse leiden tot een over- of onderschatting van het gehalte verontreinigingen door bijvoorbeeld verduurzamingsmiddelen.

4.1.2 VERKLEINEN TOT < 250 µm

Houtmonsters kunnen versnipperd of verfijnd worden met behulp van een snijmolen, slagkruismolen, slagrotormolen of ultracentrifugaalmolen. De snijmolen is het meest universeel toepasbaar toestel. Bij de meeste van deze apparatuur kan de gewenste korrelgrootte (ruwweg) worden ingesteld. De werkelijke korrelgrootte en/of korrelgrootteverdeling van het materiaal kan bijv. 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.

Werkwijze:

- als het monster stukken bevat die groter zijn dan de invoergrootte van de verkleinapparatuur, voer dan een voorverkleining uit.
- maak de verkleinapparatuur zo goed mogelijk stofvrij.
- stel de verkleinapparatuur 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 verkleinapparatuur na de schoonmaakprocedure opnieuw stofvrij.
- verklein 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 verfijnen, waarbij de ingestelde korrelgrootte geleidelijk verkleind wordt.

Opmerkingen:

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 verkleinapparatuur, 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).

5 VOORBEELDEN



Figuur 2 Links: Houtafval (0-15 mm); Rechts: Verkleind < 2 mm



Figuur 3: Houtafval verkleind < 250 μm

Waterbodem

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Algemene opmerkingen	3
3	Homogeen maken van het laboratoriummonster	3
4	Waterbodemonderzoek voor gebruik als bodem	4
5	Waterbodemonderzoek voor bouwkundig bodemgebruik (schudproef)	6
6	Bereiden analysemonsters	7
7	Foto's monstervoorbehandeling	8
8	Referentie	11

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/5/B.3 van november 2020.

Deze methode beschrijft de voorbehandeling van waterbodemmonsters, waarbij met “waterbodem” enkel het ongeconsolideerde deel van de waterbodem (sediment) bedoeld wordt, dus het mengsel van fijne anorganische en organische deeltjes dat ontstaan is door sedimentatie van zwevende deeltjes uit het waterlichaam. Voor het geconsolideerde deel van waterbodem (het vaste deel van waterbodem) wordt verwezen naar CMA/5/B.4.

2 ALGEMENE OPMERKINGEN

De bereiding van de analysemonsters uit het laboratoriummonster, is een opeenvolging van bewerkingen zodanig uitgevoerd dat de kleinste afgewogen hoeveelheden, voorgeschreven in de analysemethoden, representatief zijn voor het laboratoriummonster.

De algemene situering, de definities, overzichtsschema en de referenties worden in procedure CMA/5/A.1 toegelicht. De verschillende monstervoorbehandelingen worden in afzonderlijke procedures toegelicht namelijk homogeniseren (CMA/5/A.2), fasescheiding (CMA/5/A.3), drogen (CMA/5/A.4), verkleinen deeltjesgrootte (CMA/5/A.5) en verkleinen van de monstergrootte en deelmonsternamen (CMA/5/A.6). De procedure CMA/5/A.7 beschrijft de apparaten en technieken die men kan gebruiken voor de opeenvolgende handelingen. In CMA/5/A.8 worden op basis van gedetailleerde schema's enkele praktijkvoorbeelden uitgewerkt en CMA/5/A.9 beschrijft de minimale monstergrootte voor heterogene stoffen.

Tijdens de verschillende analysestappen dient men aandacht te besteden aan het risico op contaminatie, vooral bij de bepaling van zware metalen. Ter beperking van het algemeen contaminatierisico dient te worden gewerkt in een stofvrije atmosfeer met uiterst propere apparatuur en zorgvuldig gewassen glaswerk.

Indien er een VOC bepaling dient te gebeuren, moet er een afzonderlijk monster voorzien worden.

Het is toegelaten om ter plaatse direct na de staalname een homogenisatie (cfr. CMA/1/A.4) uit te voeren uitsluitend onder de voorwaarde dat men beschikt over een krachtige mechanische menger (type cementmenger). Indien men niet beschikt over de nodige apparatuur, dient men het volledige veldmonster af te leveren aan het labo.

3 HOMOGEEN MAKEN VAN HET LABORATORIUMMONSTER

Een monsterhoeveelheid van 10L niet gemengd monster of 1L gemengd monster (cfr CMA/1/A.4) dient aangeleverd te worden aan het laboratorium.

Indien bij het aanleveren van het laboratoriummonster niet voldaan wordt aan de minimale vereiste monsterhoeveelheid, dient dit te worden vermeld op het analyserapport.

Bij waterbodem moet de bovenstaande vloeistof voorzichtig verwijderd worden door afgieten, wegscheppen of pipetteren. Men dient er steeds zorg voor te dragen dat hierbij minimaal vast

materiaal verdwijnt (ter info: zie onderaan foto 'veldmonster' en foto 'monster na decanteren'). Zichtbare takken en plantenresten moeten verwijderd worden. Het monster wordt gehomogeniseerd door middel van een krachtige mechanische menger of gelijkaardige apparatuur.

4 WATERBODEMONDERZOEK VOOR GEBRUIK ALS BODEM

Voor het waterbodemonderzoek voor gebruik als bodem wordt een deelmonster van minimaal 375 ml gezeefd over een zeef met een maaswijdte van 4 mm. De zeefrest wordt visueel bekeken en vervolgens uitgesorteerd. Plantenresten worden verwijderd. Metalen voorwerpen worden verwijderd, maar de aard en de massa worden genoteerd op het analyserapport.

Nadien wordt het monster verdeeld in de nodige analyseporties en –monsters voor volgende analyses:

- (1) Droogrest, TOC, zware metalen;
- (2) Klei, pH (100 g nat);
- (3) Cyanide (50 g nat)
- (4) EOX, minerale olie, PAK, OCP en PCB (50 g nat);

In figuur 1 wordt een overzicht gegeven van de monstervoorbehandelingsstappen om te komen tot de uiteindelijke analyseporties.

Opm. 1: Het verwijderen van de bovenstaande vloeistof kan gebeuren door middel van afgieten, pipetteren of afscheppen met een pollepel, steeds zonder vast materiaal te verliezen.

Opm. 2: De zeefrest wordt uitgesorteerd, Plantenresten worden verwijderd. De metalen voorwerpen worden verwijderd maar de aard en de massa worden genoteerd op het analyse rapport.

Opm. 3: De pH bepaling kan eveneens uitgevoerd worden op een luchtgedroogd bodemmonster

Opm. 4: Andere vormen van drogen zoals beschreven in CMA zijn eveneens toegestaan (bijv. lyofilisatie)

Opm. 5: indien het monster wordt gedroogd bij 105°C, kan dit analysemonster ook voor de droge stof bepaling gebruikt worden.



Figuur 1: flowchart monstervoorbehandeling Waterbodem voor gebruik als bodem

5 WATERBODEMONDERZOEK VOOR BOUWKUNDIG BODEMGEBRUIK (SCHUDPROEF)

Indien de waterbodem niet in aanmerking komt voor gebruik als bodem, zal voor het gebruik als bouwstof een schudproef cfr CMA/2/II/A.19 gevraagd worden.

Voor de analyse op uitloogbaarheid (schudproef cfr. CMA/2/II/A.19) dient het volledige monster dus inclusief fractie > 4 mm in bewerking genomen te worden.

Het gehomogeniseerde monster wordt gezeefd over een zeef met een maaswijdte van 4 mm. De zeefrest wordt visueel bekeken en vervolgens uitgesorteerd. Plantenresten worden verwijderd. Metalen voorwerpen worden verwijderd, maar de aard en de massa worden genoteerd op het analyserapport. Indien deze overblijvende zeefrest een massa heeft die groter is dan 5% van de totale massa wordt deze grovere fractie verkleind en terug bij de zeefdoorval gevoegd en gehomogeniseerd.

Indien de overblijvende zeefrest minder dan 5% (massa) bedraagt, wordt de zeefrest zonder verkleining terug bij de zeefdoorval gevoegd en gehomogeniseerd.

Indien de overblijvende zeefrest moet verkleind worden, gebeurt dit met behulp van bijv. een kaakbreker. Malen is niet toegestaan.

Indien het materiaal niet kan worden gebroken of gezeefd omwille van zijn vochtigheid, mag het worden voorgedroogd bij maximum 40°C. Tijdens het droogproces bij 40°C dient het monster te worden omgezet en verkruid.

In figuur 2 wordt een overzicht gegeven van de monstervoorbehandelingsstappen om te komen tot de uiteindelijke analyseportie voor de schudproef.

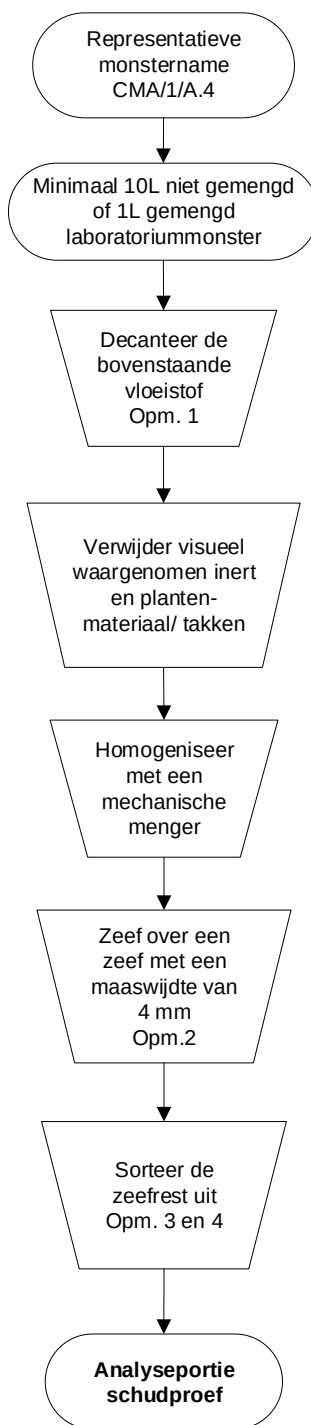
Opm. 1: Het verwijderen van de bovenstaande vloeistof kan gebeuren door middel van afgieten, pipetteren of afscheppen met een pollepel, steeds zonder vast materiaal te verliezen.

Opm. 2: Indien het materiaal niet kan worden gebroken of gezeefd omwille van zijn vochtigheid, mag het worden voorgedroogd bij maximum 40°C. Tijdens het droogproces bij 40°C dient het monster te worden omgezet en verkruid.

Opm. 3: De zeefrest wordt uitgesorteerd, Plantenresten worden verwijderd. Niet-breekbaar materiaal (bijv. metallische deeltjes zoals moeren, bouten, schroot) wordt verwijderd en het gewicht en de aard ervan wordt genoteerd op het analyse rapport.

Opm. 4: Als de overblijvende zeefrest meer dan 5% van totale massa uitmaakt, wordt ze verkleind (< 4 mm) en terug bij het gezeefde gedeelte gevoegd en gehomogeniseerd. De methode van verkleinen (bv kaakbreker) wordt eveneens gedocumenteerd en gerapporteerd. Malen is niet toegestaan. Indien de overblijvende zeefrest minder dan 5% (massa) bedraagt, wordt de zeefrest zonder verkleining terug bij de zeefdoorval gevoegd en gehomogeniseerd.

Ten gevolge van het breken en zeven kan contaminatie van het materiaal optreden zodanig dat dit de uitloging van belangrijke componenten beïnvloedt, bijv. Co en W bij kaakbrekers uitgerust in wolframcarbide, of Cr, Ni, Mo en V uit roestvaststalen breek- of zeeftoestellen.



Figuur 2: flowchart monstervoorbehandeling Waterbodem voor bouwkundig bodemgebruik

6 BEREIDEN ANALYSEMONSTERS

De verschillende voorbereidingen van het analysemonster staan beschreven in figuur 1 en 2.

Lyofilisatie kan gebruikt worden bij de bepaling van de organische parameters, TOC, kwik en metalen. In geval lyofilisatie bij de monstervoorbehandeling gebruikt wordt, kan het zeven, over een zeef met maaswijdte 4 mm, ook na de lyofilisatiestap uitgevoerd worden. Cyaniden dienen steeds op een niet gelyofiliseerd monster te worden bepaald. Indien nodig, dient voorafgaandelijk een deelmonster te worden genomen.

Voor een beschrijving van het uitvoeren van de analyses, wordt verwezen naar de CMA's rond anorganische (CMA/2/II/A.1-21) en organische analysemethoden (CMA/3/A-V).

7 FOTO'S MONSTERVOORBEHANDELING

Ter illustratie worden een aantal foto's weergegeven van de verschillende monstervoorbehandelingsstappen:

- Veldmonster



- Monster na decanteren



- Verwijderen grove delen



- Samenvoegen van verschillende deelmonsters om te homogeniseren



- Homogenisatie met krachtige mechanische mixer



- Verdelen gehomogeniseerd veldmonster in analysemonsters en –porties



- Zeven over zeef met maaswijdte 4mm



- Uitsorteren zeefrest



8 REFERENTIE

- NEN 5719:2013 Bodem- Voorbehandeling van waterbodemmonsters.
- Handboek voor karakterisatie van de bodems van de Vlaamse waterlopen, volgens TRIADE, november 2000.

Bodem

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/5/B.4 van oktober 2021.

Deze methode beschrijft de voorbehandeling van bodemonsters en is van toepassing voor de bepaling van parameters beschreven onder punt 3 “homogeen maken van het laboratoriummonster”. De methode volgt op de procedure rond monsterneming CMA/1/A.1.

Deze methode is ook van toepassing voor het geconsolideerde deel van waterbodem (het vaste deel van waterbodem). De methode volgt op de procedure rond monsterneming CMA/1/A.4.

2 ALGEMENE OPMERKINGEN

De bereiding van de analysemonsters uit het laboratoriummonster, ontvangen op het laboratorium is een opeenvolging van bewerkingen zodanig uitgevoerd dat de kleinste afgewogen hoeveelheden, voorgeschreven in de analysemethoden, representatief zijn voor het laboratoriummonster.

De algemene situering, de definities, overzichtsschema en de referenties worden in procedure CMA/5/A.1 toegelicht. De verschillende monstervoorbehandelingen worden in afzonderlijke procedures toegelicht namelijk homogeniseren (CMA/5/A.2), fasescheiding (CMA/5/A.3), drogen (CMA/5/A.4), verkleinen deeltjesgrootte (CMA/5/A.5) en verkleinen van de monstergrootte en deelmonsternamen (CMA/5/A.6). De procedure CMA/5/A.7 beschrijft de apparaten en technieken die men kan gebruiken voor de opeenvolgende handelingen. In CMA/5/A.8 worden op basis van gedetailleerde schema's enkele praktijkvoorbeelden uitgewerkt.

Tijdens de verschillende analysestappen dient men aandacht te besteden aan het risico op contaminatie, vooral bij de bepaling van zware metalen. Ter beperking van het algemeen contaminatierisico dient te worden gewerkt in een stofvrije atmosfeer met uiterst propere apparatuur en zorgvuldig gewassen glaswerk.

Bodemonsters kunnen asbestverdachte materialen bevatten. De nodige voorzorgsmaatregelen dienen hiervoor in acht genomen te worden zoals afzuiging van de voorbereidingstoestellen (voorzien van geschikte filter en een afzuigsnelheid van ten minste 0.5 m/s), persoonlijke beschermingsmaatregelen,...

3 HOMOGEEN MAKEN VAN HET LABORATORIUMMONSTER

Indien bij het aanleveren van het laboratoriummonster niet voldaan wordt aan de minimale vereiste monsterhoeveelheid (in functie van het type bodemonderzoek), dient dit te worden vermeld op het analyserapport.

Mengmonsters worden aangemaakt volgens de opdracht van de bodemsaneringsdeskundige. Deze is verantwoordelijk om enkel mengmonsters te laten maken van monsters met eenzelfde geologie en verontreinigingsgraad. Als het laboratorium afwijkingen vaststelt, wordt dit als disclaimer op het verslag genoteerd. Er is geen beperking in aantal samen te voegen monsters.

Mengmonsters kunnen op twee mogelijke manieren worden aangemaakt:

1. Voorkeursmethode (behoud van individuele monsters): Elke individuele pot wordt op zich gehomogeniseerd, vervolgens worden evenredig deelstalen genomen om het mengmonster samen te stellen;
2. Alle potten worden samen uitgegoten, gehomogeniseerd en hiervan wordt een deelstaal genomen.

De keuze van de toegepaste methode is de verantwoordelijkheid van de bodem-saneringsdeskundige. De hoeveelheid van het uiteindelijke mengmonster bedraagt minimaal 400 g.

3.1 BODEMONDERZOEKEN IN HET KADER VAN ORIËTEREND BODEMONDERZOEK (OBO), BESCHRIJVEND BODEMONDERZOEK (BBO) EN BODEMSANERINGSPROJECTEN (BSP)

Voor bodemonderzoeken in het kader van OBO, BBO en BSP, dient een monsterhoeveelheid van minimaal 375 ml (glazen pot met inhoud van 375 ml volledig vullen!) aangeleverd te worden aan het laboratorium.

Het laboratoriummonster wordt uit het oorspronkelijk recipiënt genomen, uitgespreid en manueel omgezet. Bodemvreemde (CMA/2/II/A.11) en asbestverdachte materialen worden verwijderd. Indien na visuele beoordeling deeltjes groter dan 4 mm aanwezig zijn, dient het monster gezeefd te worden over een zeef met maaswijdte van 4 mm. De zeefrest moet verwijderd worden. Volgende analysemonsters/porties kunnen van toepassing zijn:

- (1) Droogrest, TOC, zware metalen
- (2) Klei, pH
- (3) Cyanide
- (4) minerale olie, PAK, OCP en PCB

Opmerking 1: In geval van aanwezigheid van asbestverdacht materiaal, moet eerst de aanwezigheid van asbest worden nagegaan. Indien aanwezigheid wordt bevestigd, zal aan de klant gemeld worden dat de TOC bepaling niet wordt uitgevoerd. Alternatief kan in deze gevallen indicatief een gloeiverlies bepaling worden uitgevoerd.

Opmerking 2: indien cyaniden moeten bepaald worden, moet het staal afgeschermd worden van het licht.

Op figuur 1 wordt een overzicht gegeven van de monstervoorbehandelingsstappen om te komen tot de uiteindelijk analyseporties.

Voor een VOC-bepaling dienen de stalen aangeleverd te worden in afgesloten liners of steekbussen, of gesuspenseerd in methanol. Indien het standaard analysepakket (SAP) en de VOC op hetzelfde monster bepaald moeten worden, dient het staal in een afgesloten steekbus of liner genomen te worden. In het laboratorium wordt dan eerst de testportie voor de VOC-bepaling uit de steekbus/liner genomen. Op de resterende hoeveelheid kunnen de andere parameters worden bepaald.

3.2 UITGEGRAVEN BODEM VOOR GEBRUIK ALS BODEM

Voor analyses van uitgegraven bodem voor gebruik als bodem wordt het laboratoriummonster op dezelfde wijze voorbehandeld als bij bodemonderzoeken in het kader van OBO, BBO en BSP.

Een monsterhoeveelheid van minimaal 375 ml (glazen pot met inhoud van 375 ml volledig vullen!) dient aangeleverd te worden aan het laboratorium. Dezelfde analysemonsters/porties kunnen van toepassing zijn als voor OBO, BBO en BSP.

Opmerking: In geval van aanwezigheid van asbestverdacht materiaal, moet eerst de aanwezigheid van asbest worden nagegaan. Indien aanwezigheid wordt bevestigd, zal aan de klant gemeld worden dat de TOC bepaling niet wordt uitgevoerd. Alternatief kan in deze gevallen indicatief een gloeiverlies bepaling worden uitgevoerd.

Op figuur 1 wordt een overzicht gegeven van de monstervoorbehandelingsstappen om te komen tot de uiteindelijke analyseporties.

Voor een VOC-bepaling dienen de stalen aangeleverd te worden in afgesloten liners of steekbussen, of gesuspenderd in methanol.

3.3 UITGEGRAVEN BODEM VOOR BOUWKUNDIG BODEMGEBRUIK OF IN VORMVAST PRODUCT

Indien uitgegraven bodem dient beoordeeld te worden voor bouwkundig bodemgebruik of in vormvast product, moeten de totaalconcentraties bepaald worden op dezelfde bodemfractie als voor gebruik als bodem (i.e. bodemfractie < 4 mm). Een monsterhoeveelheid van minimaal 375 ml (glazen pot met inhoud van 375 ml volledig vullen!) dient aangeleverd te worden aan het laboratorium. Op figuur 1 wordt een overzicht gegeven van de monstervoorbehandelingsstappen om te komen tot de uiteindelijke analyseporties.

Opmerking: In geval van aanwezigheid van asbestverdacht materiaal, moet eerst de aanwezigheid van asbest worden nagegaan. Indien aanwezigheid wordt bevestigd, zal aan de klant gemeld worden dat de TOC bepaling niet wordt uitgevoerd. Alternatief kan in deze gevallen indicatief een gloeiverlies bepaling worden uitgevoerd.

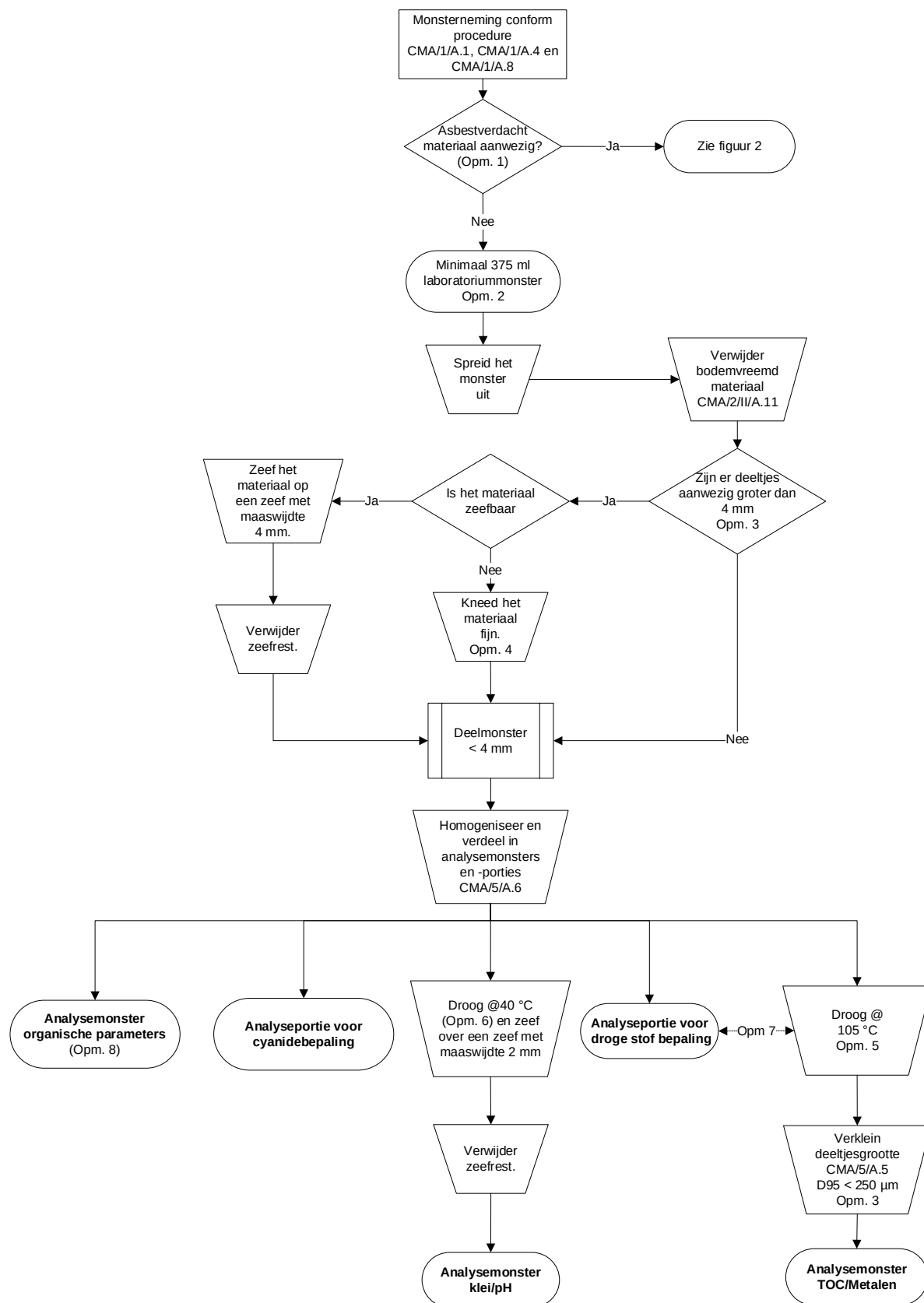
Voor een VOC-bepaling dienen de stalen aangeleverd te worden in afgesloten liners of steekbussen, of gesuspenderd in methanol.

Voor het uitvoeren van de schudtest van uitgegraven bodem voor bouwkundig bodemgebruik of in vormvast product dient een monster van minimaal 2 liter (e.g. plasticen recipiënt) aangeleverd te worden. De schudproef moet gebeuren op een afzonderlijk voorbehandeld monster, aangezien bij het bodemmonster voor de bepaling van de totaalconcentratie de zeefrest (> 4 mm) werd verwijderd ongeacht het massapercentage van deze rest.

Voor de analyse op uitloogbaarheid (schudtest cfr. CMA/2/II/A.19) dient het volledige monster dus inclusief afvalstoffen > 4 mm in bewerking genomen te worden. Als een schudtest vereist is en het monster is te nat om te zeven, dan mag het gedroogd worden, maar bij een temperatuur die lager of gelijk is dan 40 °C. Bij aanwezigheid van asbestverdachte materialen dienen de nodige voorzorgsmaatregelen in acht genomen te worden.

Na het zeven over een zeef met maaswijdte 4 mm, wordt de zeefrest uitgesorteerd en wordt de aard en de massa van de fracties beschreven in het analyserapport. Organische materialen (planten/wortels die van nature aanwezig zijn, takjes, twijgen) en/of asbestverdachte materialen worden eerst verwijderd uit het monster en behoren niet tot de testportie. Niet-breekbaar materiaal (bijv. metallische deeltjes zoals moeren, bouten, schroot) wordt verwijderd en het gewicht en de aard ervan wordt genoteerd op het analyserapport. Het verkleinen van de zeefrest is enkel nodig als de zeefrest een massa heeft die groter is dan 5% (t.o.v. het originele monster). De methode van verkleinen (bv. een kaakbreker) wordt eveneens gedocumenteerd en gerapporteerd. Malen is niet toegestaan.

Ten gevolge van het breken en zeven kan contaminatie van het materiaal optreden zodanig dat dit de uitloging van belangrijke componenten beïnvloedt, bijv. Co en W bij kaakbrekers uitgerust in wolframcarbide, of Cr, Ni, Mo en V uit roestvaststalen breek- of zeef toestellen.



Figuur 1: flowchart monstervoorbehandeling Bodem

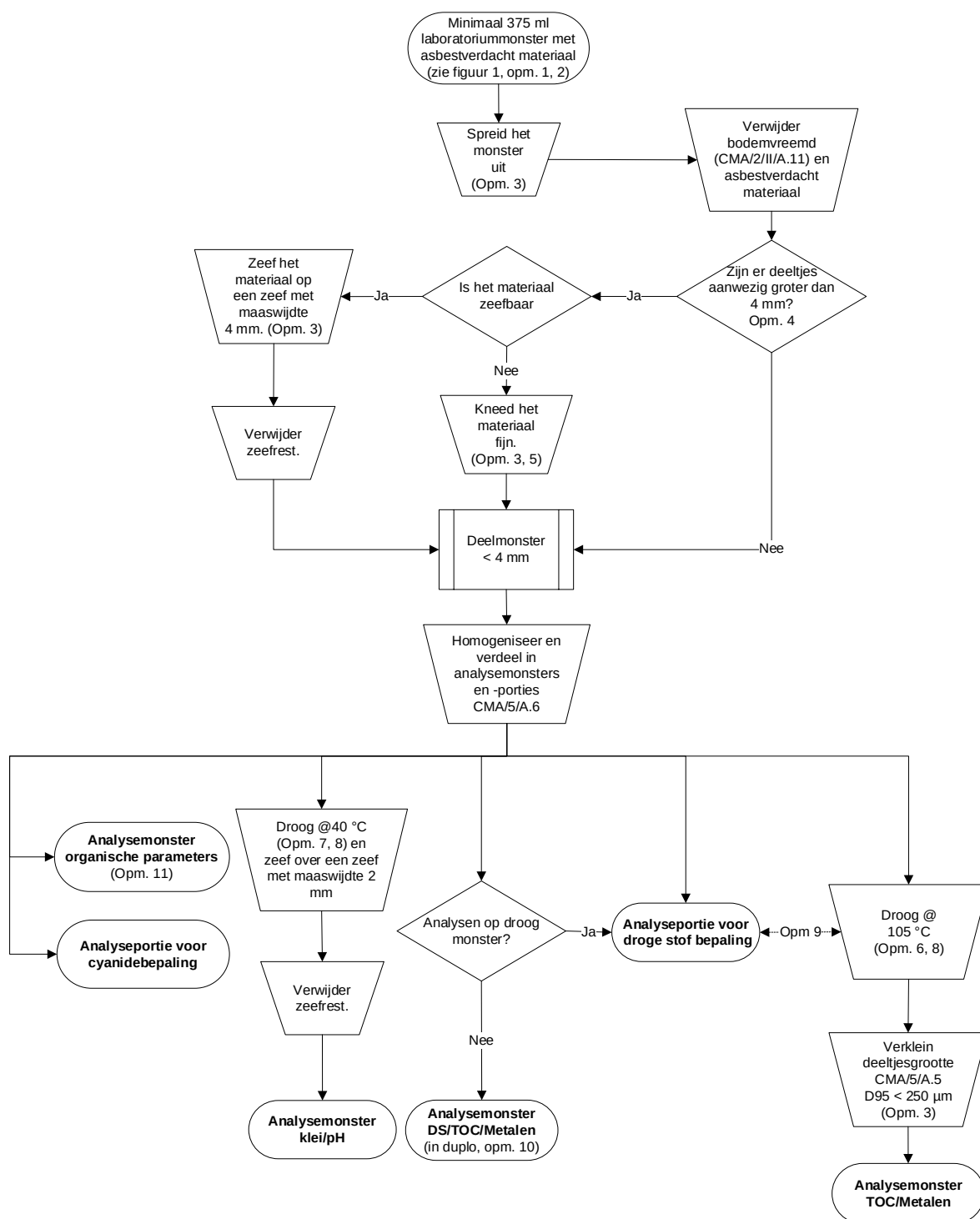
Opmerkingen bij figuur 1:

- Opmerking 1: aanwezigheid van asbeststicker of visueel detecteerbaar of voorkennis monster
- Opmerking 2: een pot met volume 375 ml moet volledig gevuld worden
- Opmerking 3: er wordt visueel vastgesteld hoe de deeltjesgrootte-verdeling is.
- Opmerking 4: specifiek voor kleimonsters, aanwezige deeltjes > 4 mm worden verwijderd
- Opmerking 5: andere vormen van drogen zoals beschreven in CMA zijn eveneens toegestaan (bijv. lyofilisatie)
- Opmerking 6: de pH bepaling kan eveneens uitgevoerd worden op een luchtgedroogd bodemmonster
- Opmerking 7: Indien het monster wordt gedroogd bij 105°C, kan dit analysemonster ook voor de droge stof bepaling gebruikt worden.
- Opmerking 8: voor de bepaling van PFAS dient het monster verkleind te worden in een kogelmolen, messenmolen of door middel van cryogeen vermalen; het monster dient vervolgens gezeefd te worden tot <0.5 mm (voor een staalinname van <2 g) of <1 mm (voor een staalinname van ~~2-5 g~~ 2-10 g).

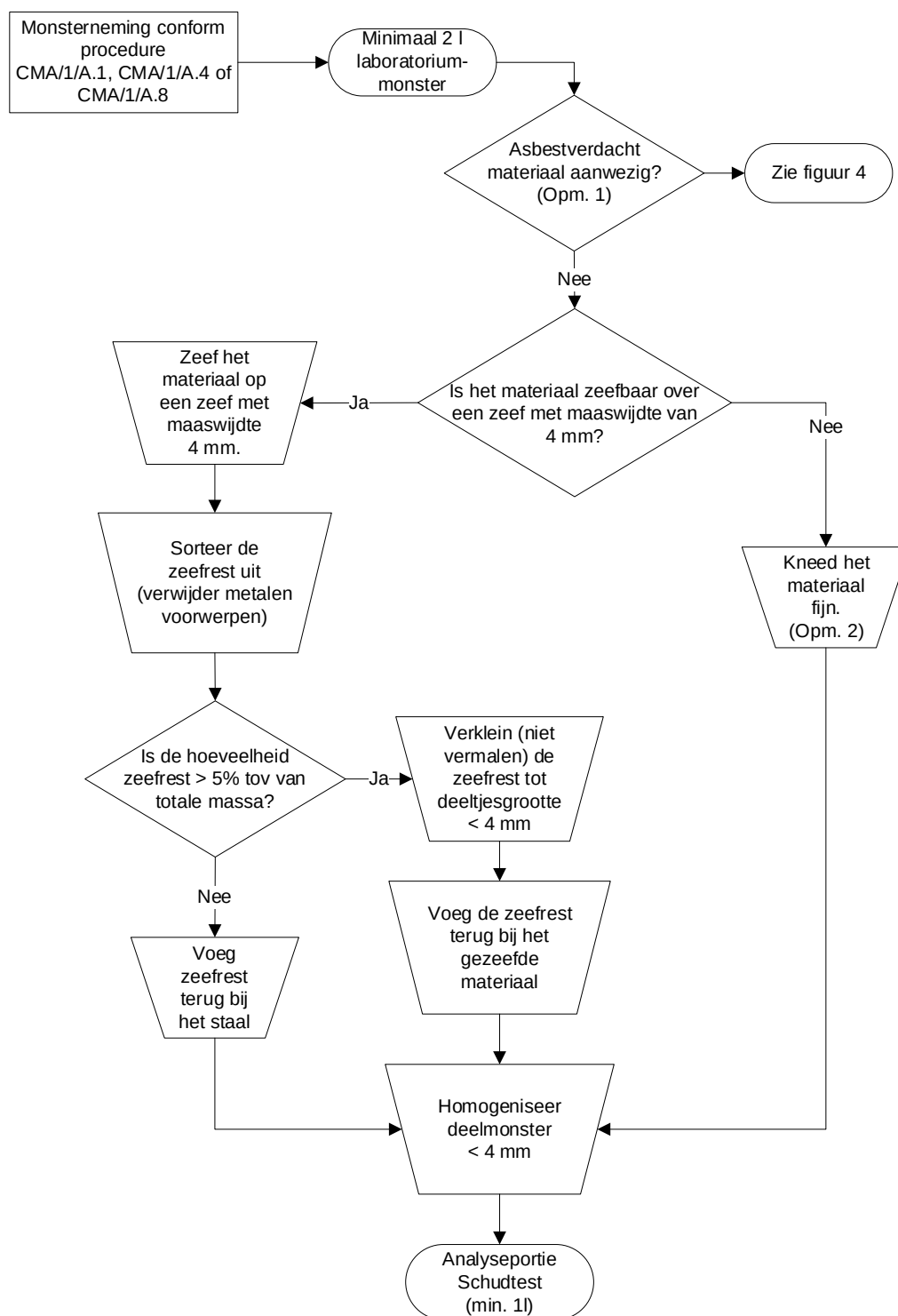
In figuur 2 wordt een overzicht gegeven van de monstervoorbehandelingsstappen om te komen tot de uiteindelijke analyseportie voor de schudtest.

Opmerkingen bij figuur 2:

- Opmerking 1: aanwezigheid van asbeststicker of visueel detecteerbaar
- Opmerking 2: een pot met volume 375 ml moet volledig gevuld worden
- Opmerking 3: De nodige voorzorgsmaatregelen dienen hiervoor in acht genomen te worden zoals afzuiging van de voorbereidingstoestellen (voorzien van geschikte filter en een afzuigsnelheid van ten minste 0.5 m/s), persoonlijke beschermingsmaatregelen,... Het monster mag niet voorgedroogd worden. Het bevochtigen van het monster via verneveling is een mogelijke optie om verspreiding van asbest te minimaliseren.
- Opmerking 4: er wordt visueel vastgesteld hoe de deeltjesgrootte-verdeling is.
- Opmerking 5: specifiek voor kleimonsters, aanwezige deeltjes > 4 mm worden verwijderd
- Opmerking 6: andere vormen van drogen zoals beschreven in CMA zijn eveneens toegestaan (bijv. lyofilisatie)
- Opmerking 7: de pH bepaling kan eveneens uitgevoerd worden op een luchtgedroogd bodemmonster
- Opmerking 8: Bij het drogen van het monster wordt de droogstoof voorzien van de nodige afzuiging met een geschikte filter en een afzuigsnelheid van ten minste 0.5 m/s.
- Opmerking 9: Indien het monster wordt gedroogd bij 105°C, kan dit analysemonster ook voor de droge stof bepaling gebruikt worden.
- Opmerking 10: duplo analyses vereist omdat het monster niet verkleind wordt tot <250 µm en bijgevolg minder homogeen is.
- Opmerking 11: voor de bepaling van PFAS dient het monster verkleind te worden in een kogelmolen, messenmolen of door middel van cryogeen vermalen; het monster dient vervolgens gezeefd te worden tot <0.5 mm (voor een staalinname van <2 g) of <1 mm (voor een staalinname van ~~2-5 g~~ 2-10 g).



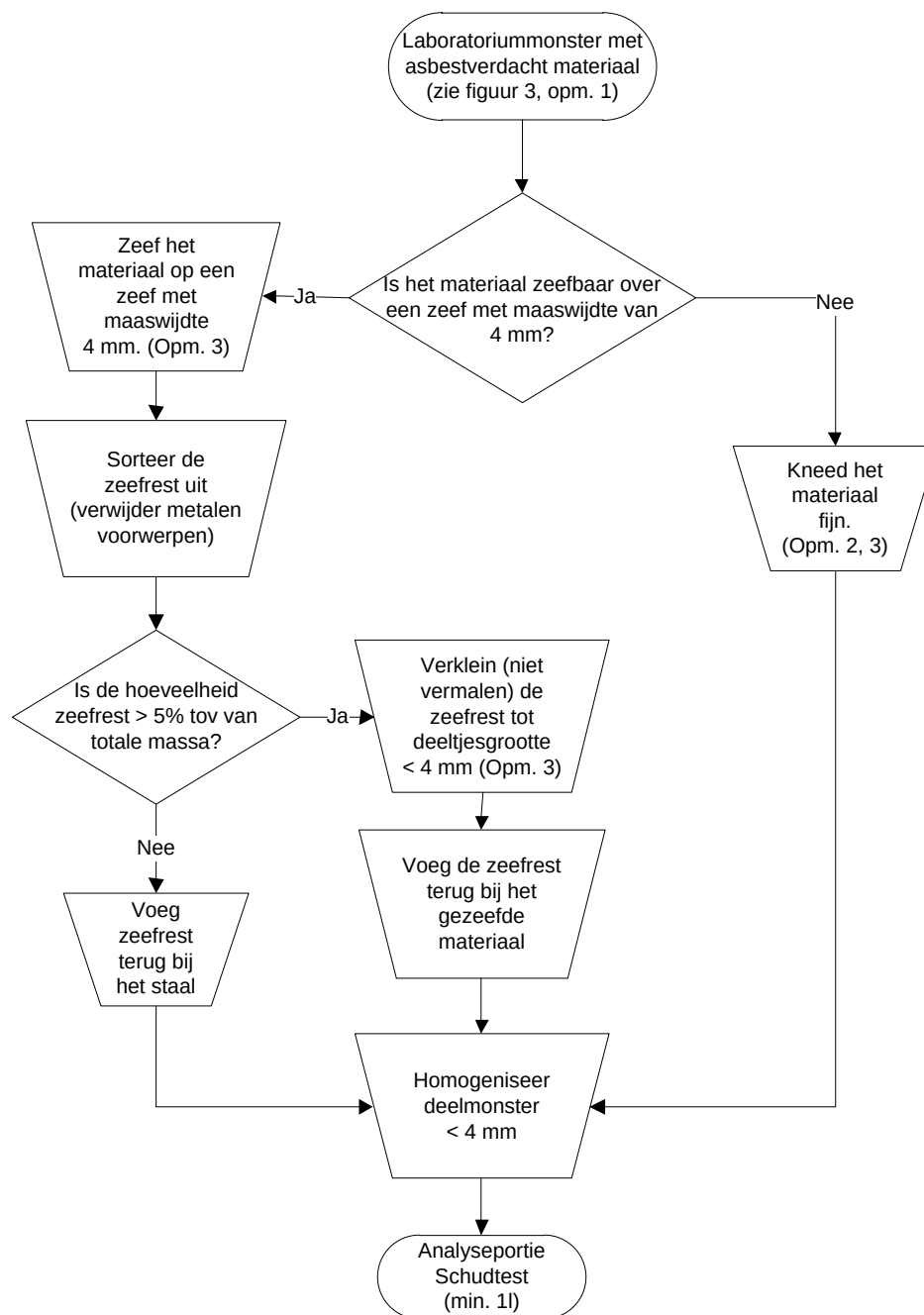
Figuur 2: flowchart monstervoorbehandeling Bodem met asbestverdacht materiaal



Figuur 3: flowchart monstervoorbehandeling Uitgegraven bodem voor bouwkundig bodemgebruik voor de uitvoering van de schudtest

Opmerkingen bij figuur 3:

- Opmerking 1: aanwezigheid van asbeststicker of visueel detecteerbaar of voorkennis monster
- Opmerking 2: specifiek voor kleimonsters, aanwezige deeltjes > 4 mm worden verwijderd



Figuur 4: flowchart monstervoorbehandeling Uitgegraven bodem met asbestverdacht materiaal voor bouwkundig bodemgebruik voor de uitvoering van de schudtest

Opmerkingen bij figuur 4:

- Opmerking 1: aanwezigheid van asbeststicker of visueel detecteerbaar
- Opmerking 2: specifiek voor kleimonsters, aanwezige deeltjes > 4 mm worden verwijderd
- Opmerking 3: De nodige voorzorgsmaatregelen dienen hiervoor in acht genomen te worden zoals afzuiging van de voorbereidingstoestellen (voorzien van geschikte filter en een afzuigsnelheid van ten minste 0.5 m/s), persoonlijke beschermingsmaatregelen,... Het monster mag niet voorgedroogd worden. Het bevochtigen van het monster via verneveling is een mogelijke optie om verspreiding van asbest te minimaliseren.

4 BEREIDEN ANALYSEMONSTER

De verschillende voorbereidingen van het analysemonster staan beschreven in figuur 1 t.e.m. 4. Voor een beschrijving van het uitvoeren van de analyses, wordt verwezen naar de CMA's rond anorganische (CMA/2/II/A.1-21) en organische analysemethodes (CMA/3/A-V).

Shredder

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt CMA/5/B.5 van december 2011.

Deze methode beschrijft de voorbehandeling van shreddermonsters waarvan de monsternamen conform CMA/1/A.15 werd uitgevoerd.

2 ALGEMENE OPMERKINGEN

De bereiding van analysemonsters uit het laboratoriummonster in het laboratorium is een opeenvolging van bewerkingen zodanig uitgevoerd dat de kleinste afgewogen hoeveelheden, voorgeschreven in de analysemethoden, representatief zijn voor het eindmonster.

De algemene situering, de definities, overzichtsschema en de referenties worden in procedure CMA/5/A.1 toegelicht. De verschillende monstervoorbehandelingen worden in afzonderlijke procedures toegelicht namelijk homogeniseren (CMA/5/A.2), fasescheiding (CMA/5/A.3), drogen (CMA/5/A.4), verkleinen deeltjesgrootte (CMA/5/A.5) en verkleinen van de monstergrootte en deelmonsternamen (CMA/5/A.6). De procedure CMA/5/A.7 beschrijft de apparaten en technieken die men kan gebruiken voor de opeenvolgende handelingen. In CMA/5/A.8 worden op basis van gedetailleerde schema's enkele praktijkvoorbeelden uitgewerkt en CMA/5/A.9 beschrijft de minimale monstergrootte voor heterogene afvalstoffen.

Tijdens de verschillende analysestappen dient men aandacht te besteden aan het risico op contaminatie, vooral bij de bepaling van zware metalen. Ter beperking van het algemeen contaminatierisico dient te worden gewerkt in een stofvrije atmosfeer met uiterst propere apparatuur en zorgvuldig gewassen glaswerk.

Vanwege de mogelijke diversiteit van shredder materiaal is het noodzakelijk om elke uitgevoerde voorbehandeling nauwkeurig te beschrijven in het analyserapport. Zeker wanneer er afgeweken wordt van de standaardprocedure (zie figuur 1).

3 HOMOGEEN MAKEN VAN HET LABORATORIUMMONSTER

Voordrogen van het laboratoriummonster is toegelaten bij een maximum temperatuur van 40 °C. Het vochtgehalte moet wel in rekening gebracht worden. Bij de start van de monstervoorbehandeling dient men het monster visueel te inspecteren. Als er hard materiaal aanwezig is zoals: metaal, stenen, e.d..., moet er worden uitgesorteerd. Na uitsortering worden de verschillende fracties beschreven in het rapport qua aard en massa. Als er op een uitgesorteerde fractie, olieresten worden vastgesteld, moet een deelmonster voorbehandeld worden met een geschikte extractievloeistof voor organische analyses.

4 BEREIDEN VAN HET ANALYSEMONSTER

In figuur 1 wordt in een flowchart weergegeven welke voorbehandelingen uitgevoerd moeten worden om te komen tot representatieve analysemonsters en –porties voor volgende analysepakketten (cfr. CMA/6/A):

- Pakket A.4 verbranden
- Pakket A.5 storten

In deze pakketten zitten volgende relevante analyses:

- Schudtest en kolomtest;
- Gloeiverlies en droogrest;
- TOC/ Calorische waarde/ Cl, F, S en metalen;
- PAC's/ PCB's/ EOX/ minerale olie.

Voor een beschrijving van het uitvoeren van de analyses, wordt verwezen naar de CMA's voor anorganische (CMA/2/II/A.1-21) en organische analysemethodes (CMA/3/A-V)

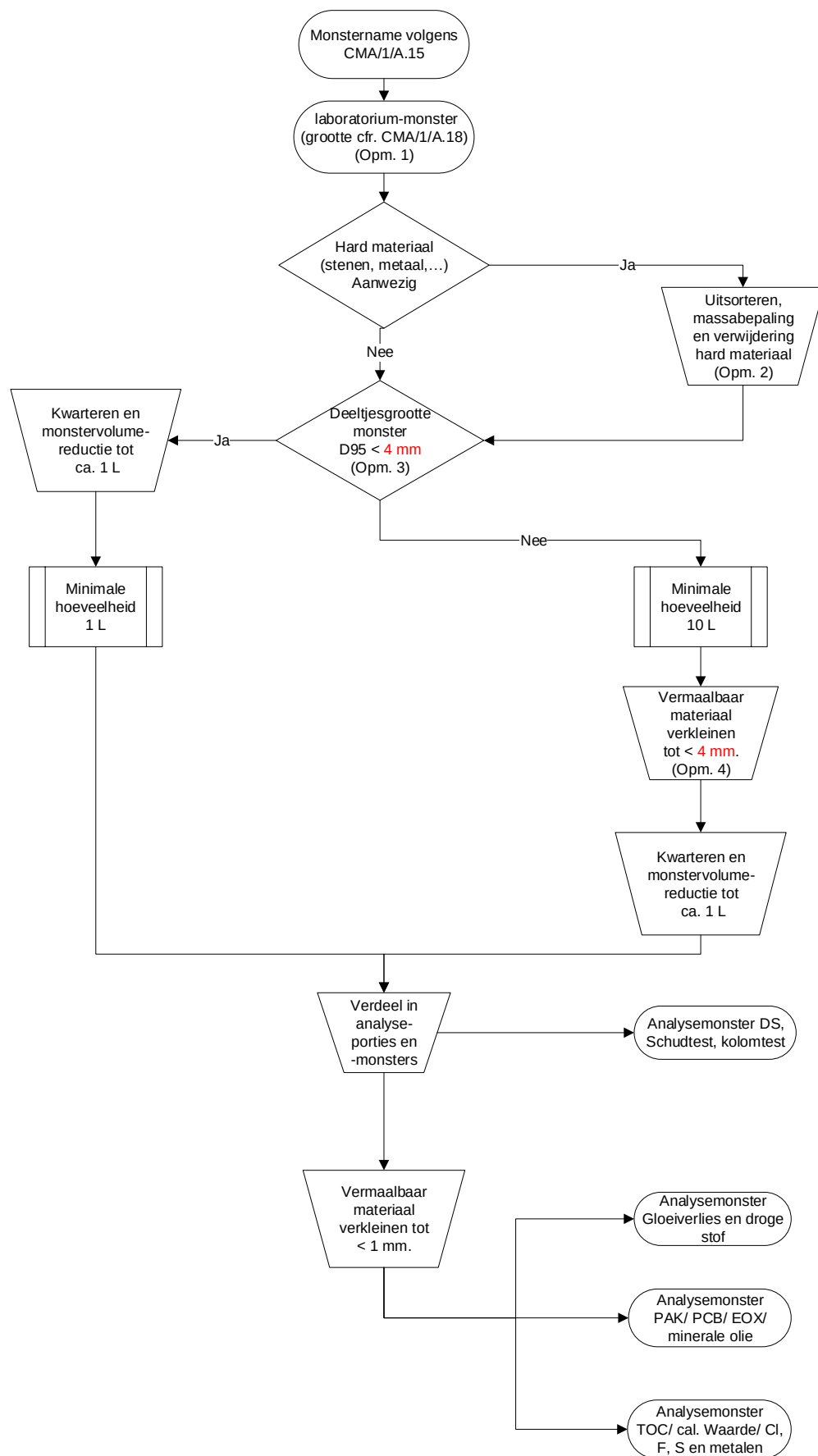
Opmerkingen bij figuur 1:

Opmerking 1: voordrogen bij max 40 °C is toegestaan. Vochtgehalte in rekening brengen. Indien er op basis van geur en/of zicht olieverontreiniging vastgesteld wordt, moet men een deelstaal van 200 ml nemen en dient dit staal behandeld te worden met een geschikt extractiemiddel. Het extract wordt als monster bewaard.

Opmerking 2: de aard en de massa van de uitgesorteerde fracties moeten steeds gerapporteerd worden.

Opmerking 3: inschatting gebeurt door visuele beoordeling.

Opmerking 4: controle na zeven



Figuur 1 Flowchart monstervoorbehandeling voor shredder

5 VERSCEIDENHEID SHREDDER

Volgende foto's illustreren de fysieke verschillen tussen shreddermonsters van verschillende oorsprong.

- Fijn fluf



- Grof



- Grof



De foto's tonen aan dat bij sommige monsters het voorsorteren en het verwijderen van inert niet-verkleinbaar materiaal veel tijd in beslag kan nemen, terwijl andere monsters vrij homogeen afgeleverd worden. Een goede beschrijving van de verschillende fracties qua aard en massa is zeer belangrijk.

Granulaten/as en slakken

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure van **mei 2020**. Deze methode beschrijft de voorbehandeling van granulaten / as en slakken waarvan de monsternamen conform CMA/1/A.15 en CMA/1/A.18 werd uitgevoerd.

2 ALGEMENE OPMERKINGEN

Indien er een bepaling van **VOCs en oplosmiddelen (aspecifiek)** dient te gebeuren, wordt hiervoor een afzonderlijk laboratoriummonster voorzien.

Indien **de diffusieproef en de maximale beschikbaarheidsproef** uitgevoerd moet worden in het kader van karakterisering als secundaire grondstof in vormgegeven toepassingen, wordt hiervoor een afzonderlijk laboratoriummonster voorzien. De monstervoorbehandelingsstappen zoals beschreven in CMA/2/II/A.9.2 en CMA/2/II/A.9.3 worden toegepast.

De bereiding van analysemonsters uit het laboratoriummonster in het laboratorium is een opeenvolging van bewerkingen zodanig uitgevoerd dat de kleinste afgewogen hoeveelheden, voorgeschreven in de analysemethoden, representatief zijn voor het eindmonster.

De algemene situering, de definities, overzichtsschema en de referenties worden in procedure CMA/5/A.1 toegelicht. De verschillende monstervoorbehandelingen worden in afzonderlijke procedures toegelicht namelijk homogeniseren (CMA/5/A.2), drogen (CMA/5/A.4), verkleinen deeltjesgrootte (CMA/5/A.5) en verkleinen van de monstergrootte en deelmonsternamen (CMA/5/A.6). De procedure CMA/5/A.7 beschrijft de apparaten en technieken die men kan gebruiken voor de opeenvolgende handelingen. In CMA/5/A.8 worden op basis van gedetailleerde schema's enkele praktijkvoorbeelden uitgewerkt en CMA/5/A.9 beschrijft de minimale monstergrootte voor heterogene afvalstoffen.

Tijdens de verschillende analysestappen dient men aandacht te besteden aan het risico op contaminatie, vooral bij de bepaling van zware metalen. Ter beperking van het algemeen contaminatierisico dient te worden gewerkt in een stofvrije atmosfeer met uiterst propere apparatuur en zorgvuldig gewassen glaswerk.

Deze stromen kunnen asbestverdachte materialen bevatten. Bovendien moeten gerecycleerde granulaten van beton en/of metselwerk en/of mengpuin steeds als asbestverdacht materiaal behandeld worden. Hiervoor dienen de nodige voorzorgsmaatregelen in acht genomen te worden zoals afzuiging van de voorbereidingstoestellen (voorzien van geschikte filter en een afzuigsnelheid van ten minste 0.5 m/s), persoonlijke beschermingsmaatregelen,...

Vanwege de mogelijke diversiteit van de monsters is het noodzakelijk om elke uitgevoerde voorbehandeling nauwkeurig te beschrijven in het analyserapport. Zeker wanneer er afgeweken wordt van de standaardprocedure (zie Figuur 1 en Figuur 2).

3 HOMOGEEN MAKEN VAN HET LABORATORIUMMONSTER

Indien het monster geen asbestverdacht materiaal bevat (afwezigheid van asbeststicker of visueel detecteerbaar of voorkennis monster) **en indien de parameter cyanide niet moet bepaald worden**, is voordrogen van het laboratoriummonster toegelaten bij een maximum temperatuur van 40 °C. Het vochtgehalte moet wel in rekening gebracht worden. Bij de start van de monstervoorbehandeling dient men het monster visueel te inspecteren. Als er materiaal aanwezig is dat niet breekbaar is met de kaakbreker zoals: metaal, hout, organische materialen, e.d..., moet er worden uitgesorteerd. Na uitsortering worden de verschillende fracties beschreven in het rapport qua aard en massa. Als er op een uitgesorteerde fractie, olieresten worden vastgesteld, moet een deelmonster voorbehandeld worden met een geschikte extractievloeistof voor organische analyses.

4 BEREIDEN VAN HET ANALYSEMONSTER

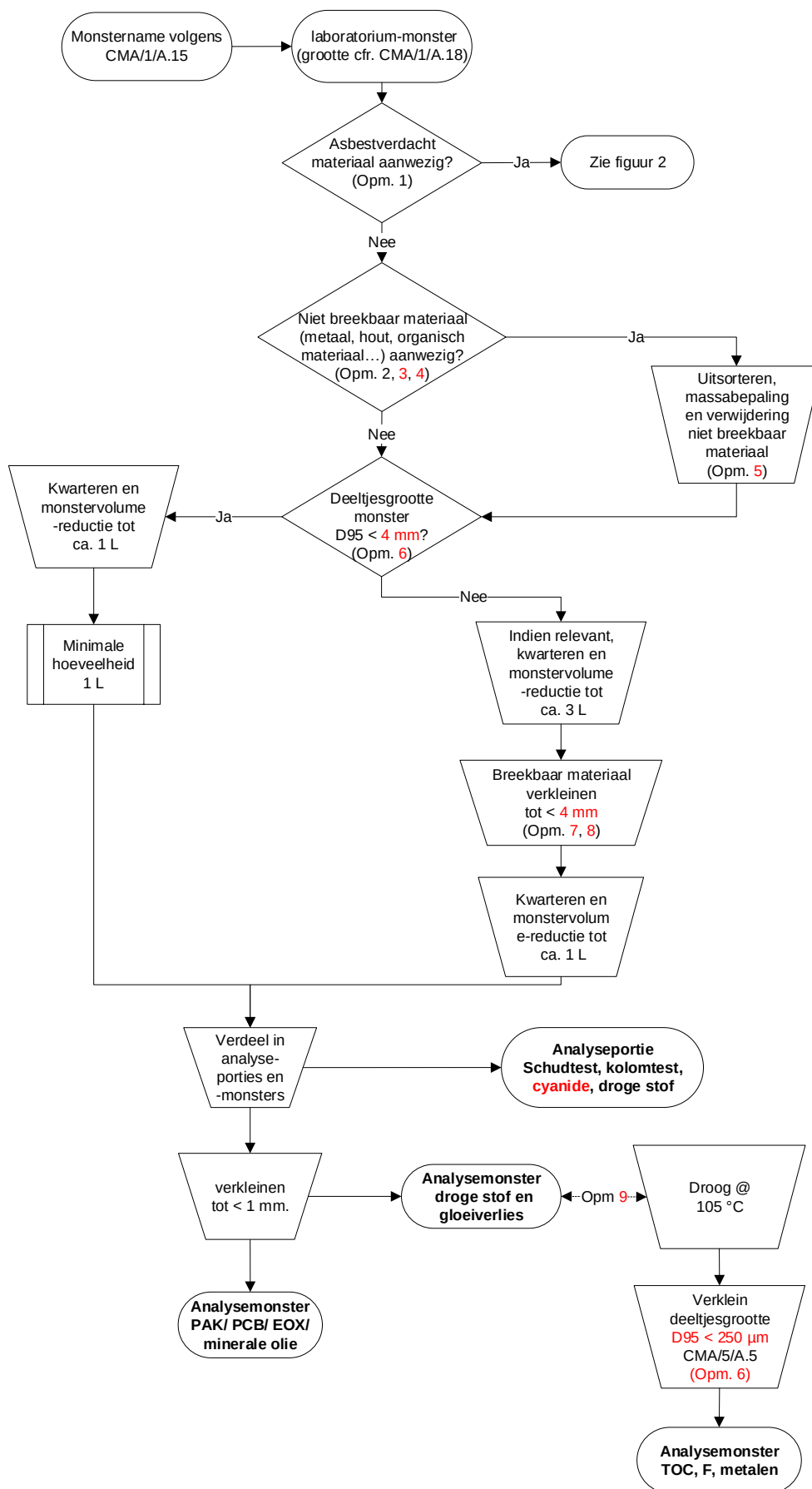
In Figuur 1 wordt in een flowchart weergegeven welke voorbehandelingen uitgevoerd moeten worden om te komen tot representatieve analysemonsters en –porties voor volgende analysepakketten (cfr. CMA/6/A) met als relevante parameters:

- Pakket A.5 storten
 - Droge stof en gloeiverlies
 - Minerale olie, EOX, oplosmiddelen (aspecifiek), PCB
 - TOC
 - Enkelvoudige schudtest en kolomproef
 - Metalen
 - Fluoride
- Pakket A.3 gebruik als bouwstof
 - Droge stof
 - TOC, metalen
 - **Cyanide**
 - Kolomproef, max. beschikbaarheid, diffusieproef
 - Alkanen, minerale olie, PAK, MAK, PCB
- Pakket A.5 verbranden
 - Droge stof en gloeiverlies
 - TOC

Opmerking: Voor de parameters oplosmiddelen (aspecifiek), alkanen, MAK, max. beschikbaarheid en diffusieproef worden afzonderlijke laboratoriummonsters voorzien (zie § 2).

Bij aanwezigheid van asbestverdachte materialen worden in Figuur 2 de verschillende voorbehandelingsstappen beschreven.

Voor een beschrijving van het uitvoeren van de analyses, wordt verwezen naar de betreffende CMA methoden.



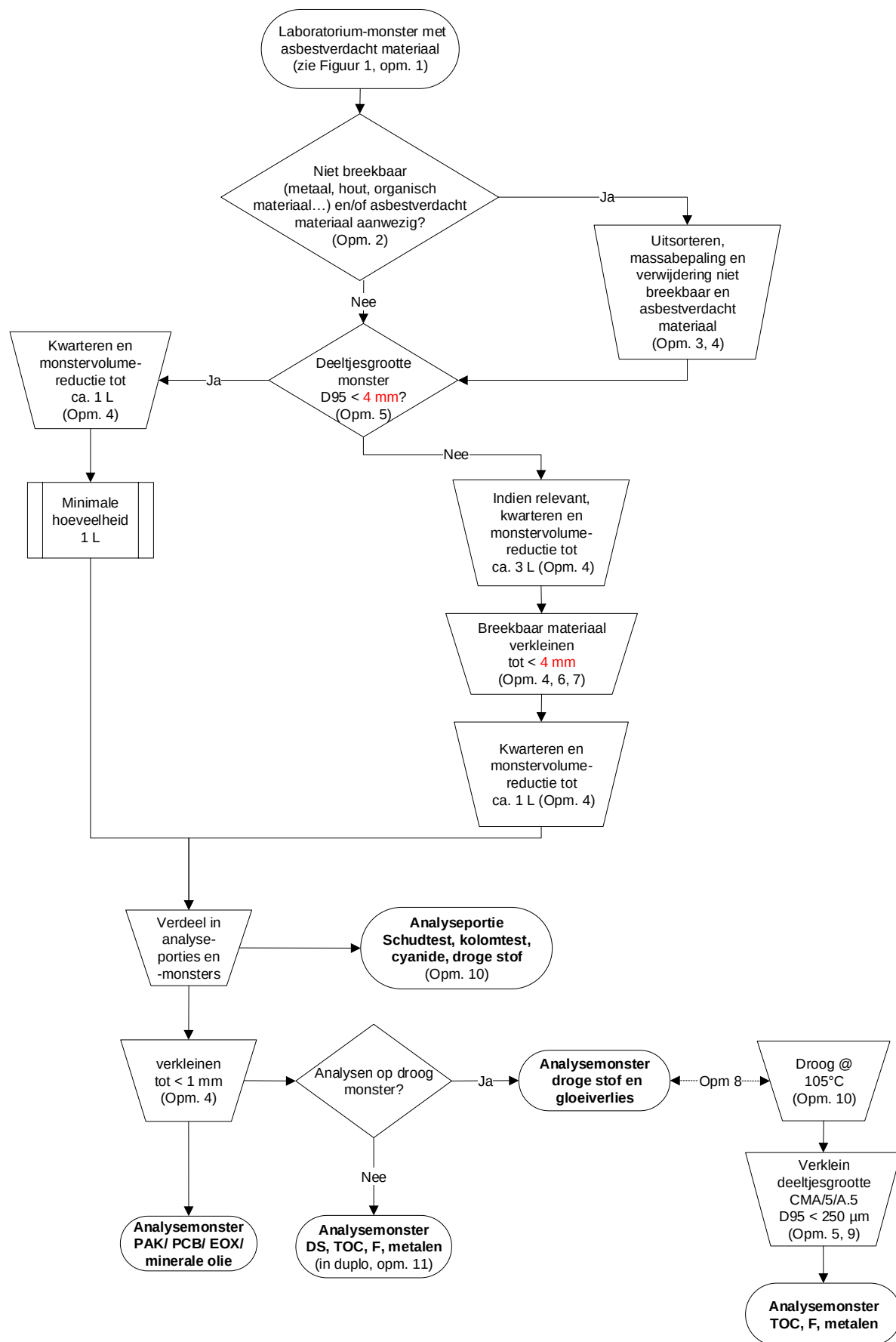
Figuur 1 Flowchart monstervoorbehandeling voor granulaten / as en slakken

Opmerkingen bij figuur 1:

- Opmerking 1: aanwezigheid van asbeststicker of visueel detecteerbaar of voorkennis monster.
- Opmerking 2: voordrogen bij max 40 °C is toegestaan, **indien geen cyanide bepaling moet uitgevoerd worden**. Vochtgehalte in rekening brengen. Indien er op basis van geur en/of zicht olieverontreiniging vastgesteld wordt, moet men een deelstaal van 200 ml nemen en dient dit staal behandeld te worden met een geschikt extractiemiddel. Het extract wordt als monster bewaard.
- **Opmerking 3: Indien cyanide moeten bepaald worden en voordrogen bij max. 40°C noodzakelijk is voor verdere verkleining van het monster, moet dit op het verslag vermeld worden.**
- Opmerking 4: Hieronder wordt verstaan: materiaal dat niet breekbaar is met de kaakbreker.
- Opmerking 5: de aard en de massa van de uitgesorteerde fracties moeten steeds gerapporteerd worden.
- Opmerking 6: inschatting gebeurt door visuele beoordeling.
- Opmerking 7: Voor de uitvoering van de schudtest en de kolomtest kan de korrelgrootte het resultaat beïnvloeden. Het materiaal mag enkel verkleind worden met een kaakbreker en mag in geen geval te fijn gebroken worden.
- Opmerking 8: controle na zeven. Voor de uitvoering van deze methode moet ten minste 95% (massa) van het analysemonster een deeltjesgrootte hebben kleiner dan 4 mm. Hiertoe wordt het materiaal (laboratoriummonster) gezeefd en wordt de zeefrest gewogen. Indien de zeefrest minder dan 5% (massa) bedraagt, wordt de zeefrest terug bij de zeefdoorval gevoegd en gehomogeniseerd. Indien het grovere materiaal (zeefrest) meer dan 5% (massa) bedraagt, wordt de volledige grovere fractie verkleind.
- Opmerking 9: Indien het monster wordt gedroogd bij 105°C, kan dit analysemonster ook voor de droge stof bepaling gebruikt worden.

Opmerkingen bij figuur 2:

- Opmerking 1: Indien er op basis van geur en/of zicht olieverontreiniging vastgesteld wordt, moet men een deelstaal van 200 ml nemen en dient dit staal behandeld te worden met een geschikt extractiemiddel. Het extract wordt als monster bewaard.
- Opmerking 2: Hieronder wordt verstaan: materiaal dat niet breekbaar is met de kaakbreker.
- Opmerking 3: De aard en de massa van de uitgesorteerde fracties moeten steeds gerapporteerd worden.
- Opmerking 4: De nodige voorzorgsmaatregelen dienen hiervoor in acht genomen te worden zoals afzuiging van de voorbereidingstoestellen (voorzien van geschikte filter en een afzuigsnelheid van ten minste 0.5 m/s), persoonlijke beschermingsmaatregelen,... Het monster mag niet voorgedroogd worden. Het bevochtigen van het monster via verneveling is een mogelijke optie om verspreiding van asbest te minimaliseren.
- Opmerking 5: inschatting gebeurt door visuele beoordeling.
- Opmerking 6: Voor de uitvoering van de schudtest en de kolomtest kan de korrelgrootte het resultaat beïnvloeden. Het materiaal mag enkel verkleind worden met een kaakbreker en mag in geen geval te fijn gebroken worden.
- Opmerking 7: controle na zeven. Voor de uitvoering van deze methode moet ten minste 95% (massa) van het analysemonster een deeltjesgrootte hebben kleiner dan 4 mm. Hiertoe wordt het materiaal (laboratoriummonster) gezeefd en wordt de zeefrest gewogen. Indien de zeefrest minder dan 5% (massa) bedraagt, wordt de zeefrest terug bij de zeefdoorval gevoegd en gehomogeniseerd. Indien het grovere materiaal (zeefrest) meer dan 5% (massa) bedraagt, wordt de volledige grovere fractie verkleind.
- Opmerking 8: Indien het monster wordt gedroogd bij 105°C, kan dit analysemonster ook voor de droge stof bepaling gebruikt worden.
- Opmerking 9: gebruik enkel gesloten maalsystemen en steeds openen met behulp van afzuiging (voorzien van geschikte filter en een afzuigsnelheid van ten minste 0.5 m/s), persoonlijke beschermingsmaatregelen,...
- Opmerking 10: Bij het drogen van het monster wordt de droogstoof voorzien van de nodige afzuiging met een geschikte filter en een afzuigsnelheid van ten minste 0.5 m/s.
- Opmerking 11: duplo analyses vereist omdat het monster niet verkleind wordt tot <250 µm en bijgevolg minder homogeen is.



Figuur 2 Flowchart monstervoorbehandeling voor granulaten / as en slakken met asbestverdacht materiaal

5 VOORBEELDEN



Figuur 3 Links: Betonpuin (0-20 mm); Rechts: zeefrest betonpuin groter dan 4 mm



Figuur 4 Links: Gemalen betonpuin < 4 mm; Rechts: gemalen betonpuin < 1 mm

Olie en vetten

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure van november 2010. Deze methode beschrijft de voorbehandeling van oliemonsters en vetten waarvan de monstername conform CMA/1/A.14, CMA/1/A.16, CMA/1/A.17 en CMA/1/A.18 werd uitgevoerd.

2 ALGEMENE OPMERKINGEN

De bereiding van analysemonsters uit het laboratoriummonster in het laboratorium is een opeenvolging van bewerkingen zodanig uitgevoerd dat de kleinste afgewogen hoeveelheden, voorgeschreven in de analysemethoden, representatief zijn voor het eindmonster.

De algemene situering, de definities, overzichtsschema en de referenties worden in procedure CMA/5/A.1 toegelicht. De verschillende monstervoorbehandelingen worden in afzonderlijke procedures toegelicht namelijk homogeniseren (CMA/5/A.2), drogen (CMA/5/A.4), verkleinen deeltjesgrootte (CMA/5/A.5) en verkleinen van de monstergrootte en deelmonstername (CMA/5/A.6). De procedure CMA/5/A.7 beschrijft de apparaten en technieken die men kan gebruiken voor de opeenvolgende handelingen. In CMA/5/A.8 worden op basis van gedetailleerde schema's enkele praktijkvoorbeelden uitgewerkt en CMA/5/A.9 beschrijft de minimale monstergrootte voor heterogene afvalstoffen.

Tijdens de verschillende analysestappen dient men aandacht te besteden aan het risico op contaminatie, vooral bij de bepaling van zware metalen. Ter beperking van het algemeen contaminatierisico dient te worden gewerkt in een stofvrije atmosfeer met uiterst propere apparatuur en zorgvuldig gewassen glaswerk.

Indien wordt afgeweken van de standaardprocedure (zie Figuur 1) is het noodzakelijk om elke uitgevoerde voorbehandeling nauwkeurig te beschrijven in het analyserapport

3 HOMOGEEN MAKEN VAN HET LABORATORIUMMONSTER

Indien het oliemengsel een waterlaag bevat dan worden waterlaag en olielaag vooraf gescheiden door centrifugatie of met behulp van een scheitrechter. Vermeld in het analyseverslag de aanwezigheid van een waterlaag. De analyse wordt uitgevoerd op de olielaag. Druk het eindresultaat uit in mg/kg olielaag.

Het nemen van een deelmonster dient uitgevoerd te worden na grondig mengen van het laboratoriummonster. Het homogeniseren kan uitgevoerd worden door manueel schudden of door mechanisch mixen. Na homogenisatie dient onmiddellijk een deelmonster voor analyse genomen te worden.

Vetten en oliemonsters met een hoge viscositeit zijn in sommige gevallen moeilijk mengbaar. Deze monsters kunnen opgewarmd worden bij 40 °C eventueel in een ultrasoonbad. Indien de parameter oplosmiddelen specifiek bepaald dient te worden, mag het monster niet opgewarmd

worden of dient voorafgaandelijk een deelmonster genomen te worden voor de bepaling van deze parameter.

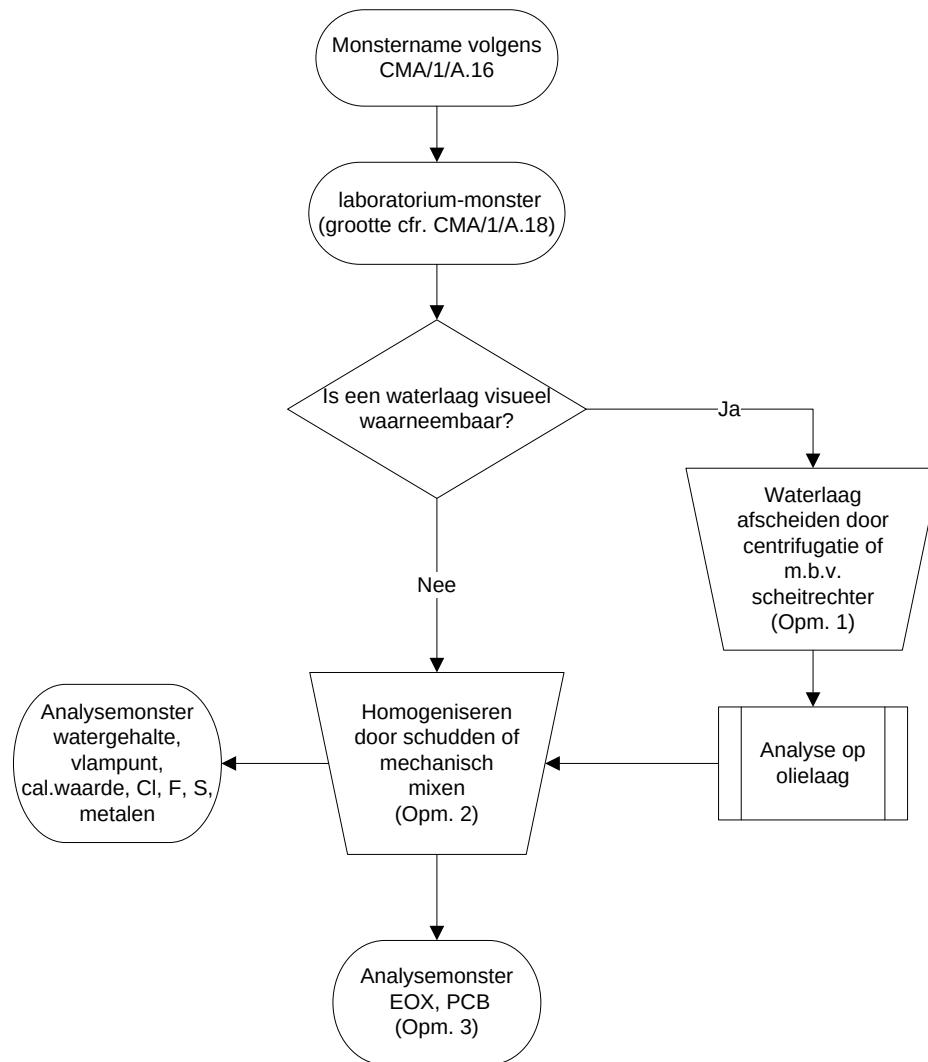
4 BEREIDEN VAN HET ANALYSEMONSTER

In Figuur 1 wordt in een flowchart weergegeven welke voorbehandelingen uitgevoerd moeten worden om te komen tot representatieve analysemonsters en –porties voor volgend analysepakketten (cfr. CMA/6/A) met als relevante parameters:

- Pakket A.4: verbranden
 - EOX
 - Watergehalte
 - Vlampunt
 - Calorische waarde,
 - Chloriden, fluoriden, zwavel
 - Metalen
 - PCB

De bepaling van PCBs in olie is beschreven in CMA/3/A, van oplosmiddelen specifiek in CMA/3/Q en van EOX in CMA/3/P.

In CMA/2/III/A t.e.m. CMA/2/III/F zijn de analysemethoden voor de anorganische parameters beschreven.



Figuur 1 Flowchart monstervoorbehandeling voor olie/vetten

Opmerkingen bij figuur 1:

- Opmerking1: Vermeld in het analyseverslag de aanwezigheid van een waterlaag.
- Opmerking 2: Vetten en oliemonsters met een hoge viscositeit zijn in sommige gevallen moeilijk mengbaar. Deze monsters kunnen opgewarmd worden bij 40 °C eventueel in een ultrasoonbad. Indien de parameter oplosmiddelen aspecifiek bepaald dient te worden, mag het monster niet opgewarmd worden of dient voorafgaandelijk een deelmonster genomen te worden voor de bepaling van deze parameter.
- Opmerking 3: Voor de bepaling van PCBs kan geëmulsiëerd water geadsorbeerd worden door schudden met Na_2SO_4 .

Luier- en incontinentiematerialen

INHOUD

1	Doel en toepassing	3
2	Algemene opmerkingen	3
3	Indeling van de diverse matrices	3
4	Homogeen maken van het laboratoriummonster	4
4.1	<i>Cellulose/SAP</i>	4
4.2	<i>Plastiek materiaal</i>	4
4.3	<i>Slurry of organisch materiaal</i>	4
5	indikken van het laboratoriummonster	4
6	Voorbeelden	4
6.1	<i>Cellulose/SAP</i>	4
6.2	<i>Plastiek materiaal</i>	5
6.3	<i>Slurry of organisch materiaal</i>	5
7	Referenties	5

1 DOEL EN TOEPASSING

Deze procedure is nieuw.

Deze methode beschrijft de voorbehandeling van luier- en incontinentie materialen. Deze procedure is van toepassing voor de bepaling van parameters beschreven onder paragraaf 4, waarvan de monsternamen conform CMA/1/A.14, CMA/1/A.15 of CMA/1/A.16 werd uitgevoerd.

2 ALGEMENE OPMERKINGEN

De bereiding van de analysemonsters uit het laboratoriummonster is een opeenvolging van bewerkingen zodanig uitgevoerd dat de kleinste afgewogen hoeveelheden, voorgeschreven in de analysemethoden, representatief zijn voor het laboratoriummonster.

De algemene situering, de definities, overzichtsschema en de referenties worden in procedure CMA/5/A.1 toegelicht. De verschillende monstervoorbehandelingen worden in afzonderlijke procedures toegelicht namelijk homogeniseren (CMA/5/A.2), drogen (CMA/5/A.4), verkleinen deeltjesgrootte (CMA/5/A.5) en verkleinen van de monstergrootte en deelmonsternamen (CMA/5/A.6). De procedure CMA/5/A.7 beschrijft de apparaten en technieken die men kan gebruiken voor de opeenvolgende handelingen.

Na ontvangst van het monster in het laboratorium, is het aanbevolen zo spoedig mogelijk met de analyses te beginnen. Indien niet onmiddellijk met de uitvoering kan gestart worden, dient het monster in een luchtdicht recipiënt in een koelkamer bij 1 tot 5°C bewaard te worden.

Tijdens de verschillende analysestappen dient men aandacht te besteden aan het risico op contaminatie. Ter beperking van het algemeen contaminatierisico dient te worden gewerkt in een stofvrije atmosfeer met uiterst propere apparatuur en zorgvuldig gewassen glaswerk.

3 INDELING VAN DE DIVERSE MATRICES

Luier- en incontinentiemateriaal is samengesteld uit verschillende materialen die een verschillende voorbehandeling vereisen.

Volgende matrices kunnen worden onderscheiden:

- Cellulose/SAP (super absorbent polymer)
- Plastiek materiaal
- Slurry of organisch materiaal

Relevante analyses zijn beschreven in CMA/3/M (als ontwerpmethode beschikbaar).

Een droge stofbepaling volgens CMA/2/II/A.1 wordt uitgevoerd voor de rapportering van de analyseresultaten op droge stof.

4 HOMOGEEEN MAKEN VAN HET LABORATORIUMMONSTER

4.1 CELLULOSE/SAP

De cellulose/sap fractie (± 20 g) wordt mechanisch gehomogeniseerd en verfijnd tot een deeltjesgrootte < 0.5 mm met bijv. ultracentrifugaalmolen.

4.2 PLASTIEK MATERIAAL

Het plastic materiaal (± 20 g) wordt mechanisch gehomogeniseerd en verfijnd tot een deeltjesgrootte < 0.5 mm met bijv. ultracentrifugaalmolen.

4.3 SLURRY OF ORGANISCH MATERIAAL

De waterige pasteuze monsters (± 250 ml) worden gehomogeniseerd met een robuuste staafmixer met een regelbare rotatiesnelheid. Zorg hierbij dat een eventueel bezinksel op de bodem losgemaakt wordt en mee opgemengd wordt.

5 INDIKKEN VAN HET LABORATORIUMMONSTER

Voor de bepaling van de medicijnresten (bijv. slurry of organisch materiaal) dient het analysemonster minimum 75% droge stof te bevatten. Indien het droge stof gehalte in het staal $< 75\%$ bedraagt, wordt het monster (na mixen) of een representatief deelmonster ervan ingedikt tot een droge stof gehalte bekomen wordt van minstens 75% en hoogstens 95%. Het indikken dient te gebeuren door droging bij maximum 40°C .

Voor de bepaling wordt van het gehomogeniseerde monster een analyseportie genomen. De analysemethode voor de bepaling van medicijnresten is beschreven in CMA/3/M.

6 VOORBEELDEN

6.1 CELLULOSE/SAP



6.2 PLASTIEK MATERIAAL



6.3 SLURRY OF ORGANISCH MATERIAAL



7 REFERENTIES

- Samara Fernandes de Souza, Guido Vanermen, EoW criteria voor luiermaterialen: Oppuntstelling en validatie van een bepalingsmethode voor medicijnresten en hormonen in luiermaterialen en bodemverbeterend middel, VITO rapport 2021/SCT/R/2511.

Prestatiekenmerken

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	5
2	TERMEN EN DEFINITIES	6
2.1	<i>Juistheid (Eng: Trueness)</i>	6
2.2	<i>Precisie (Eng.: Precision)</i>	7
2.3	<i>Herhaalbaarheid (Eng: Repeatability)</i>	7
2.4	<i>Reproduceerbaarheid (Eng.: Reproducibility)</i>	7
2.5	<i>Meetonzekerheid (Eng: Expanded uncertainty)</i>	8
2.6	<i>Selectiviteit en specificiteit (Eng: Selectivity, Specificity)</i>	8
2.7	<i>Aantoonbaarheidsgrens (Eng: Limit of detection)</i>	8
2.8	<i>Bepalingsgrens (Eng: Limit of quantitation)</i>	9
2.9	<i>Lineariteit (Eng: Linearity)</i>	9
2.10	<i>Werkgebied of bereik (Eng: Range, Measuring range, Working range)</i>	9
2.11	<i>Robuustheid (Eng: Ruggedness, Robustness)</i>	10
2.12	<i>Analyse</i>	10
3	ALGEMEEN VALIDATIEPLAN	11
3.1	<i>Selectie van de te bepalen prestatiekenmerken</i>	11
3.2	<i>Bepaling van het toepassingsgebied en eventuele deelgebieden bij de validatie</i>	12
3.3	<i>Omgang met externe eisen</i>	13
3.4	<i>Keuze van de monsters voor een validatieonderzoek</i>	13
4	ALGEMENE PROCEDURE VOOR DE BEPALING VAN DE AFZONDERLIJKE PRESTATIEKENMERKEN	14
4.1	<i>Juistheid</i>	14
4.1.1	<i>Meervoudige analyse van een referentiemateriaal</i>	15
4.1.2	<i>Terugvindingsexperimenten op een geselecteerd monster</i>	15
4.1.3	<i>Evaluatie van de terugvinding en/of afwijking ten opzichte van de referentiewaarde voor verschillende monsters</i>	16
4.2	<i>Herhaalbaarheid en intra-reproduceerbaarheid</i>	17
4.2.1	<i>Meervoudige analyse van hetzelfde monster</i>	17
4.2.2	<i>Duplo-analyse van verschillende monsters</i>	17
4.3	<i>Selectiviteit en robuustheid</i>	18
4.4	<i>Aantoonbaarheidsgrens en bepalinggrens</i>	19
4.4.1	<i>Meervoudige analyse van een praktijkmonster met laag gehalte</i>	19
4.4.2	<i>Duplo-analyse van verschillende praktijkmonsters met laag gehalte</i>	20
4.5	<i>Lineariteit - modelafwijking</i>	20
4.6	<i>Werkgebied</i>	22

5	EISEN INZAKE VALIDATIE VAN DE ANALYSEPAKKETTEN VOOR AFVALSTOFFEN EN BODEM	22
6	REFERENTIES	23
	BIJLAGE A PAKKETTEN WAARVOOR LABORATORIA KUNNEN ERKEND WORDEN	25
	BIJLAGE B METHODEVALIDATIE VAN ANALYSEPAKKET MET HOOFDMATRI(X)CES EN BIJHORENDE MONSTERTYPES	32
B.1	Algemeen overzicht per pakket	32
B.2	Pakket A.2	33
B.2.1	Pakket A.2.1	33
B.2.2	Pakket A.2.2	34
B.2.3	Pakket A.2.3	34
B.2.4	Voorstel Pakket A.2.4	35
B.3	Pakket A.3	35
B.3.1	Pakket A.3.1	35
B.3.2	Pakket A.3.2	35
B.4	Pakket A.4	35
B.5	Pakket A.5	37
B.6	Pakket A.6	37
B.7	Pakket A.7	37
B.8	Pakket B.4, B.5, B.6 en B.7	37
B.9	Pakket BL.1	38
	BIJLAGE C RICHTLIJNEN MET BETREKKING TOT ADDITIE	39
C.1	ALGEMENE RICHTLIJNEN VOOR ADDITIE	39
C.2	SPECIFIEKE RICHTLIJNEN VOOR ADDEREN VAN VERSCHILLENDE MATRICES VOOR ORGANISCHE PARAMETERS	39
C.2.1	Adderen aan vaste materialen	39
C.2.2	Adderen aan vloeistoffen	39
	BIJLAGE D MINIMALE EISEN MET BETREKKING TOT RAPPORTAGEGRENZEN	41
D.1	Pakket A.2.1 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – monstertype compost	41
D.2	Pakket A.2.1 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – anorganische VLAREMA parameters	42
D.3	Voorstel pakket A.2.4 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – organische parameters	42

D.4	Pakket A.3.1 Gebruik als bouwstof – pasteus en vast	44
D.5	Pakket A.4 Verbranden – olie, pasteus en vast	46
D.6	Pakket A.5.1 stortplaatsen – pasteus en vast	47
D.7	Pakket A.5.2 stortplaatsen – pasteus en vast	49
D.8	Pakket G.1 Grondwater en B.1 Bodem	50
D.9	Pakket A.7 Asbest	55
D.10	Pakket B.4 Asbest in bodem	55
D.11	Pakket B.5 Waterbodem	55
D.12	Pakket B.6 Gebruik van bodemmateri�len	57
D.13	Pakket B.7 Storten van bodemmateri�len	57
	BIJLAGE E MINIMALE EISEN MET BETREKKING TOT MEETONZEKERHEDEN	59
E.1	Pakket A.2.1 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel - Compost	59
E.2	Pakket A.2.1 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – zuiveringsslib	59
E.3	Pakket A.2.4 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – organische parameters	60
E.4	Pakket A.3.1 Gebruik als bouwstof – pasteus en vast	61
E.5	Pakket A.4 Verbranden – olie, pasteus en vast	62
E.6	Pakket A.5.1 Storten – pasteus en vast	63
E.7	Pakket A.5.2 Storten – pasteus en vast	63

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/6/A van **september 2020**.

Het toepassingsgebied is verruimd tot alle analysemethoden. De aanpak voor het onderzoek inzake de gelijkwaardigheid van methoden wordt niet meer opgenomen vermits een statistische benadering voor gelijkwaardigheid een aantal beperkingen inhoudt qua matrices, concentratiegebied, enz. Het oordeel van expert(en) is doorslaggevend voor de uitspraak inzake de gelijkwaardigheid van analysemethoden.

Analyseresultaten zijn slechts benaderingen van de ware waarde. De mate waarin analyseresultaten kunnen afwijken wordt gekwantificeerd met prestatiekenmerken. Zij weerspiegelen de prestatie (performantie) van een analysemethode onder verschillende omstandigheden. Het maatschappelijk belang van metingen maakt het noodzakelijk om voldoende inzicht te hebben in de mogelijkheden en beperkingen van de gebruikte analysemethoden.

De validatie van een analysemethode wordt gedefinieerd als het aantonen dat de (beschreven) analysemethode geschikt is voor de beoogde toepassing. Dit impliceert het vaststellen van de relevante prestatiekenmerken van de analysemethode en het evalueren van de geschiktheid voor het beoogde doel. Dit wordt in ISO 8402 als volgt verwoord: 'confirmation by examination and provision of objective evidence that the particular requirements for a specified intended use are fulfilled'. Hierbij dient vermeld te worden dat in de huidige praktijk er niet steeds duidelijkheid is betreffende externe eisen (uit regelgeving, contracten, ...) en de status ervan.

Methoden moeten gevalideerd worden telkens wanneer het nodig is om te verifiëren dat de prestatiekenmerken geschikt zijn voor toepassing bij een specifiek analytisch probleem. Dit is bijvoorbeeld zo voor nieuwe analysemethoden die met een bepaald doel ontwikkeld zijn, maar ook voor reeds gevalideerde analysemethoden die aangepast of uitgebreid worden, die blijkens de kwaliteitscontrole met de tijd veranderen, die in een ander laboratorium of door andere analisten of met andere apparatuur gebruikt worden, De verkregen prestatiekenmerken zijn daarom alleen geldig voor het desbetreffende laboratorium, en de uitvoeringsomstandigheden (analysemethode, ...) dienen hierbij te zijn vastgelegd. De uitgebreidheid van een (her)validatie hangt af van de mate van verandering. Eurachem en de nationale accreditatie-organismen zoals Belac stellen dat een minimale validatie steeds aangewezen is, ook indien een genormeerde analysemethode toegepast wordt.

Met betrekking tot de te valideren parameters kan men een onderscheid maken tussen kwalitatieve analysemethoden, kwantitatieve analysemethoden op hoog concentratieniveau en kwantitatieve analysemethoden op laag concentratieniveau. De meerderheid van de milieu-analysemethoden behoren tot laatstgenoemde categorie en bijgevolg is deze procedure ook hoofdzakelijk op dit type methoden gericht. Algemeen dient bij dergelijke validatie steeds maximale aandacht aan juistheid en precisie geschonken te worden en, indien relevant, ook aan de aantoonbaarheidsgrens.

Van elk validatieonderzoek wordt een apart rapport gemaakt, dat voldoet aan vooraf vastgelegde regels wat betreft opbouw, inhoud, beoordeling, goedkeuring en archivering.

Deze procedure behandelt enkel de intralaboratoriumvalidatie van analysemethoden voor fysische en chemische univariate grootheden. Voor de bepaling van prestatiekenmerken voor een groep van laboratoria worden o.a. in ISO 5725 procedures gegeven; de bepaling van dergelijke prestatiekenmerken vergt interlaboratoriumonderzoek.

2 TERMEN EN DEFINITIES

2.1 JUISTHEID (ENG: TRUENESS)

De juistheid van een analysemethode is de mate van overeenstemming tussen het gemiddelde van een reeks meetwaarden en de werkelijke waarde of de als werkelijk aangenomen waarde van de te bepalen grootte (cfr. ISO 3534-1). De gebruikelijke maat voor de juistheid is de bias b , die dus overeenkomt met de (positieve of negatieve) systematische fout¹.

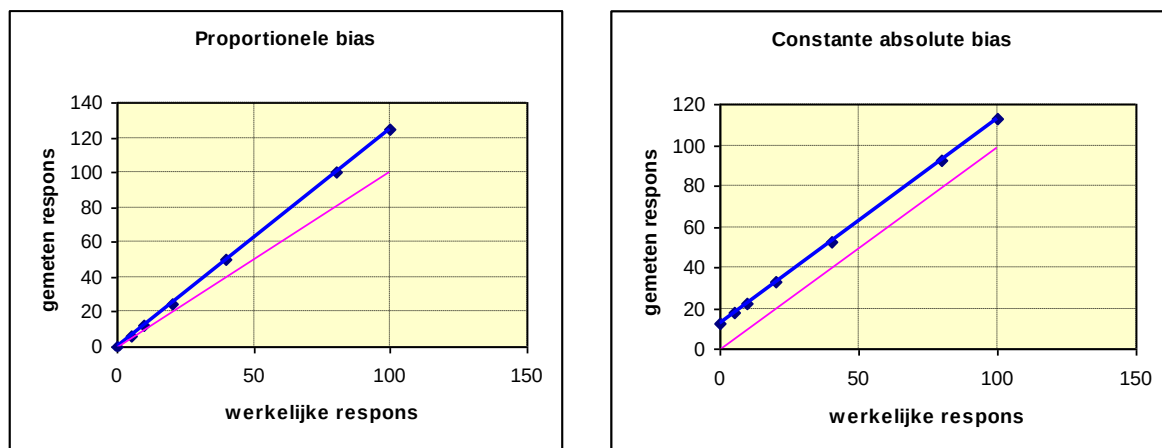
De verwijzing van juistheid naar de term accuraatheid (Eng. Accuracy), nauwkeurigheid of een afgeleide ervan wordt door Eurachem ontraden. In hun meest gangbare betekenis omvatten deze termen een combinatie van 'random' componenten en de 'bias' component, en sluiten ze dus meer aan bij de term meetonzekerheid.

Met de term terugvinding T (Eng: Recovery) wordt de fractie van de component bedoeld die bij analyse wordt teruggevonden, na toevoeging onder gedefinieerde omstandigheden van een bekende hoeveelheid component aan het monster. In dit document worden terugvindingsexperimenten als één van de mogelijke werkwijzen voor bepaling van de juistheid van een analysemethode beschouwd en wordt geen systematisch onderscheid gemaakt tussen de termen juistheid en terugvinding.

In het geval een (referentie)methode wordt opgelegd voor het meten van een welbepaalde grootte, kan juistheid eveneens worden geïnterpreteerd als zijnde de mate van overeenstemming tussen de meetwaarde van het laboratorium en de als werkelijk aangenomen waarde van de te bepalen grootte met dezelfde methode (gewoonlijk volgend uit een interlaboratoriumvergelijking). In dit geval spreekt men van de bias ten opzichte van een methodegemiddelde. De keuze van de te rapporteren bias dient uit de context van de analyse-aanvraag duidelijk te zijn, en zonodig afgesproken te worden met de klant.

Er kan verder een opsplitsing gemaakt worden tussen twee gevallen van bias, namelijk constante absolute bias en proportionele bias. Bij proportionele bias is de relatieve afwijking op ieder concentratieniveau constant en wordt deze procentueel uitgedrukt. In het geval van absolute constante bias is de afwijking op ieder concentratieniveau, absoluut uitgedrukt, even groot. Onderstaande grafieken verduidelijken beide gevallen van juistheidseffecten ten opzichte van het ideale geval (diagonaal). Voor hogere gehalten overheerst het proportionele deel van de juistheid meestal het constante deel. Voor gehalten nabij de aantoonbaarheidsgrens spelen proportionele juistheidseffecten een ondergeschikte rol.

¹ In principe is de systematische afwijking een gemiddelde dat het resultaat is van een oneindig aantal metingen van dezelfde meetgrootte, uitgevoerd onder herhaalbaarheidscondities, verminderd met de ware waarde van de meetgrootte (cfr. NPR 2814).



2.2 PRECISIE (ENG.: PRECISION)

De precisie van een analysemethode is de mate van spreiding in de analyseresultaten die verkregen worden door de analysemethode een herhaald aantal malen onder vastgelegde condities op hetzelfde monster uit te voeren (cfr. ISO 3534-1). De gebruikelijke maat voor de precisie is de standaardafwijking of de variatiecoëfficiënt (relatieve standaardafwijking) van de testresultaten, dit wil zeggen dat de precisie wordt uitgedrukt als imprecisie. Naar de condities wordt normaal gerefereerd met de termen herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid.

2.3 HERHAALBAARHEID (ENG: REPEATABILITY)

Met herhaalbaarheid wordt bedoeld de precisie verkregen bij uitvoering van alle betreffende metingen door dezelfde analist, met dezelfde meetapparatuur, op zo dicht mogelijk bij elkaar gelegen tijdstippen (cfr. ISO 3534-1). De gebruikelijke maat is de herhaalbaarheidsstandaardafwijking s_r of de herhaalbaarheidsvariatiecoëfficiënt CV_r .

2.4 REPRODUCEERBAARHEID (ENG.: REPRODUCIBILITY)

Met reproduceerbaarheid wordt bedoeld de precisie verkregen bij uitvoering van alle betreffende metingen onder variabele omstandigheden, dit wil zeggen in verschillende laboratoriumruimten, door verschillende analisten, met verschillende apparaten en batches reagentia/standaarden, op verschillende tijdstippen met grotere tussenpozen (cfr. ISO 3534-1). Bij een uitspraak met betrekking tot reproduceerbaarheid dient bijgevolg aangegeven te worden welke condities veranderd werden.

Deze procedure richt zich enkel op de reproduceerbaarheid binnen een bepaald laboratorium (kortweg intra-reproduceerbaarheid), en als minimale eis hiervoor wordt vooropgesteld dat de factor tijd gevarieerd wordt, met andere woorden dat de betreffende analyses op verschillende dagen en in verschillende analysereeksen worden uitgevoerd (Eng.: Time-dependent intermediate precision). De gebruikelijke maat is de intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking s_R of de intra-reproduceerbaarheids-variatiecoëfficiënt CV_R .

2.5 MEETONZEKERHEID (ENG: EXPANDED UNCERTAINTY)

De meetonzekerheid U wordt gedefinieerd als de halve lengte van een interval waarbinnen de ware waarde wordt verwacht te liggen, en dit bij een bepaald betrouwbaarheidsniveau. In ISO GUM wordt dit als volgt verwoord: 'Quantity defining an interval about a result of a measurement that may be expected to encompass a large fraction of the distribution of values that could reasonably be attributed to the measurand'.

In principe dient de meetonzekerheid alle factoren te omvatten die van invloed zijn op het resultaat, gecombineerd volgens gevestigde procedures. Relevante factoren zijn:

- de monsterbewaring in het laboratorium;
- de initiële monstervoorbehandeling (bijv. homogenisatie, droging, deelmonsterneming, ...);
- de monstervoorbereiding (bijv. extractie, ontsluiting, zuiveringen, ...);
- de eigenlijke meting van het preparaat (bijv. kalibratie, interferenties, ...) en
- de berekening van het analyseresultaat (bijv. correcties, ...).

In het kader van deze procedure is er van uitgegaan dat de meetonzekerheid zich beperkt tot het eigenlijke laboratoriumgebeuren (d.w.z. de vijf hoger vermelde stappen) en dat factoren zoals de monsterneming zelf (bijv. representativiteit, ...) en het transport van het monster naar het laboratorium (bijv. conservering, ...) niet per definitie opgenomen worden in de meetonzekerheid.

De prestatiekenmerken die de meetonzekerheid - of tenminste een gedeelte ervan - bepalen zijn de intra-reproduceerbaarheid van de analysemethode (voor wat de toevallige afwijking betreft) en de juistheid van de analysemethode (voor wat de systematische afwijking betreft). Door het in rekening brengen van een factor (Eng. coverage factor) op de toevallige afwijking wordt de waarschijnlijkheid dat de ware waarde in het interval ligt voldoende groot gemaakt.

Merk op dat meetonzekerheid geen prestatiekenmerk is, maar een karakteristiek van een meetwaarde. Mede om deze reden wordt meetonzekerheid in een apart deel nader bekeken (zie CMA/6/B).

2.6 SELECTIVITEIT EN SPECIFICITEIT (ENG: SELECTIVITY, SPECIFICITY)

De selectiviteit van een analysemethode is de (on)afhankelijkheid van een andere grootheid dan de meetgrootte, met andere woorden de mate waarmee ze de te bepalen component in een mengsel of matrix kan onderscheiden van andere bestanddelen (cfr. IUPAC, ontwerp-NEN 7777). Bij een voldoende selectieve analyse worden de bepalingcondities zo gekozen dat de bijdragen van andere bestanddelen geëlimineerd worden of binnen de onzekerheidsmarge vallen. Deze potentiële bijdragen betreffen zowel interferenties (vanwege grootheden die zelf een signaal veroorzaken) als matrixeffecten (vanwege grootheden die het signaal van de meetgrootte veranderen).

Een analysemethode is specifiek als ze enkel reageert op de te bepalen component (cfr. AOAC, IUPAC). Specificiteit kan dus beschouwd worden als de ultieme selectiviteit. Het gebruik van deze term wordt door IUPAC ontraden.

2.7 AANTOONBAARHEIDSGRENS (ENG: LIMIT OF DETECTION)

De aantoonbaarheidsgrens AG (ook wel detectielimiet genoemd) is de kleinste hoeveelheid stof of laagste concentratie van de component in het monster die met een bepaalde (en redelijke) statistische waarschijnlijkheid met de analysemethode aangetoond kan worden, met andere

woorden waarvan de aanwezigheid nog met een bepaalde (on)zekerheid kan worden vastgesteld (cfr. AOAC, IUPAC). Het is bijgevolg een kwalitatief criterium.

In de gebruikelijke operationele definitie wordt het aspect waarschijnlijkheid in rekening gebracht door de aantoonbaarheidsgrens gelijk te stellen aan 3 maal de standaardafwijking op dit niveau (cfr. IUPAC). De aantoonbaarheidsgrens is aldus de waarde van de meetgrootte waarbij de variatiecoëfficiënt bij conventie 33% bedraagt. Voor meer achtergrondinformatie hieromtrent wordt verwezen naar ontwerp NEN 7777 en de daarin opgenomen referenties.

2.8 BEPALINGSGRENS (ENG: LIMIT OF QUANTITATION)

De bepalingsgrens, BG, wordt gedefinieerd als de kleinste hoeveelheid stof of laagste concentratie van de component in het monster die met een bepaalde (en redelijke) precisie en juistheid met de analysemethode gekwantificeerd kan worden, met andere woorden waarvan de meetwaarde nog met een bepaalde (on)zekerheid kan worden vastgesteld. In tegenstelling tot de aantoonbaarheidsgrens is de bepalingsgrens een kwantitatief criterium.

Pragmatisch wordt de bepalingsgrens in het kader van deze procedure gelijk gesteld aan 6 maal de standaardafwijking in eenheden van de meetgrootte. Bijgevolg is de bepalingsgrens die waarde van de meetgrootte waarbij de variatiecoëfficiënt 17% bedraagt.

2.9 LINEARITEIT (ENG: LINEARITY)

De lineariteit van een analysemethode is de eigenschap dat binnen vastgelegde grenzen er een rechtlijnig verband bestaat tussen de respons en de hoeveelheid (concentratie) van de te bepalen component. Het lineair gebied is het overeenkomstig werkgebied.

Indien niet aan lineariteit is voldaan, dient het werkgebied te worden versmald of moet worden overgeschakeld op een andere (bv. kwadratische) functie tussen respons en hoeveelheid (concentratie) van de te bepalen component.

Met het begrip modelafwijking wordt algemeen de afwijking ("lack of fit") bedoeld van het aangenomen verband tussen meetgrootte en respons.

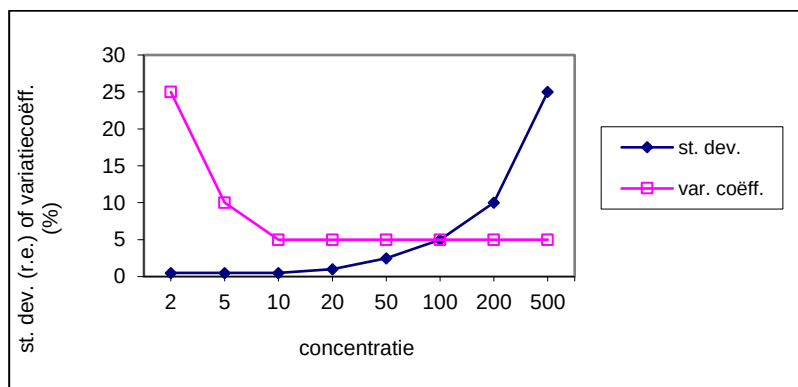
2.10 WERKGEBIED OF BEREIK (ENG: RANGE, MEASURING RANGE, WORKING RANGE)

Als extrapolatie van de IUPAC-definitie die instrumentgericht is, wordt het werkgebied van een analysemethode gedefinieerd als het interval tussen de kleinste en de grootste hoeveelheid (concentratie) van de te bepalen component waarvoor de analysemethode gevalideerd is, met andere woorden waarbinnen de prestatiekenmerken aan gedefinieerde eisen voldoen.

Hieruit volgt dat een werkgebied meestal vooropgesteld wordt bij het begin van het validatieonderzoek, rekening houdend met bv. toestelgegevens, verwachte gehalten in monsters, van toepassing zijnde regelgeving, Bij een optimaal werkgebied kunnen courante concentraties probleemloos worden gemeten en liggen kritische (cfr. regelgeving) concentraties niet helemaal aan de uitersten van het werkgebied.

Men noemt een werkgebied homogeen indien over het hele werkgebied de standaardafwijking (standaard deviatie) constant is (homoscedasticiteit of homogeniteit van de varianties). In praktijk is dit zelden het geval, behalve bij kleine werkgebieden; meestal is in het bovenste deel van het

werkgebied de relatieve standaardafwijking constant (variatiecoëfficiënt) en neemt met andere woorden de standaardafwijking proportioneel toe met de concentratie.



r.e.: respons eenheid

2.11 ROBUUSTHEID (ENG: RUGGEDNESS, ROBUSTNESS)

Onder robuustheid van een methode wordt de ongevoeligheid van het analyseresultaat verstaan voor kleine variaties in uitvoering, omstandigheden en hoedanigheid van afvalstoffen, zoals deze in de praktijk kunnen voorkomen (cfr. AOAC, ontwerp-NEN 7777).

2.12 ANALYSE

In het kader van validatie-experimenten komt het begrip analyse, zoals verder in de tekst vermeld, neer op het zo getrouw mogelijk uitvoeren van de volledige reeks stappen welke een routinemonster in het laboratorium ondergaat, van de gebruikelijke monstervoorbehandeling (deelmonsterneming, ...) tot en met de meting en berekening. Op die manier omvatten de prestatiekenmerken en de meetonzekerheid het gehele laboratoriumgebeuren en karakteriseren ze op een correcte wijze de analysemethode, respectievelijk de meetwaarden, van het laboratorium.

Wat de monstervoorbehandeling betreft komen typisch volgende situaties voor:

- in routine ondergaat het laboratoriummonster in zijn geheel een bepaalde monstervoorbehandeling (homogenisatie, droging, ...) vooraleer een analyseportie wordt afgenomen: in dat geval wordt bij de validatie-experimenten voor elke bepaling uitgegaan van een nieuwe portie van het aldus initieel voorbehandelde monster en volgt deze portie verder volledig de voor routinemonsters gebruikelijke werkwijze;
- in routine wordt uit het laboratoriummonster op welbepaalde wijze een deelmonster genomen, dat vervolgens een verdere voorbehandeling (droging, ...) ondergaat of rechtstreeks gebruikt wordt bij de monstervoorbereiding: in dat geval wordt bij de validatie-experimenten voor elke bepaling uitgegaan van een nieuw, op de gebruikelijke manier bekomen, deelmonster uit het laboratoriummonster en volgt dit verder volledig de voor routinemonsters gebruikelijke werkwijze.

Voor de bepaling van parameters waarvoor het hele monster dient in behandeling te worden genomen of die onmiddellijke analyse vereisen (bv. zwevend stof, biologisch zuurstof verbruik, vluchtige organische stoffen...) kan het noodzakelijk zijn om - in het kader van validatie experimenten - bij de monsternamen verschillende deelmonsters te voorzien.

3 ALGEMEEN VALIDATIEPLAN

In het algemeen worden bij validatieonderzoek de volgende stappen doorlopen (cfr. ontwerp-NEN 7777):

- bepaal op basis van het doel en de status van de analysemethode welke prestatiekenmerken bepaald moeten worden;
- bepaal het toepassingsgebied (matrices en werkgebied) waarvoor de analysemethode gevalideerd moet worden, en in hoeveel deelgebieden dit praktisch moet opgesplitst worden;
- ga na of er externe eisen gelden voor (een deel van) de prestatiekenmerken, en zo ja welke vorm deze hebben;
- ga na welke monsters nodig zijn voor het validatieonderzoek;
- voer het validatieonderzoek uit;
- beoordeel de vastgestelde prestatie in vergelijking met eventuele externe eisen, of (bij ontbreken van externe kwantitatieve eisen) rechtstreeks ten opzichte van het gebruiksdoel;
- rapporteer de resultaten in een validatierapport.

3.1 SELECTIE VAN DE TE BEPALEN PRESTATIEKENMERKEN

Welke prestatiekenmerken bepaald dienen te worden, is vooral afhankelijk van de status van de analysemethode die men wenst uit te voeren.

Voor volledig nieuwe analysemethoden (d.w.z. door het laboratorium geheel zelf ontwikkeld en niet eerder gevalideerd) geldt dat een complete validatie is vereist. Deze omvat altijd de volgende prestatiekenmerken:

- werkgebied;
- juistheid;
- intra-reproduceerbaarheid;
- selectiviteit;
- robuustheid.

indien relevant omvat deze verder:

- aantoonbaarheids- en bepalingsgrens;
- herhaalbaarheid;
- lineariteit, of meer algemeen modelafwijking.

Meestal echter zullen laboratoria bij voorkeur de referentiemethoden overnemen. Dit zijn wettelijk vastgelegde of door de bevoegde overheid aanbevolen analysemethoden, vastgelegd in bijvoorbeeld een compendium of in internationale normen. Indien zulke analysemethode zonder wijzigingen wordt overgenomen, volstaat het in principe aan te tonen dat de essentiële prestatiekenmerken in overeenstemming zijn met de gedocumenteerde en/of met het gebruiksdoel. De uit te voeren validatie omvat dan minimaal:

- juistheid;
- intra-reproduceerbaarheid.

en indien relevant tevens:

- werkgebied;
- aantoonbaarheids- en bepalingsgrens;
- herhaalbaarheid;
- selectiviteit.

Voor een gewijzigde analysemethode, d.i. een analysemethode die reeds was gevalideerd maar waarin een verandering is aangebracht, is een hervalidatie nodig gericht op die prestatiekenmerken die redelijkerwijs door de verandering kunnen beïnvloed worden.

3.2 BEPALING VAN HET TOEPASSINGSGEBIED EN EVENTUELE DEELGEBIEDEN BIJ DE VALIDATIE

Prestatiekenmerken hebben slechts betekenis bij ondubbelzinnig gedefinieerde analyseobjecten en analyseresultaten. Als de analyseprocedure hierover onvoldoende duidelijkheid verschaft, dient voorafgaand aan de validatie een duidelijke interpretatie te worden opgesteld en opgenomen in het validatierapport. Dit geldt bijvoorbeeld voor het aantal onderliggende metingen van een analyseresultaat (één of gemiddelde) en voor eventuele toegepaste correcties (voor extractiestandaarden, procedureblanco, ...). Ook het beoogde toepassingsgebied moet van tevoren worden gespecificeerd, nl. welke matrices (inclusief mogelijke interferenten) en welk werkgebied (eventueel per matrix).

Uitgangspunt is dat bij validatie gelijkaardige matrices zoveel mogelijk worden gecombineerd in één toepassingsgebied. In sommige gevallen kan het wenselijk zijn verschillende deelgebieden (zowel qua matrix als werkgebied) te onderscheiden en afzonderlijk te valideren. De belangrijkste overweging hierbij is voorkennis van, of twijfel over, de effecten van bepaalde interferenten.

In bepaalde gevallen kan worden volstaan met een validatie in de “moeilijkste” matrix. Dit geldt enkel voor zover sprake is van een ondubbelzinnige gradatie, en dient zonodig per prestatiekenmerk bekeken te worden. Zo kan bijvoorbeeld gebruik gemaakt worden van sterk matrixbelaste afvalwaters om een methode te valideren voor huishoudelijk en industrieel afvalwater, percolaatwater van stortplaatsen, eluaten en dergelijke, en kan de op basis van zulke monsters bekomen precisie eventueel aangewend worden als een “worst case” waarde voor het betreffende concentratiebereik in andere watertypes zoals grondwater, oppervlaktewater en drinkwater.

Globaal wordt voor de afzonderlijk te beschouwen matrices bij de validatie van analysemethoden voor vaste/pasteuze en vloeibare milieumatrices volgende vuistregel vooropgesteld:

vloeistoffen:

- water en waterige oplossingen: hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen:
 - drinkwater
 - afvalwater
 - bijkomend dienen specifieke prestatiekenmerken in oppervlaktewater en/of grondwater (met betrekking tot bodemsanering) onderzocht te worden, voor zover niet gedekt door de reeds gevalideerde matrices, tevens is aanvullend onderzoek met betrekking tot specifieke interferenten nodig voor zover van toepassing (bijvoorbeeld zeewater, zwembadwater, dunne fractie digestaat...)
- organische vloeistoffen (afgewerkte olie, ...)

vaste/pasteuze stoffen : hierbij wordt onderscheid gemaakt tussen volgende vier hoofdmatrices :

- vaste afvalstoffen (bouw- en sloopafval, as en slakken, shredderafval, houtafval, compost, ...)
- pasteuze afvalstoffen (zuiveringsslib, bagger- en ruimingsspecie, dierlijk vetafval, dikke fractie digestaat, ...)
- bodem

Er wordt aangeraden om minimaal voor de vaste en pasteuze afvalstoffen voor één representatief monstertype uit het normale monsteraanbod de methode volledig te valideren. Een aanvullende

controle van de methode is aangewezen op minstens 5 reële monsters, uit het normale monsteraanbod met verschillende herkomst/aard, via bijvoorbeeld duplo-analyses, standaardadditie, gebruik van interne standaarden, herextractie en dergelijke.

Voor de erkenning van laboratoria door de OVAM zijn verschillende analysepakketten door de minister vastgelegd. Deze analysepakketten zijn gebaseerd op de wetgevingen (VLAREA, VLAREBO en VLAREM) en niet op de betreffende hoofdmatrixes of parameters. Afspraken in verband met de nodige methodevalidatie per analysepakket voor de hoofdmatrix(es) en bijhorende monstertypes zijn terug te vinden in bijlage A.

3.3 OMGANG MET EXTERNE EISEN

Omdat de waarde van een prestatiekenmerk wordt verkregen door metingen, is hiermee een onzekerheid verbonden. Dit is vooral van belang wanneer moet getoetst worden of aan extern opgelegde absolute grenswaarden voldaan is. In dat geval moet aangetoond worden dat het prestatiekenmerk met een betrouwbaarheid van tenminste 95% voldoet aan de eis, met andere woorden dat de numerieke waarde van het prestatiekenmerk plus (resp. minus) de onzekerheid kleiner (resp. groter) is dan de bovengrens (resp. ondergrens).

Traditioneel worden externe eisen echter meestal als een zogenaamde geschatte grenswaarde beschouwd en kan worden volstaan met het rechtstreeks vergelijken van de numerieke waarde van het prestatiekenmerk met de grenswaarde.

In de regel geldt dat eventuele uitbijters in de verzamelde analyseresultaten alleen worden verwijderd als de oorzaak bekend is en deze niet de praktijksituatie weerspiegelt (bv. foutieve preparatie van een synthetisch monster, technisch defect meettoestel, ...).

3.4 KEUZE VAN DE MONSTERS VOOR EEN VALIDATIEONDERZOEK

Als algemene regel geldt dat de monsters zoveel mogelijk representatief moeten zijn voor het toepassingsgebied (of het deelgebied). In de verzameling validatiemonsters moeten dus de meest voorkomende matrices vertegenwoordigd zijn, op basis van inzicht in de relatieve aandelen van de verschillende monsters in de monsterstroom van het laboratorium. Eventueel kan de monsterselectie toegespitst worden op de “moeilijkste” matrix, rekening houdend met de onder punt 3.2 beschreven beperkingen.

Intra-reproduceerbaarheid, herhaalbaarheid, selectiviteit en robuustheid worden in principe bepaald op praktijkmonsters of monsters die hierop zoveel mogelijk gelijken (bijv. geaddeerde praktijkmonsters).

Voor validatie van de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens gebruikt men, in volgorde van voorkeur, een praktijkmonster of representatief referentiemateriaal met gehalte nabij de verwachte aantoonbaarheidsgrens, een blanco praktijkmonster waaraan de te bepalen componenten werden geaddeerd tot een gehalte nabij de verwachte aantoonbaarheidsgrens, of een blanco praktijkmonster.

Voor validatie van de juistheid gebruikt men, in volgorde van voorkeur maar steeds de gelijkenis met praktijkmonsters voor ogen houdend:

- gecertificeerd referentiemateriaal en deelname aan interlaboratoriumtesten met herleidbare referentiewaarden, dit wil zeggen waarden gerelateerd aan een geschikte (bij voorkeur internationale) meetstandaard;
- geaddeerde praktijkmonsters waarvan de werkelijke waarde gebaseerd is op de gravimetrisch/volumetrisch toegevoegde hoeveelheid, deze kunnen zowel zelf aangemaakt zijn of deel uitmaken van een 'proficiency testing'; hierbij dient opgemerkt te worden dat additie-experimenten te optimistische resultaten kunnen opleveren omdat het toegevoegde deel van de component niet op dezelfde wijze in het monster opgenomen wordt als het oorspronkelijke deel;
- rondzendmonsters met een consensuswaarde (bijv. gemiddelde waarde uit 'proficiency testing' schema's) waarbij verschillende/gelijke methoden werden toegepast;
- niet-gecertificeerd referentiemateriaal en/of praktijkmonsters met een waarde die onafhankelijk is van het te valideren systeem, bijvoorbeeld bepaald met een andere methode waarvan de bias gekend is.

Voor de bepaling van de bias ten opzichte van een methodegemiddelde kan een gecertificeerd referentiemateriaal of een rondzendmonster met een consensuswaarde (bijvoorbeeld gemiddelde waarde uit ringtest) worden gebruikt, mits voor de berekening van de gecertificeerde waarde of consensuswaarde enkel meetresultaten, bekomen met dezelfde methode, werden verwerkt. Deze consensuswaarde kan verschillen van de werkelijke waarde.

Voor evaluatie van de lineariteit gebruikt men dezelfde matrix als bij de kalibratie (dit is meestal standaardoplossing, doch bij sommige technieken ook monster).

4 ALGEMENE PROCEDURE VOOR DE BEPALING VAN DE AFZONDERLIJKE PRESTATIEKENMERKEN

4.1 JUISTHEID

Hieronder worden eerst twee klassieke werkwijzen behandeld, nl. meervoudige analyse van een referentiemateriaal (met gekende ware waarde) en uitvoering van terugvindingsexperimenten op een geselecteerd monster.

Indien de juistheid slechts bij één concentratieniveau gevalideerd wordt, ligt dit bij voorkeur nabij de kritische waarde volgens de regelgeving, in het gebied tussen de typische waarden voor praktijkmonsters en deze kritische waarde. Bij onderzoek op meer dan één concentratieniveau (wat overigens aanbevolen wordt door Eurachem) kiest men deze tenminste een factor 10 uit elkaar.

Verder wordt een alternatieve werkwijze beschreven, namelijk evaluatie van de terugvinding en/of afwijking ten opzichte van de referentiewaarde voor verschillende monsters. Hierbij kan niet enkel de terugvinding van addities op verschillende monsters en/of verschillende concentratieniveau's gebruikt worden, maar eveneens resultaten bekomen via deelname aan 'proficiency testing' schema's (interlaboratoriumtesten), vergelijkende resultaten t.o.v. een referentiemethode, Deze werkwijze is vooral aangewezen indien er twijfel bestaat over het effect van diverse matrices binnen het toepassingsgebied (of desgevallend deelgebied) op de prestatiekenmerken juistheid en/of selectiviteit (matrixeffect).

Elk van de klassieke werkwijzen levert, naast informatie over de juistheid, simultaan informatie over de intra-reproduceerbaarheid van de analysemethode.

4.1.1 MEERVOUDIGE ANALYSE VAN EEN REFERENTIEMATERIAAL

Indien voor het toepassingsgebied (of desgevallend een deelgebied) een monster met een ware waarde of consensuswaarde beschikbaar is, voer dan hierop minstens 5 analyses (cfr. punt 2.12) uit, onder intra-reproduceerbaarheidsomstandigheden (op verschillende dagen, met weerspiegeling van typische laboratoriumomstandigheden qua uitvoerende analisten, kalibratie, ...). Bereken het gemiddelde van de bekomen meetwaarden. De bias wordt gegeven door:

$$b_{c(\text{rel})} = \frac{X_{\text{gem}} - C_{\text{ref}}}{C_{\text{ref}}} \times 100(\%) \quad (\text{in geval van een proportionele bias als } \%),$$

of

$$b_{c(\text{abs})} = X_{\text{gem}} - C_{\text{ref}} \quad (\text{in geval van een constante absolute bias}),$$

met:

$b_{c(\text{rel})}$	procentuele bias (bij een waarde c van de meetgrootheid)
$b_{c(\text{abs})}$	absolute bias (bij een waarde c van de meetgrootheid)
X_{gem}	gemiddelde waarde van de meetgrootheid
C_{ref}	ware waarde van het referentiemateriaal

De juistheid (uitgedrukt in %) wordt dan gegeven door $(100 + b_{c(\text{rel})})$.

De situatie van een constante absolute bias kan zich ondermeer voordoen in een laag concentratiegebied, bij een constante ongekende interferentie.

Indien binnen een bepaald toepassingsgebied op verschillende referentiematerialen dergelijke meervoudige analyse is uitgevoerd, wordt de juistheid bij voorkeur berekend door uit te middelen over de geanalyseerde afvalstoffen. Hierbij dient de zin van de afwijking (+ of -) mee in rekening te worden gebracht en dient desgevallend onderscheid gemaakt te worden tussen de situaties proportionele of constante absolute bias.

4.1.2 TERUGVINDINGSEXPERIMENTEN OP EEN GESELECTEERD MONSTER

Indien geen geschikt monster met een ware waarde of consensuswaarde beschikbaar is en de component op een representatieve manier aan het monster kan toegevoegd worden, is een terugvindingsexperiment de meest aangewezen benadering. Een nadeel hiervan is dat bepaalde systematische afwijkingen, bijvoorbeeld veroorzaakt door interferenties, niet kunnen worden vastgesteld.

Neem hiervoor minstens 10 deelmonsters (cfr. Punt 2.12) en voeg aan de helft een bekende hoeveelheid van de component zo representatief mogelijk toe, waardoor de meetgrootheid met Δc wordt verhoogd. Richtlijnen met betrekking tot de werkwijze voor additie worden gegeven in bijlage B.

Bepaal per monster de terugvinding uit het analyseresultaat voor het monster zonder en het monster met toevoeging van de component. Voer beide metingen zoveel mogelijk onder dezelfde omstandigheden uit, dit wil zeggen in dezelfde analysereeks. Voer minstens 5 dergelijke paren analyses onder intra-reproduceerbaarheidsomstandigheden uit (dit wil zeggen elk paar op een andere dag, met weerspiegeling van typische laboratoriumomstandigheden qua uitvoerende analisten, kalibratie, ...).

Bereken voor elk van de experimenten de terugvinding (uitgedrukt in %) als:

$$T_{\Delta c,i} = \frac{X_{c+\Delta c,i} - X_{c,i}}{\Delta c} \times 100(\%)$$

met:

$T_{\Delta c,i}$	procentuele terugvinding bij het i-de experiment (bij toevoeging Δc van de meetgrootte)
$X_{c+\Delta c,i}$	i-de analyseresultaat voor waarde c met additie Δc van de meetgrootte
$X_{c,i}$	i-de analyseresultaat voor waarde c van de meetgrootte
Δc	geaddeerde waarde van de meetgrootte

Bereken van de aldus bekomen terugvindingen de gemiddelde waarde $\bar{T}$, welke een maat is voor de juistheid, uitgedrukt in %. De procentuele bias kan berekend worden uit $b_{c\text{rel}} = \bar{T} - 100$.

4.1.3 EVALUATIE VAN DE TERUGVINDING EN/OF AFWIJING TEN OPZICHTE VAN DE REFERENTIEWAARDE VOOR VERSCHILLENDE MONSTERS

Voor wat addities betreft, gelden bij deze methode dezelfde randvoorwaarden en beperkingen als beschreven onder punt 4.1.2.

Voeg aan een deelmonster van een reeds eerder geanalyseerd monster een bekende hoeveelheid van de component zo representatief mogelijk toe, waardoor de meetgrootte met Δc wordt verhoogd. Analyseer dit monster met additie in dezelfde meetreeks, zoveel mogelijk onder dezelfde omstandigheden als het oorspronkelijk monster. Voer in totaal 5-10 dergelijke terugvindingsanalyses uit op verschillende monsters en concentratieniveaus, er over wakend dat deze als geheel de praktijksituatie zo goed mogelijk vertegenwoordigen. Voer de verschillende analyses op monsters met additie onder intra-reproduceerbaarheidsomstandigheden uit (op verschillende dagen, met weerspiegeling van typische laboratoriumomstandigheden qua uitvoerende analisten, kalibratie, ...).

Bereken voor elk van de minstens 5 experimenten de terugvinding (uitgedrukt in %) uit het analyseresultaat voor het monster zonder en het monster met toevoeging van de component (voor formule zie punt 4.1.2). Bereken van de aldus bekomen terugvindingen de gemiddelde waarde. De procentuele bias kan berekend worden uit $b_{c\text{rel}} = \bar{T} - 100$.

Bij deze werkwijze kunnen, naast terugvindingen bekomen via een additie-experiment, eveneens terugvindingen afgeleid uit de deelname aan 'proficiency testing' schema's, uit vergelijking van de methode t.o.v. een referentiemethode, ..., gebruikt worden. Hierbij blijft het belangrijkste uitgangspunt het gebruik van verschillende monsters, waarbij deze qua matrix en concentratieniveau het toepassingsgebied zo goed mogelijk moeten dekken.

4.2 HERHAALBAARHEID EN INTRA-REPRODUCEERBAARHEID

De algemene procedure voor het bepalen van de prestatiekenmerken herhaalbaarheid en intra-reproduceerbaarheid is dezelfde, met uitzondering van de analysecondities bij de experimenten (cfr. punt 2.3 en 2.4). Voor intra-reproduceerbaarheid wordt minstens de factor tijd bijkomend gevarieerd (uitvoering van de herhalingsanalyses op verschillende dagen) en voor zover relevant ook andere bronnen van variatie (analist, apparaat, kalibratie, ...). De bedoeling is om een zo goed mogelijke afspiegeling van de praktijksituatie te bekomen.

Er zijn twee klassieke werkwijzen, namelijk herhaalde analyse van hetzelfde monster en duplo-analyse van verschillende monsters (zie punt 4.2.1 en 4.2.2). Eerstgenoemde benadering heeft als nadeel dat de informatie *sensu strictu* beperkt blijft tot dat ene monster. Anderzijds geldt bij laatstgenoemde benadering in principe de beperkende voorwaarde dat óf de standaardafwijking óf de variatiecoëfficiënt niet mag afhangen van de waarde van de meetgrootte, wat vaak eveneens tot een klein meetbereik leidt.

Indien, volgens eerstgenoemde werkwijze, de precisie slechts bij één concentratieniveau gevalideerd wordt, ligt dit bij voorkeur nabij de kritische waarde volgens de regelgeving, in het gebied tussen de typische waarden voor praktijkmonsters en deze kritische waarde. Bij onderzoek op meer dan één concentratieniveau (wat overigens voor herhaalbaarheidsonderzoek aanbevolen wordt door Eurachem) kiest men deze tenminste een factor 10 uit elkaar.

In praktijk zal een analysemethode, na ingebruikname, meestal ook opgevolgd worden aan de hand van een relevant controlemonster, zodat voor periodieke herevaluatie van de intra-reproduceerbaarheid ook de resultaten van deze eerstelijnscontrole als input gebruikt kunnen worden.

4.2.1 MEERVOUDIGE ANALYSE VAN HETZELFDE MONSTER

Voer op een volgens de aanbevelingen in punt 3.4 gekozen monster, desgevallend per deelgebied, minstens 5 analyses (cfr. punt 2.12) uit onder herhaalbaarheidscondities, respectievelijk intra-reproduceerbaarheidscondities. Bereken hieruit de herhaalbaarheidsstandaardafwijking s_r , respectievelijk intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking s_R , als:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$s =$	standaardafwijking, in eenheid analyseresultaat
$n =$	aantal analyses, $n \geq 5$
$x_i =$	i-de analyseresultaat
$\bar{x} =$	gemiddelde van n analyseresultaten

Bij gebrek aan een geschikt monster kan eventueel gebruik gemaakt worden van een praktijkmonster waaraan een gepaste hoeveelheid van de component is geaddedeerd, dit voor zover de geaddedeerde component zoveel mogelijk op dezelfde wijze in het monster opgenomen is als de component van het praktijkmonster. Voor richtlijnen met betrekking tot additie wordt verwezen naar bijlage B.

4.2.2 DUPLO-ANALYSE VAN VERSCHILLENDE MONSTERS

Kies de grootte van het (deel)gebied zo dat redelijkerwijs mag worden verondersteld dat óf de standaardafwijking óf de variatiecoëfficiënt van de analyseresultaten niet afhangt van de waarde van de meetgrootte. Veelal neigt de spreiding ruim boven de aantoonbaarheidsgrens naar proportionaliteit en mag in dit deel van het werkgebied de variatiecoëfficiënt constant verondersteld

worden. Nabij de aantoonbaarheidsgrens mag daarentegen de standaardafwijking veelal constant verondersteld worden (cfr. punt 2.10).

Gebruik monsters volgens de aanbevelingen in punt 3.4. Analyseer (cfr. punt 2.12), desgevallend per deelgebied, minstens 5 verschillende monsters in duplo. Bij het herhaalbaarheidsonderzoek dienen beide analyses van een paar onder herhaalbaarheidscondities uitgevoerd te worden. De verschillende monsters worden wel bij voorkeur op verschillende dagen geanalyseerd. Bij het intra-reproduceerbaarheidsonderzoek mogen beide analyses van een paar niet op dezelfde dag uitgevoerd worden en dient het geheel gespreid te worden over tenminste evenveel dagen als het aantal monsterparen.

Als voor het betreffende meetbereik de standaardafwijking onafhankelijk mag worden verondersteld van de waarde van de meetgrootte (homogeniteit van de varianties), dan mogen de n standaardafwijkingen uit duplo's worden samengevoegd en kan s_r , resp. s_R , berekend worden als (ontwerp NEN 7777: 2001; AP 04 SG: 1998):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{i1} - x_{i2})^2}{2n}}$$

s = standaardafwijking, in eenheid analyseresultaat
 n = aantal monsters in duplo geanalyseerd, $n \geq 5$
 x_{i1} = eerste analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i
 x_{i2} = tweede analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i

Als voor het betreffende meetbereik de variatiecoëfficiënt onafhankelijk mag worden verondersteld van de waarde van de meetgrootte, dan mogen de n variatiecoëfficiënten uit duplo's worden samengevoegd en kan de variatiecoëfficiënt CV_r , resp. CV_R , worden berekend uit de genormaliseerde verschillen als (ontwerp NEN 7777: 2001; AP 04 SG: 1998):

$$CV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{2n}} \times 100(\%)$$

CV = variatiecoëfficiënt, in %
 n = aantal monsters in duplo geanalyseerd, $n \geq 5$
 x_{i1} = eerste analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i
 x_{i2} = tweede analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i

4.3 SELECTIVITEIT EN ROBUUSTHEID

Afzonderlijke selectiviteitsproeven zijn enkel zinvol in die gevallen waarbij de invloed onvoldoende wordt afgedekt door een ander prestatiekenmerk zoals juistheid. Experimenten hieromtrent situeren zich vaak eerder in het ontwikkelingsstadium van een analysemethode dan in het validatiestadium.

Kies om het effect van een bepaalde invloedsgrrootte te onderzoeken zo mogelijk een praktijkmonster, volgens de aanbevelingen in punt 3.4. Voeg aan verschillende deelmonsters een telkens toenemende hoeveelheid van de invloedsgrrootte toe, zo representatief mogelijk en met minimale verdunning als gevolg. Analyseer de aldus bekomen monsters onder herhaalbaarheidscondities en bepaal de verandering van het analyseresultaat als gevolg van een verandering van de waarde van de invloedsgrrootte. Al naargelang de voorkennis kan het noodzakelijk zijn om bovenvermelde proef uit te voeren in het onderste en bovenste deel van het werkgebied.

In geval er geen enkele voorkennis is met betrekking tot interferenten en er geen referentiematerialen beschikbaar zijn, kan de selectiviteit als volgt onderzocht worden:

- het analyseren van praktijkmonsters met de betreffende analysemethode en met een andere onafhankelijke analyse- of meetmethode (ander scheidings- en/of detectieprincipe);
- het analyseren van opeenvolgende, steeds grotere, verdunningen van praktijkmonsters (op voorwaarde dat de te bepalen component in voldoende hoge concentratie aanwezig is om nog in verdunning gemeten te kunnen worden).

Robuustheid is impliciet begrepen in de intra-reproduceerbaarheid, en zal meestal evenmin een specifieke validatie behoeven. De verhouding tussen intra-reproduceerbaarheid en herhaalbaarheid kan worden gehanteerd als een maat voor (het gebrek aan) robuustheid. In het ideale geval zou deze verhouding 1 moeten bedragen, maar in praktijk zijn verhoudingen tot 1.5 tot 2 niet ongewoon.

Eventuele specifieke experimenten, gericht op de verandering van het analyseresultaat als gevolg van een verandering van de uitvoeringsomstandigheden, kunnen op gelijkaardige wijze opgezet worden als hierboven beschreven voor selectiviteitsonderzoek. Meestal zal het programma voor eerstelijns kwaliteitscontrole zodanig ontworpen worden dat de meest kritische variabelen, namelijk de variabelen met het grootste effect op de juistheid en precisie, expliciet gecontroleerd worden.

4.4 AANTOONBAARHEIDSGRENS EN BEPALINGSGRENS

In deze procedure wordt de aantoonbaarheidsgrens (AG) geoperationaliseerd als 3 maal de standaardafwijking op laag niveau (cfr. punt 2.7) en dit onder intra-reproduceerbaarheidscondities.

Hieronder worden twee benaderingen beschreven, nl. meervoudige analyse van een praktijkmonster met gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens en duplo-analyse van verschillende praktijkmonsters met gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens.

Eerstgenoemde werkwijze is de meest klassieke maar heeft als nadeel dat de onzekerheid die het gevolg is van de aanwezigheid van interferenten in monsters, verschillende matrixeffecten en dergelijke niet gedekt wordt. Daarom kan de eigenlijke aantoonbaarheidsgrens onder praktijkomstandigheden hoger zijn. Deze beperking wordt enigszins ondervangen door de tweede werkwijze.

Met de term 'gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens' (of 'laag gehalte') wordt een gehalte bedoeld dat bij voorkeur in het bereik tussen ca. 1 en 5 maal de aantoonbaarheidsgrens ligt en dat niet meer dan 10 maal de aantoonbaarheidsgrens bedraagt. Indien een parametergroep een groot aantal componenten (bijvoorbeeld >10) bevat kan het praktisch moeilijk zijn om een monster te vinden dat voor elke component ideaal is. In dergelijk geval mag voor enkele componenten van bovenvermelde beperking qua concentratiebereik afgeweken worden of mag de aantoonbaarheidsgrens geëxtrapoleerd worden uit soortgelijke componenten.

4.4.1 MEERVOUDIGE ANALYSE VAN EEN PRAKTIJKMONSTER MET LAAG GEHALTE

Gebruik hiervoor een monster volgens de aanbevelingen in punt 3.4. Analyseer het monster strikt volgens de gebruikelijke analyseprocedure (cfr. Punt 2.12). Analyseer het monster na één of meerdere dagen opnieuw, en vervolg dit totdat tenminste 5 analyseresultaten zijn verkregen. Voer de proeven zo uit dat het geheel de praktijksituatie (qua uitvoerende analisten, omgevingsomstandigheden, volgnummer in reeks, ...) weerspiegelt.

Bereken de standaardafwijking s_R uit de analyseresultaten en hieruit de aantoonbaarheidsgrens

$AG_R = 3 s_R$.

Verhoog de waarde van de aantoonbaarheidsgrens met de gemiddelde waarde van de procedureblanco indien deze meetbaar is en een correctie voor de procedureblanco geen deel uitmaakt van de gebruikelijke analyseprocedure.

Wanneer verschillende praktijkmonsters met laag gehalte meervoudig geanalyseerd werden, wordt de hoogste van de bekomen waarden als uiteindelijke maat voor de aantoonbaarheidsgrens en bepalingsgrens, gehanteerd.

4.4.2 DUPLO-ANALYSE VAN VERSCHILLENDE PRAKTIJKMONSTERS MET LAAG GEHALTE

Gebruik monsters volgens de aanbevelingen in punt 3.4. Analyseer (cfr. punt 2.12) minstens 5 verschillende monsters in duplo, voer beide analyses van een paar niet op dezelfde dag uit en spreid het geheel over tenminste evenveel dagen als het aantal monsterparen.

Bereken s_R als (cfr. punt 4.2.2):

$$s_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{i1} - x_{i2})^2}{2n}}$$

s_R = intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking, in eenheid analyseresultaat
 n = aantal monsters in duplo geanalyseerd, $n \geq 5$
 x_{i1} = eerste analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i
 x_{i2} = tweede analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i

Bereken hieruit de aantoonbaarheidsgrens $AG_R = 3 s_R$.

Verhoog de waarde van de aantoonbaarheidsgrens met de gemiddelde waarde van de procedureblanco indien een correctie voor de procedureblanco geen deel uitmaakt van de gebruikelijke analyseprocedure.

4.5 LINEARITEIT - MODELAFWIJKING

Bij de bepaling van de alineariteit, of meer algemeen de modelafwijking ('lack-of-fit'), wordt de experimentele afwijking ten opzichte van het kalibratiemodel gekwantificeerd. Veelal betreft deze enkel het instrumentele gedeelte van de analyse. Hiervoor kunnen in praktijk de experimentele meetwaarden van een kalibratie gebruikt worden.

Leg het kalibratiemodel vast aan de hand van tenminste 6 verschillende concentratieniveau's, gespreid over het gehele werkgebied. Aanbevolen wordt om bij het validatieonderzoek eenmalig elk concentratieniveau in drievoud te meten, zodat kan nagegaan worden hoe de variantie van herhalingsmetingen varieert met de concentratie.

Voer op de bekomen resultaten een gepaste regressie-analyse uit. Indien er een proportioneel verband is tussen de variantie van herhalingsmetingen en de concentratie wordt best een gewogen regressie toegepast. Het louter gebruiken van een correlatiecoëfficiënt ter bepaling van de lineariteit wordt afgeraden omdat dit een maat is voor de correlatie, niet voor de lineariteit. Het weerhouden kalibratiemodel moet uiteraard ook gehanteerd worden bij de verdere praktijktoepassing van de analysemethode.

Bereken de modelafwijking voor een waarde c van de meetgrootte als:

$$\delta_{c, \text{model}} = X_{c, \text{exp}} - X_{c, \text{model}}$$

met:

$X_{c, \text{exp}}$ experimentele meetwaarde of desgevallend de gemiddelde waarde van de herhalingsmetingen bij een waarde c van de meetgrootte

$X_{c, \text{model}}$ berekende meetwaarde welke volgens het kalibratiemodel bekomen wordt voor een waarde c van de meetgrootte

Zet de modelafwijkingen grafisch uit in functie van de meetgrootte en verifieer of deze random verdeeld zijn, systematische trends wijzen op non-lineariteit. Grote procentuele afwijkingen zijn niet noodzakelijk een indicatie voor alineariteit, maar verdienen niettemin speciale aandacht omdat ze tot een slechte intra-reproduceerbaarheid en hoge meetonzekerheid kunnen leiden. Alternatief kan men de responsfactoren $RF_c = X_c / c$ (of relatieve responsfactoren, bij gebruik van een interne standaard) uitzetten en toetsen ten opzichte van een vastgelegde eis. Meestal houdt zulke eis rekening met de aard van de bepalingmethode.

Een tweede mogelijkheid is de kalibratiegegevens enerzijds met een lineair model en anderzijds met een kwadratisch model te evalueren (ISO 8466-1, 1990). Uit beide modellen wordt de residuele standaardafwijking s_{y1} en s_{y2} verkregen. Het verschil van de varianties DS^2 wordt als volgt berekend:

$$DS^2 = (N - 2)s_{y1}^2 - (N - 3)s_{y2}^2$$

met:

N het aantal concentratieniveaus ($N \geq 6$)
 s_{y1}^2 residuele standaardafwijking bij lineair model
 s_{y2}^2 residuele standaardafwijking bij kwadratisch model
 het aantal vrijheidsgraden f is 1.

Vervolgens worden DS^2 en de variantie van de kwadratische kalibratiefunctie aan een F-test onderworpen om na te gaan of er significante verschillen bestaan. De testwaarde, F_{ber} , wordt bekomen uit:

$$F_{ber} = \frac{DS^2}{s_{y2}^2}$$

Indien $F_{ber} \leq F_{tabel}$, dan leidt de kwadratische functie niet tot een significant beter model, met andere woorden is de kalibratiefunctie lineair.

Indien $F_{ber} > F_{tabel}$, dan wordt het werkgebied verkleind om een lineaire kalibratiefunctie te verkrijgen, ofwel worden de meetwaarden van monsters met de kwadratische functie geëvalueerd.

Een derde mogelijkheid, weliswaar minder fundamenteel, is de berekening van een kwadratische functie, waarna gebruik gemaakt wordt van een t-test om te beoordelen of de coëfficiënt van de kwadratische term significant afwijkt van 0.

Bij vaststelling van een niet-lineair verband wordt aanbevolen om na te gaan hoe relevant het verschil is tussen een resultaat bekomen met een lineaire functie en met een kwadratische functie. Indien dit klein is vergeleken met de meetonzekerheid kan overwogen worden om toch met de

lineaire vergelijking door te gaan en de corresponderende fout mee te verrekenen in de globale meetonzekerheid.

Voor de praktische uitwerking wordt verwezen naar de voorbeelden in CMA/6/C.

4.6 WERKGEBIED

De ondergrens van het werkgebied van een kwantitatieve analysemethode ligt in principe op of boven de bepalingsgrens en binnen het gebied waarvoor de lineariteit werd aangetoond.

Als vuistregel (streefwaarde) wordt in het kader van deze procedure vooropgesteld dat de rapportagegrens, de waarde beneden welke een component als niet kwantificeerbaar ('<') wordt gerapporteerd, hoogstens een vijfde van de toetsingswaarde of normwaarde voor de gemeten monsters bedraagt, tenzij niet haalbaar volgens de huidige stand der techniek². Dit geldt zowel in geval de bepalingsgrens als rapportagegrens fungeert, als in geval van het systematisch gebruik van een rapportagegrens die hoger ligt dan de bepalingsgrens.

Wanneer het snijpunt van de kalibratielijn met de Y-as niet significant verschillend is van nul kan het werkgebied uitgebreid worden tot onder het concentratieniveau van de laagste kalibratiestandaard en tot de bepalingsgrens. In het andere geval wordt aanbevolen de laagste kalibratiestandaard als ondergrens van het werkgebied te beschouwen.

In bepaalde gevallen kan het aangewezen zijn om ook waarden tussen de aantoonbaarheidsgrens en de bepalingsgrens te rapporteren, omdat er wel degelijk informatie in zulke waarden kan zitten zodra over een aantal uitslagen wordt uitgemiddeld. Dergelijke werkwijze dient duidelijk te blijken uit het analyseverslag, bijvoorbeeld door de vermelding van de meetwaarden samen met de bepalingsgrens. Met betrekking tot de in eerste alinea beschreven vuistregel is het onverminderd de bepalingsgrens die aan het criterium moet getoetst worden.

In de meeste gevallen is het werkgebied tot boven het lineaire gebied uit te breiden door verdunning van het monster of door minder monster in bewerking te nemen. Beperkende factoren voor de bovengrens zijn mogelijk, al naargelang de analysemethode, het optreden van geheugeneffecten, de capaciteit van bepaalde voorbereidingsstappen, ...

5 EISEN INZAKE VALIDATIE VAN DE ANALYSEPAKKETTEN VOOR AFVALSTOFFEN EN BODEM

Vooraleer nader in te gaan op minimale eisen, wordt het algemeen kader van de erkenning geschetst. Het uitgangspunt van de erkenningen is totaal verschillend van deze bij de accreditatie. Nochtans vormt de ISO 17025 enerzijds de basis voor de accreditatie van een laboratorium maar dient de norm tegelijk ook toegepast te worden voor de erkenning als laboratorium door de OVAM.

Het instrument 'erkenningen laboratoria' werd door de Vlaamse regering ingevoerd voor het verrichten van analyses op o.a. afvalstoffen en zij bepaalt de voorwaarden en de procedure voor de erkenning. In VLARELbis wordt het toepassingsgebied van de erkenning laboratoria voor de analyses

² In voorkomend geval wordt dit in de betreffende CMA-procedure en/of in een rapport van OVAM of het referentielaboratorium duidelijk aangegeven.

op afvalstoffen en bodem opgesomd. Verschillende Vlaamse milieuwetgevingen vermelden specifieke normen voor bepaalde parameters afhankelijk van het beoogde doel, hetzij als afvalstof (storten, verbranden, hetzij als grondstof (bodemverbeterend middel, bouwstof, bodem) thermisch behandelen dierlijk afval, controle op gevaarseigenschappen) hetzij als bodem (saneren, gebruik als bodem, bouwkundig bodemgebruik). De voormelde normenkaders groeperen dus verschillende parameters die weerspiegeld worden in analysepakketten. Bijlage A bevat de volledige lijst van de pakketten waarvoor laboratoria kunnen erkend worden, vastgelegd door VLARELbis.

Voor afvalstoffen bestaan er zeer veel verschillende monstertypes zodat het onbegonnen werk is om de parameters van de normenkaders in alle afvalstoftypes te valideren. OVAM besliste om een sterk beperkt aantal relevante monstertypes over te houden per hoofdmatrix. Afhankelijk van de milieuwetgeving kunnen voor elk analysepakket 1 of meer hoofdmatrices aangeboden worden met binnen elke hoofdmatrix 1 of meer submatrices of monstertypes. (cfr Bijlage B).

Voor een aantal laboratoria zullen de opgesomde monstertypes niet overeenstemmen met hun courant monsteraanbod. Vanuit het oogpunt van staalaanbod voor erkenningsaanvraag en kwaliteitsopvolging (3^{de} lijnscontrole) is het echter niet mogelijk om met de beschikbare financiële middelen de erkenning voor analysepakketten nog verder uit te splitsen naar welbepaalde monstertypes en tegelijk aan de wettelijke bepalingen (jaarlijks aanbod en controle) te blijven voldoen. Om voormelde redenen wordt geen verdere beperking van het aantal hoofdmatrices per analysepakket toegestaan.

Omwille van voormelde randvoorwaarden zijn in de analysepakketten bepaalde parameter(s) slechts relevant voor specifieke hoofdmatrix of monstertype. Het is dan ook logisch dat de prestatiekenmerken slechts moeten afgeleid worden voor de relevante monstertypes. Bovendien kan de destructie- of analysemethode nog verschillen afhankelijk van het monstertype. OVAM verduidelijkte de eisen inzake methodevalidatie en de te volgen analysemethode voor bepaalde parameters in monstertypes. Ook nadien zijn nog aanvullingen meegedeeld. Alle verdere verfijningen per analysepakket worden gegroepeerd in Bijlage B.

De validatie gebeurt per hoofdmatrix waarbij alle relevante submatrices als monstertype worden meegenomen. Bij voorkeur selecteert het laboratorium voor een bepaald analysepakket per hoofdmatrix uit de opgesomde monstertypes minstens 5 monsters met verschillende aard/herkomst die overeenstemmen met het werkelijke monsteraanbod.

Op deze 5 reële monsters wordt de intrareproduceerbaarheid bepaald via duplo-analyses (met aparte voorbehandeling). Indien voormelde selectie niet mogelijk is, moet het laboratorium uit de opgesomde monstertypes minstens 2 reële monsters met verschillende aard/herkomst selecteren. Op elk monster wordt de analyse minstens in 5-voud uitgevoerd voor de bepaling van intrareproduceerbaarheid.

De aantoonbaarheidsgrens wordt op analoge wijze bepaald, doch met monsters met een hiervoor geschikt gehalte.

Indien de analysemethode voor een submatrix verschillend is ten opzichte van de analysemethode voor de andere submatrices of indien de prestatiekenmerken voor parameter(s) in een submatrix afwijken van deze in de andere submatrices, is een aparte validatie voor de submatrix noodzakelijk.

6 REFERENTIES

- Anal. Chim. Acta (1997), Hartmann et al., nr 338, p. 19-40.
- AOAC Peer Verified Methods Program – Manual on Policies and Procedures, AOAC International, Arlington VA 22201-3301, USA.

- AP 04 SG (1998), 'Accreditatieprogramma bouwstoffenbesluit, onderdeel: samenstelling grond', versie 4, juni 1998.
- EA 2/06 (1997), 'Validation of test methods - General principles and concepts' februari 1997.
- EPA (1982), 'Definition and procedure for the determination of the method detection limit', juli 1982.
- Eurachem (1998), 'The fitness for purpose of analytical methods - A laboratory guide to method validation and related topics', versie 1.0.
- Eurachem/CITAC (2000), 'Quantifying uncertainty in analytical measurement'.
- IUPAC (1995), Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods, Including Detection and Quantification Capabilities, IUPAC Recommendations 1995, Pure and Appl. Chem., 1995, 67, 1699 – 1723.
- ISO 3534-1 (1993), 'Statistics - Vocabulary and symbols - Part 1: Probability and general statistical terms'.
- ISO 5725-1 to -6 (1994), 'Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results'.
- ISO 8466-1 (1990), 'Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics: Part 1 – Statistical evaluation of the linear calibration function', 1st Edition 1990 (E).
- ISO 9169 (1994), 'Air quality - Determination of performance characteristics of measurement methods'.
- ISO GUM / NBN X40-001 (1995), 'Guide to the expression of uncertainty in measurement'
- NBN-ISO 8402 (1990), 'Kwaliteit: Termen en definities'.
- Ontwerp NEN 7777 (2001), 'Milieu - Prestatiekenmerken van meetmethoden', november 2001.
- Pharmaceutisch Weekblad (1992), 'Richtlijnen voor analytische validatie', van de Vaart, nr. 46, p. 1229-1235.
- RIVM (1994), 'Prestatiekenmerken voor meetmethoden. Termen, definities en testprocedures ten behoeve van het Accreditatieprogramma Normalisatie en Validatie van Milieumeetmethoden', van de Wiel et al., Rapportnr. 219101004.
- RvA SC08 (1996), 'Aanvullende criteria voor methode-validatie'.

BIJLAGE A PAKKETTEN WAARVOOR LABORATORIA KUNNEN ERKEND WORDEN

MA Monsternemingen van afvalstoffen en andere materialen en monstervoorbehandeling ter plaatse

MA.2 gebruik als meststof/bodemverbeterend middel

MA.3 gebruik als bouwstof-vaste stoffen

MA.4 verbranden

MA.5 storten

MA.6 eindproducten bij de verwerking van dierlijk afval

MA.7 asbest

MA.7.1 asbest in hopen

MA.7.2 asbest in lagen

A.2 gebruik als meststof/bodemverbeterend middel

A.2.1 gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – anorganische parameters:

zuurtegraad, vocht/droogrest , organische stof, totale stikstof, difosforpentoxide, nitraatstikstof- en ammoniakale stikstof, geleidbaarheid

metalen (totaalconcentratie) :

arsen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel en zink

A.2.2 gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – organische parameters:

BTEXS:

benzeen, toluen, ethylbenzeen, som xylenen en styreen

alkanen:

hexaan, heptaan en octaan

chloorkoolwaterstoffen :

monochloorbenzeen, 1,2-dichloorbenzeen, 1,3-dichloorbenzeen, 1,4-dichloorbenzeen, som trichloorbenzenen, som tetrachloorbenzenen, pentachloorbenzeen en hexachloorbenzeen, 1,2-dichloorethaan, dichloormethaan, trichloormethaan, trichlooretheen, tetrachloormethaan, tetrachlooretheen, vinylchloride, 1,1,1-trichloorethaan, 1,1,2-trichloorethaan, 1,1-dichloorethaan, cis+trans-1,2-dichlooretheen,

polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK):

naftaleen, benzo(a)pyreen, fenantreen, fluoranteen, benzo(a)antraceen, chryseen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(ghi)peryleen, indeno(1,2,3-cd)pyreen

minerale olie

polychloorbifenylen (PCB): PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180

A.2.3 gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – specifieke parameters:

steentjes, groter dan 5 mm

graad van verontreiniging (glas, metaal, kunststoffen) groter dan 2 mm
kiemkrachtige zaden
fytotoxiciteit
rijpheidsgraad
stabiliteit met gesloten respirometer

voorstel pakket A.2.4 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – organische parameters (cfr. VLAREMA 6 inwerkingtreding 5 maart 2018 - het pakket is nog niet in VLAREL opgenomen)

chloorkoolwaterstoffen :
som van 1,2,3,5-tetrachloorbenzeen en 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen, 1,2,3,4-tetrachloorbenzeen, pentachloorbenzeen en hexachloorbenzeen

polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK):
naftaleen, benzo(a)pyreen, fenantreen, fluoranteen, benzo(a)antracene, chryseen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(ghi)peryleen, indeno(1,2,3-cd)pyreen, acenaftaleen, acenaftyleen, antracene, dibenzo(a,h)antracene, fluoreen, pyreen

minerale olie:
fractie C10-C20 en fractie C20-C40

polychloorbifenylen (PCB):
PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180

A.3 gebruik als bouwstof

A.3.1 gebruik als niet-vormgegeven bouwstof

droogrest

metalen (totaalconcentratie en uitloogbare fractie via kolomtest):
arsen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel en zink

BTEXS:
benzeen, toluene, ethylbenzeen, som xylenen en styreen

Alkanen:
hexaan, heptaan en octaan

polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK):
naftaleen, benzo(a)pyreen, fenantreen, fluoranteen, benzo(a)antracene, chryseen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(ghi)peryleen, indeno(1,2,3-cd)pyreen

minerale olie

polychloorbifenylen (PCB):
PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180

A.3.2 gebruik als vormgegeven bouwstof:
dit pakket is een uitbreiding op pakket niet-vormgegeven bouwstof A.3.1

metalen (uitloogbare fractie met maximale beschikbaarheidstest en via standtest):
arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel en zink

pH, sulfaat, chloriden en calcium (via uitloging in de maximale beschikbaarheidstest en in de standtest)
geleidbaarheid (via uitloging in de standtest)

A.3.3 fysische verontreinigingen:
vlottende verontreinigingen, niet-vlottende verontreinigingen en glas

A.4 verbranden:

droogrest, vlampunt, gloeiverlies, totaal organische koolstof (TOC), calorische waarde, pentachloorfenol (PCP), benzo(a)pyreen, chloriden, fluoriden, zwavel, extraheerbare organohalogenverbindingen (EOX)

metalen (totaalconcentratie):
cadmium, thallium, kwik, antimoon, arseen, lood, chroom, kobalt, koper, mangaan, nikkel, vanadium en tin

polychloorbifenylen (PCB)
PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180

A.5 storten

A.5.1 storten – algemene parameters:

droogrest, minerale olie met GC-FID, extraheerbare apolaire koolwaterstoffen met IR, gloeiverlies, totaal organische koolstof (TOC), totaal oplosmiddelen (aspecifiek), totaal extraheerbare organohalogenverbindingen (EOX), steekvastheid (afschuifspanning)

metalen (totaalconcentratie): arseen, thallium, kwik, cadmium, beryllium, barium, lood, chroom, koper, nikkel, zink, molybdeen, antimoon en seleen

Vrije cyaniden
Fluoriden

1-stapsschudproef met bepaling in eluaat van:
pH, arseen, barium, lood, cadmium, chroom totaal, chroom VI, koper, nikkel, kwik, zink, molybdeen, antimoon, seleen, fluoride, cyanide (totaal), ammonium, nitriet, chloride, sulfaat, totaal opgeloste vaste stoffen (TDS), opgeloste organische koolstof (DOC), fenolindex

A.5.2 storten – specifieke organische parameters:

monocyclische aromatische koolwaterstoffen (BTEXS):
benzeen, toluen, ethylbenzeen, som xylenen, styreen

polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK):

naftaleen, benzo(a)pyreen, fenantreen, fluoranteen, benzo(a)antracene, chryseen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(ghi)peryleen, indeno(1,2,3-cd)pyreen

polychloorbifenylen (PCB):

PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180

A.6 microbiologische bepalingen op de eindproducten van verwerkt dierlijk afval:

Salmonella

Enterobacteriaceae

Clostridium perfringens

A.7 asbest

B.1 bodem – vaste deel

klei

organisch materiaal (TOC)

metalen (totaalconcentratie):

arsen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel, zink

cyaniden:

vrije cyaniden, niet-chlooroxideerbare cyaniden

monocyclische aromatische koolwaterstoffen:

benzeen, toluen, ethylbenzeen, som xylenen, styreen

1,2,3-trimethylbenzeen, 1,2,4-trimethylbenzeen, 1,3,5-trimethylbenzeen

alkanen:

hexaan, heptaan en octaan

chloorkoolwaterstoffen:

dichloormethaan, trichloormethaan, tetrachloormethaan, vinylchloride, 1,1-dichloorethaan, 1,2-dichloorethaan, cis+trans-1,2-dichlooretheen, 1,1,1-trichloorethaan, 1,1,2-trichloorethaan, trichlooretheen, tetrachlooretheen, monochloorbenzeen, 1,2-dichloorbenzeen, 1,3-dichloorbenzeen, 1,4-dichloorbenzeen, som trichloorbenzenen, som tetrachloorbenzenen, pentachloorbenzeen en hexachloorbenzeen

chloorfenolen:

2-chloorfenol, 2,4-dichloorfenol, 2,4,5-trichloorfenol, 2,4,6-trichloorfenol, 2,3,4,6-tetrachloorfenol, pentachloorfenol

methyltertiairbutylether

minerale olie

polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK):

naftaleen, acenaftyleen, acenafteen, fluoreen, fenantreen, antraceen, fluoranteen, pyreen, benzo(a)antraceen, chryseen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen, indeno(1,2,3-cd)pyreen, dibenzo(a,h)antraceen, benzo(ghi)peryleen

pH (KCl)

B.4 asbest in bodem

Dit pakket is geen uitbreidingspakket.

B.5 waterbodem

droogrest

klei

organisch materiaal (TOC)

metalen (totaalconcentratie):

arsen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel, zink

cyaniden:

vrije cyaniden, niet-chlooroxideerbare cyaniden

monocyclische aromatische koolwaterstoffen:

benzeen, toluen, ethylbenzeen, som xylenen, styreen

alkanen:

hexaan, heptaan en octaan

minerale olie

organochloorpesticiden (OCP):

aldrin, dieldrin, chlooraan (α en γ - isomeer), DDT, DDE, DDD, hexachloorcyclohexaan (α -, β - en γ - isomeer), endosulfan (α , β en sulfaat)

polychloorbifenylen (PCB):

PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180

polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK):

naftaleen, acenaftyleen, acenafteen, fluoreen, fenantreen, antraceen, fluoranteen, pyreen, benzo(a)antraceen, chryseen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen, indeno(1,2,3-cd)pyreen, dibenzo(a,h)antraceen, benzo(ghi)peryleen

pH (KCl)

B.6 gebruik van bodemmaterialen

Dit pakket is een uitbreiding van het volledige pakket B.1 of het volledige pakket B.5.

polychloorbifenylen (PCB):

PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180

stenen

bodemvreemde materialen

schudtest met bepaling in eluaat van:

arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel, zink, pH en geleidbaarheid

B.7 storten van bodemmateriële

Dit pakket is een uitbreiding van het volledige pakket B.1 of het volledige pakket B.5.

extraheerbare apolaire koolwaterstoffen met IR

gloeiverlies

totaal oplosmiddelen (aspecifiek)

totaal extraheerbare organohalogenenverbindingen (EOX)

steekvastheid (afschuifspanning)

1-stapsschudproef (CMA/2/II/A.12) met bepaling in eluaat van:

pH, arseen, barium, lood, cadmium, chroom totaal, chroom VI, koper, nikkel, kwik, zink, molybdeen, antimoon, seleen, fluoride, cyanide, ammonium, nitriet, chloride, sulfaat, totaal opgeloste vaste stoffen (TDS), opgeloste organische koolstof (DOC), fenolindex

G1 grondwater

metalen (totaalconcentratie):

arseen, cadmium, chroom, koper, kwik, lood, nikkel, zink
chroom VI

cyaniden:

totaal cyaniden

monocyclische aromatische koolwaterstoffen :

benzeen, toluen, ethylbenzeen, som xylenen, styreen

1,2,3-trimethylbenzeen, 1,2,4-trimethylbenzeen, 1,3,5-trimethylbenzeen

chloorkoolwaterstoffen:

dichloormethaan, trichloormethaan, tetrachloormethaan, vinylchloride, 1,1-dichloorethaan, 1,2-dichloorethaan, cis+trans-1,2-dichlooretheen, 1,1,1-trichloorethaan, 1,1,2-trichloorethaan, trichlooretheen, tetrachlooretheen, monochloorbenzeen, 1,2-dichloorbenzeen, 1,3-dichloorbenzeen, 1,4-dichloorbenzeen, som trichloorbenzenen, som tetrachloorbenzenen, pentachloorbenzeen en hexachloorbenzeen

chloorfenolen:

2-chloorfenol, 2,4-dichloorfenol, 2,4,5-trichloorfenol, 2,4,6-trichloorfenol, 2,3,4,6-tetrachloorfenol, pentachloorfenol

methyltertiairbutylether

minerale olie

polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK):

naftaleen, acenaftyleen, acenafteen, fluoreen, fenantreen, antraceen, fluoranteen, pyreen, benzo(a)antraceen, chryseen, benzo(b)fluoranteen, benzo(k)fluoranteen, benzo(a)pyreen, indeno(1,2,3-cd)pyreen, dibenzo(a,h)antraceen, benzo(ghi)peryleen

organochloorpesticiden (OCP):

aldrin, dieldrin, chloordaan (cis+trans), DDT, DDE, DDD, hexachloorcyclohexaan (α , β en γ - isomeer), endosulfan (α , β en sulfaat)

BL.1 omgevingslucht in het kader van bodemverontreiniging

VOC-VOC:

benzeen, toluen, ethylbenzeen, som xylenen, styreen, 1,2,3-trimethylbenzeen, 1,2,4-trimethylbenzeen, dichloormethaan, trichloormethaan, tetrachloormethaan, 1,1-dichloorethaan, 1,2-dichloorethaan, cis+trans-1,2-dichlooretheen, 1,1,1-trichloorethaan, 1,1,2-trichloorethaan, trichlooretheen, tetrachlooretheen, vinylchloride

BIJLAGE B METHODEVALIDATIE VAN ANALYSEPAKKET MET HOOFDMATRI(X)CES EN BIJHORENDE MONSTERTYPES

B.1 Algemeen overzicht per pakket

PAKKET	HOOFDMATRIX	MONSTERTYPES
A.2. gebruik als meststof/bodemverbeterend middel	vloeibare stoffen	ruw digestaat, dunne fractie digestaat
	pasteuze stoffen	zuiveringsslib, dikke fractie digestaat
	vaste stoffen	compost, gedroogd digestaat
A.3 gebruik als bouwstof	pasteuze stoffen	slib van natuursteenbewerking
	vaste stoffen	bouw- en sloopafval, as en slakken
A.4 verbranden	olie	afgewerkte olie
	pasteuze stoffen	zuiveringsslib
	vaste stoffen	houtafval, as en slakken, shredderafval
A.5 storten	pasteuze stoffen	zuiveringsslib
	vaste stoffen	bouw- en sloopafval, shredderafval, as en slakken
A.6 eindproducten bij de verwerking van dierlijk afval	pasteuze stoffen	dierlijk vet
	vaste stoffen	diermeel
A.7 asbest	vaste stoffen	granulaten
B.1 bodem – vaste deel	bodem	bodem
B.4 asbest in bodem	bodem	bodem
B.5 waterbodem	waterbodem	sediment ⁽¹⁾
B.6 gebruik van bodemmateriaal B.5 waterbodem	vaste bodemmateriaal	uitgegraven bodem, vaste deel van de waterbodem
	pasteuze bodemmateriaal ⁽²⁾	sediment ⁽¹⁾
B.7 storten van bodemmateriaal	vaste bodemmateriaal	uitgegraven bodem
	pasteuze bodemmateriaal ⁽²⁾	sediment ⁽¹⁾
G.1 grondwater	water	grondwater
BL.1 omgevingslucht	lucht	bodemlucht, binnenlucht

⁽¹⁾ Zie Figuur 1

⁽²⁾ Grondbrij en bentonietsslib behoren tot de pasteuze bodemmateriaal

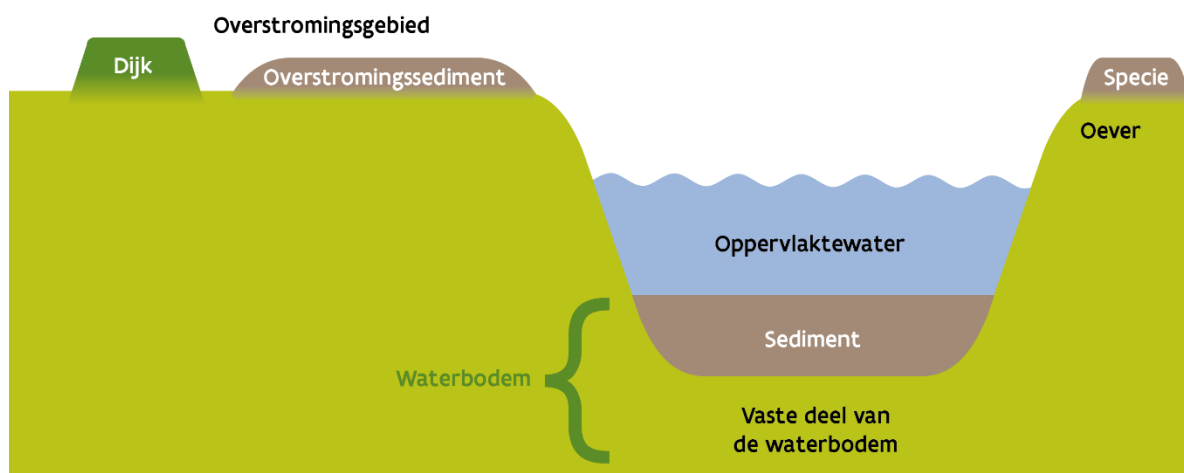
Voor de validatie van materialen voor gebruik als meststof/bodemverbeterend middel zijn in de 3 hoofdmatrices nog vele andere relevante monstertypes mogelijk: nl

- voor vaste stoffen – organisch-biologisch afval (OBA) met mest;
- voor pasteuze stoffen - OBA-mix en diverse organisch-biologische afvalstoffen
- voor vloeibare stoffen - effluënten na biologie, spuiroom.

De validatie moet minimaal gebeuren voor de monstertypes vermeld in de bovenstaande tabel.

Met de vermelding 'as en slakken' als monstertype onder de hoofdmatrix 'vaste stoffen' in de analysepakketten A.3, A.4 en A.5 wordt slechts één monstertype bedoeld wegens de grote gelijkenis.

Figuur 1



B.2 Pakket A.2

De materialen die in aanmerking kunnen komen voor het gebruik als meststof/bodemverbeterend middel (zie lijst in Vlaamse wetgeving) zijn zeer divers qua fysische aard (vloeibaar, pasteus tot vast) en qua samenstelling (gehalte aan organische stof, nutriënten). Bij de opmaak van dit pakket is het analysepakket voor compost (pakket 5) geïntegreerd vermits compost ook gebruikt wordt als meststof/bodemverbeterend middel. Het pakket A.2 is verder uitgesplitst in 3 subpakketten omwille van de sterk verschillende apparatuur en expertise voor het uitvoeren van de proeven.

De CMA-procedures voor de bepaling van de anorganische parameters in compost zijn uitgebreid naar de matrix 'Meststof/bodemverbeterend middel'. Alle methoden zijn aangepast en toepasbaar voor de bepaling van de relevante parameters in materialen die als meststof of bodemverbeterend middel kunnen worden aangewend.

B.2.1 Pakket A.2.1

Zuurtegraad, droogrest (droge stof), organische stof en geleidbaarheid zijn relevante parameters om de bodemverbeterende eigenschappen van het materiaal te kunnen inschatten. Voor het gebruik als meststof maar ook voor de beoordeling van de composterings- en vergistingsprocessen zijn totale stikstof, nitraat- en ammoniakale stikstof belangrijke parameters. De parameter difosforpentoxide wordt zeker in de toekomst relevanter in het kader van de fosfaatverzadiging van landbouwgronden.

In de Vlaamse regelgeving voor het gebruik van materialen als meststof/bodemverbeterend middel (VLAREMA) zijn ondermeer de zware metalen genormeerd terwijl de parameters voor de positieve eigenschappen als bodemverbeteraar/meststof niet rechtstreeks genormeerd zijn. In het Algemeen Reglement van de Certificering voor gft- en groencompost of voor het eindmateriaal van de biologische behandeling van organisch-biologische afvalstoffen (OBA) zijn bepaalde eigenschappen wel genormeerd. Dit Algemeen Reglement is in toepassing van de Vlaamse regelgeving verplicht. Om een juiste beoordeling van alle potentiële stoffen te kunnen maken is ook voor deze laatste parametergroep de correcte bepaling noodzakelijk.

Zoals aangegeven in CMA/5/B.1 kunnen de volgende parameters gemeten worden op de verschillende hoofdmatrices.

PARAMETER	HOOFDMATRIX		
	Vloeibaar	Pasteus	Vast
Vocht/droogrest	X	X	X
Organische stof	X	X	X
pH, elektrische geleidbaarheid, ammonium-N, nitraat-N, totale N	X	X	X
Totaal gehalte aan elementen (zware metalen incl. Hg, P, Ca, K, Mg)	X	X	X

Voor materialen die als meststof/bodemverbeterend middel kunnen worden aangewend, dient de destructie te worden uitgevoerd conform CMA/2/IV/6 (§5.3, §5.5 en §5.6) met uitzondering van vloeibare monsters met een droge stofgehalte < 2%. Deze worden behandeld als een afvalwater en ontsloten conform WAC/III/B/002.

B.2.2 Pakket A.2.2

Dit pakket bevat alle genormeerde parameters voor gebruik als meststof of bodemverbeterend middel zoals opgenomen in VLAREMA 5 en van kracht tot 4 maart 2018. VLAREMA 6 (BS 23 februari 2018) wijzigde de criteria voor grondstoffen. Deze criteria zijn opgenomen in bijlage 2.3.1.A., bijlage 2.3.1.B. en bijlage 2.3.1.C. De conformiteit van de meststof of bodemverbeterend middel met de normering moet ten laatste op 4 maart 2019 aangetoond worden.

In de criteria zijn de parameters alkanen, BTEXS, VOCL's en lagere chloorbenzenen geschrapt, zijn de PAK's uitgebreid van 10 naar 16 en zijn de tetrachloorbenzenen uitgesplitst. Omwille van de gewijzigde inhoud is een nieuw pakket A.2.4 voorgesteld voor VLAREL (zie hieronder). Het nieuwe pakket A.2.4 is echter nog niet opgenomen in VLAREL.

B.2.3 Pakket A.2.3

De parameters, uitgezonderd stabiliteit met gesloten respirometer, werden oorspronkelijk enkel op compoststalen gemeten. Door de verschillende verwerkingstechnieken op afvalstromen ontstaan zeer diverse materialen waarvoor de bepaling van sommige parameters niet of minder relevant is. In dergelijke situatie is de validatie dan ook niet noodzakelijk. Zoals aangegeven in CMA/5/B.1 kunnen de volgende parameters gemeten worden op de verschillende hoofdmatrices.

PARAMETER	HOOFDMATRIX			MONSTERTYPE
	Vloeibaar	Pasteus	Vast	
Steentjes > 5 mm, Verontreiniging > 2 mm en Repirometrische proef Kiemkrachtige zaden	X	X	X	Uitgezonderd voor monsters met droge stof gehalte < 2%
Rijpheidsgraad			X	Enkel van toepassing voor compost (Groen-, GFT- en OBA-compost)

PARAMETER	HOOFDMATRIX			MONSTERTYPE
	Vloeibaar	Pasteus	Vast	

B.2.4 Voorstel Pakket A.2.4

Dit pakket bevat alle genormeerde parameters voor gebruik als meststof of bodemverbeterend middel zoals opgenomen in VLAREMA 6 (BS 23 februari 2018). Deze criteria zijn opgenomen in bijlage 2.3.1.A., bijlage 2.3.1.B. en bijlage 2.3.1.C.

B.3 Pakket A.3

B.3.1 Pakket A.3.1

Het vroegere analysepakket 4.2.8 is opgeheven zodat de PCB moeten gevalideerd worden voor de hoofdmatrices en monstertypes zie B.1.

B.3.2 Pakket A.3.2

Het pakket A.3.2 bevat slechts 2 mobiliteitstesten om de uitloogbaarheid van 8 zware metalen uit een vormgegeven bouwstof te testen. Bijgevolg zijn enkel de vaste monstertypes relevant die als of in V-bouwstof kunnen aangewend worden.

Van de vaste hoofdmatrix komen enkel de monstertypes met bouwkundige eigenschappen als of in vormgegeven bouwstoffen in aanmerking met name bouw- en sloopafval alsook, as en slakken. In de praktijk voldoet bouw- en sloopafval voor gebruik als niet-vormgegeven bouwstof zodat enkel het monstertype 'as en slakken' relevant is.

Voor de maximale beschikbaarheidstest en standtest moeten behalve de 8 metalen ook pH, sulfaat, chloriden en calcium correct gemeten worden om het uitloggedrag juist te kunnen beoordelen. Alhoewel voormelde parameters niet genormeerd zijn moeten ze wel gevalideerd worden. De parameter geleidbaarheid is eveneens te valideren maar enkel relevant voor de standtest.

B.4 Pakket A.4

Door de grote verscheidenheid aan mogelijke monstertypes en het feit dat niet alle parameters op deze monster moeten gemeten worden is de differentiatie van parameters naar de relevante hoofdmatrices en submatrices noodzakelijk. Het vroegere analysepakket 4.2.8 is opgeheven zodat ook de PCB moeten gevalideerd worden.

De parameter "vlampunt" moet enkel in de matrix 'olie' geanalyseerd worden zodat de validatie kan beperkt blijven tot het monstertype olie. De parameter 'oplosmiddelen (aspecifiek)' is geen relevante parameter voor de beoordeling van de status 'einde afval' voor de matrix olie en hoeft dan ook niet meer gevalideerd te worden. De parameters 'gloeiverlies en TOC' zijn evenmin relevante parameters voor de matrix 'olie' zodat zij niet op het monstertype olie moeten gevalideerd worden.

Gloeiverlies en TOC zijn belangrijke parameters voor de karakterisatie van verbrandingsresiduen (Vlarem II normen). Beide parameters zijn ook in zuiveringsslib relevant om na te gaan of minstens 50% brandbare stoffen aanwezig zijn. Voor houtafval zijn deze 2 parameters vanuit milieuoogpunt echter niet relevant.

De parameter “benzo(a)pyreen” moet cfr VLAREM II enkel gemeten worden om te verifiëren of houtafval voldoet aan de richtwaarden voor niet-verontreinigd behandeld houtafval. In de matrix ‘vaste stof’ moet de parameter B(a)p dus enkel in het monstertype ‘houtafval’ gevalideerd worden. Voor de parameter pentachloorfenol (PCP) kan in de milieuvergunning van een meeverbrandingsinstallatie voor gevaarlijke afvalstoffen een maximumgehalte opgelegd worden. Vermits deze parameter momenteel in geen enkele milieuvergunning voor de meeverbranding is opgenomen en er evenmin een gevalideerde CMA-methode voor PCP-bepaling in andere materialen dan houtafval bestaat, dient de parameter PCP voorlopig enkel in het monstertype ‘houtafval’ gevalideerd te worden (cfr richtwaarden houtafval).

Droogrest is een relevante parameter voor alle monstertypes (voor matrix olie is het watergehalte relevant).

De parameters (calorische waarde, F, Cl, S, metalen en EOX) zijn specifiek gericht naar de controle van de input voor verbranding met het oog op de bedrijfsvoering en de meetfrequentie van de emissieparameters. Het monstertype ‘as en slakken’ kan geschrapt worden. Voor de calorische waarde is de bepaling van de aantoonbaarheidsgrens niet relevant vermits de toetsingswaarde minstens 5 MJ/kg bedraagt.

Het verbranden van PCB-houdend afval is verboden in de cementovens en aangezien olie en shredderafval hoogcalorische afvalstoffen zijn, moeten de laboratoria erkend voor verbranden correct kunnen bepalen of deze afvalstoffen al dan niet PCB-houdend zijn. Shredderafval en olie zijn dan ook relevante matrices voor de validatie van PCB.

In eerste instantie is de verbranding van afvalstoffen met PCB aan te duiden als een verwijderingshandeling. De minimale oventemperatuur wordt bepaald door de norm van 1% voor totaal gehalogeneerde verbindingen met onder andere PCB. Afvalstoffen met meer dan 1% totaal gehalogeneerde verbindingen moeten verbrand bij minimum 1100 °C. De andere afvalstoffen mogen verbrand worden bij een minimum temperatuur van 850 °C.

Belangrijker bij de beoordeling van afvalstoffen die verbrand worden is de Richtlijn 96/59/EG van de Raad van 16 september 1996 betreffende de verwijdering van polychloorfifenylen en polychloorterfenylen (PCB's/PCT's) en bijhorend normenkader. Het totaal PCB-gehalte wordt gedefinieerd als 5 maal de som van de gehalten van PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 en PCB-180 (6 congenen). Een afvalstof is PCB-houdend indien het voornoemde totaal PCB-gehalte hoger is dan de grenswaarde van 50 ppm, zoals opgenomen in de Europese Richtlijn 96/59/EG en de daaruit omgezette vigerende Vlaamse wetgeving.

De analyse van PCB moet dienen om een afvalstof al dan niet als PCB-houdend aan te duiden. Voor het gebruik van opgewerkte afgewerkte olie als brandstof (einde afvalcriterium) bedraagt de norm voor totaal PCB gehalte 5 ppm.

Pakket A.4				
PARAMETER	HOOFDMATRIX			MONSTERTYPES
	olie	pasteus	vast	
Droogrest	X	X	X	zie B.1 (1)
Vlampunt	X			Olie
Gloeiverlies		X	X	Zuiveringsslib, as en slakken, shredderafval

Pakket A.4				
TOC		X	X	Zuiveringsslib, as en slakken, shredderafval
Benzo(a)pyreen, PCP			X	houtafval
Calorische waarde	X	X	X	Olie, Zuiveringsslib, houtafval, shredderafval
Chloriden Fluoriden Zwavel	X	X	X	Olie, Zuiveringsslib, houtafval, shredderafval
Metalen	X	X	X	Olie, Zuiveringsslib, houtafval, shredderafval
EOX	X	X	X	Olie, Zuiveringsslib, shredderafval
PCB	X		X	Olie, shredderafval

(1) Voor olie: bepaling van watergehalte

B.5 Pakket A.5

De parameter steekvastheid in het analysepakket A.5 dient niet gevalideerd te worden in de hoofdmatrix 'vaste stoffen' vermits de bepaling van steekvastheid enkel op pasteuze materialen relevant is.

PCB is een genormeerde parameter voor stortplaatsen voor inerte materialen. Voor pakket A.5.2 dient de validatie voor PCB te gebeuren op alle relevante monstertypes van vaste stoffen.

B.6 Pakket A.6

De bacteriologische parameters in de eindproducten van verwerkte dierlijke bijproducten moeten gevalideerd worden op een vloeibare fractie en een vaste fractie respectievelijk dierlijk vet en diermeel.

B.7 Pakket A.7

De validatie van asbest gebeurt op gerecycleerd granulaat of op verharding/funderingsmateriaal.

B.8 Pakket B.4, B.5, B.6 en B.7

Bodemmaterialen zijn afkomstig uit de bodem en naargelang de manier en de plaats waarop deze materialen aan de bodem onttrokken worden, spreekt men van uitgegraven bodem, bagger- en ruimingsspecie, grondbrij of bentonietslib. De bodemmaterialen zijn in aard en samenstelling vergelijkbare materialen. De droge stof van de bodemmaterialen kan echter sterk verschillen naargelang de plaats van oorsprong. De bodemmaterialen hebben bij gebruik een vergelijkbare milieu-impact behalve voor het aspect water en de eventuele hulpstoffen bij boringen.

Sinds 1 april 2019 bestaat er in de Vlarebo één gebruikskader voor alle bodemmaterialen. De verschillende analysepakketten zijn van toepassing naargelang de aard, herkomst en gebruik van de bodemmaterialen.

Het watergehalte in sediment (bagger- en ruimingsspecie) of bentonietslib/grondbrij is doorgaans veel hoger dan in (uitgegraven) bodem. Dit verschil kan de prestatiekenmerken voor organische parameters op een significante wijze beïnvloeden. Validatie gebeurt daarom ook op de 2 hoofdmatrices.

B.9 Pakket BL.1

Dit pakket werd al opgenomen in Vlarel, maar een CMA-methode is voorlopig nog niet beschikbaar.

BIJLAGE C RICHTLIJNEN MET BETREKKING TOT ADDITIE

C.1 ALGEMENE RICHTLIJNEN VOOR ADDITIE

De additie van de component gebeurt proportioneel. Er wordt optimaal tussen 50% en 200% van de in het oorspronkelijk monster aanwezige hoeveelheid toegevoegd.

Het concentratieverschil dient voldoende groot te zijn in verhouding tot de beoogde meetonzekerheid, zonder evenwel de gelijkenis met praktijkmonsters in het gedrang te brengen.

De additie dient zodanig te gebeuren dat er minimale verdunning van het monster (behoud van matrix) optreedt. De verdunning bedraagt bij voorkeur niet meer dan 1% (m/m, v/v of v/m).

De additie dient zodanig uitgevoerd te worden dat de meetonzekerheid op het monster en het geaddeerd monster vergelijkbaar blijven (met behulp van voldoende betrouwbare standaardoplossing, ...).

C.2 SPECIFIEKE RICHTLIJNEN VOOR ADDEREN VAN VERSCHILLENDE MATRICES VOOR ORGANISCHE PARAMETERS

C.2.1 Adderen aan vaste materialen

Matig vluchtige verbindingen

Afhankelijk van de grootte van de hoeveelheid materiaal, die voor de bepaling ingezet moet worden, moet een volume (ongeveer een tiende van het monstervolume) van een polair oplosmiddel (methanol, 2-propanol, aceton, ...) met een gekende hoeveelheid van te bepalen componenten, worden toegevoegd. Breng deze hoeveelheid niet op één plaats aan maar verdeel over het materiaal. Homogeniseer het monster en laat het oplosmiddel gedurende een voldoende lange tijd aan de lucht verdampen (bijvoorbeeld een nacht). Homogeniseer het monster opnieuw.

Vluchtige verbindingen

Breng een hoeveelheid materiaal in een recipiënt en voeg de hoeveelheid oplosmiddel toe die voor de extractie/ontsluiting nodig is. Voeg vervolgens een gekende, kleine hoeveelheid (< 1 % v/v) van een oplossing met componenten toe. Deze oplossing dient met hetzelfde oplosmiddel aangemaakt te zijn als deze die voor de extractie/ontsluiting wordt gebruikt. Sluit de recipiënt af, homogeniseer en laat gedurende een voldoende lange tijd inwerken (bijvoorbeeld een nacht). Homogeniseer het monster opnieuw.

C.2.2 Adderen aan vloeistoffen

Waterige oplossingen

Indien de componenten voldoende goed oplossen in water (bijv. fenolen, polaire pesticiden, ...) wordt in het monster een klein volume (< 0,1 % v/v) met een gekende hoeveelheid van de te bepalen stoffen gebracht. Deze stoffen dienen opgelost in een met water mengbaar oplosmiddel (methanol, 2-propanol, aceton, ...). Homogeniseer het monster.

Indien het componenten betreft die niet goed in water oplossen, brengt men in het geval van een vloeistof/vloeistof extractie eerst het monster over naar een scheitrechter en voert men nadien de additie (< 0,1 % v/v) uit. Wederom zijn de componenten in een met water mengbaar oplosmiddel opgenomen. Spoel de monsterrecipiënten na met het voor de extractie te gebruiken oplosmiddel.

Een andere mogelijkheid is het toevoegen van een additief waarmee de apolaire componenten in de matrix worden gehouden (bijvoorbeeld: 2-propanol, detergenten, ...). In dit geval kan men werken zoals voor polaire verbindingen aangegeven.

Olie

Voeg aan een gekende hoeveelheid materiaal een kleine hoeveelheid ($< 0,1\%$ v/v) oplossing toe met daarin de te bepalen componenten. Gebruik een oplosmiddel dat goed mengbaar is met de te onderzoeken olie (2-propanol, aceton, hexaan, ...). Homogeniseer het monster.

BIJLAGE D MINIMALE EISEN MET BETREKKING TOT RAPPORTAGEGRENZEN

De erkende laboratoria en de VITO hebben in het kader van de ISO 17025 prestatiekenmerken afgeleid voor de parameters die onder de erkenning vallen. Door de VITO werden deze verzameld en verwerkt. Er is bij de verwerking vanuit gegaan dat deze data eveneens de monstervoorbehandeling omvatten. Bij het afleiden van de prestatie-eisen werd geëvalueerd wat in het kader van de wetgeving vereist is en wat analytisch haalbaar is. De resultaten werden besproken in de werkgroepen anorganische en organische parameters.

Indien bij de analyse de minimale rapportagegrens niet kan gehaald worden, moeten aanpassingen aan de analysegang ervoor zorgen dat de minimale rapportagegrens toch bereikt wordt. Deze aanpassingen worden op het analyserapport vermeld. Als de minimale rapportagegrens ondanks de aanpassingen niet kan gehaald worden, wordt de verhoogde rapportagegrens gerapporteerd samen met de doorgevoerde aanpassingen.

D.1 Pakket A.2.1 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – monstertype compost

Parameters	Eenheden	GFT KDS ⁽¹⁾	GFT norm	Groen KDS ⁽¹⁾	Groen norm	Rapportage -grens
Vocht	gew.% op vers gewicht	< 50 (<45)	< 55 (<50)	< 50 (<45)	< 55 (50)	-
pH			6,5-9,5		6,5-9,5	-
Organische stof	gew. % op vers gewicht	>16 (>18)	> 14 (>16)	>16 (>18)	> 14 (>16)	-
Totale stikstof	gew.% N op vers gewicht					-
Ammoniakale stikstof	mg NH ₄ -N/l compost op vers gewicht					20
Nitraat stikstof	mg NO ₃ -N/l compost op vers gewicht					10
Geleidbaarheid* bij 25°C *(in 1/5 verdunning)	µS/cm op vers gewicht					-
Zware metalen						
Arseen	mg/kg d.s.	15	20	15	20	5 2
Cadmium	mg/kg d.s.	1,5	2	1,5	2	0,5
Koper	mg/kg d.s.	90	150	90	150	15
Lood	mg/kg d.s.	120	150	120	150	25
Chroom	mg/kg d.s.	70	70	70	70	15
Nikkel	mg/kg d.s.	20	30	20	30	4
Zink	mg/kg d.s.	300	400	300	400	50
Kwik	mg/kg d.s.	1	1	1	1	0,2
Kiemkrachtige zaden	aantal/l op vers gewicht	1	1	1	1	afwezig
Steentjes > 5 mm	gew.% op vers gewicht	< 2	< 4	< 2	< 4	< 0,05
Verontreinigingen > 2 mm	gew.% op vers gewicht					< 0,05
Verontreinigingen > 2 mm	gew.% op droog gewicht	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,1
Fytotoxiciteit	%	-	-	-	-	< 1
T max	°C	< 40	< 45	< 30	< 40	-

(1) KDS: kwaliteitsdoelstelling

() eis voor VLACO label

D.2 Pakket A.2.1 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – anorganische VLAREMA parameters

Grondstoffen > 2% droge stof (ds)				Grondstoffen < 2% droge stof per liter (l)		
	Eenheid	Norm Vlarema Besluit Vlaamse Regering 22/12/2017 Bijlage 2.3.1.A	Rapportage- grens		Norm Vlarema Besluit Vlaamse Regering 22/12/2017 Bijlage 2.3.1.B	Rapportage- grens
Arseen	mg/kg ds	20	2	mg/l	0,4	0,04
Cadmium	mg/kg ds	6	0,5	mg/l	0,12	0,01
Chroom	mg/kg ds	150	15	mg/l	3	0,3
Koper	mg/kg ds	800	15	mg/l	16	0,3
Lood	mg/kg ds	300	25	mg/l	6	0,5
Nikkel	mg/kg ds	100	4	mg/l	2	0,08
Zink	mg/kg ds	1500	50	mg/l	30	1
Kwik	mg/kg ds	1	0,2	mg/l	0,02	0,01

D.3 Voorstel pakket A.2.4 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – organische parameters

1) Stalen met meer dan 2% droge stof (ds)

	Eenheid	Normw. Vlarema Besluit Vlaamse Regering 22/12/2017 Bijlage 2.3.1.A	1/5 norm	1/2 norm	Rapportage- grens ⁽¹⁾
Hogere chloorbenzenen					
som van 1,2,3,5-tetrachloorbenzenen en 1,2,4,5-tetrachloorbenzenen	mg/kg ds	4	0,8	2	0,4
1,2,3,4-tetrachloorbenzenen	mg/kg ds	2	0,4	1	0,2
pentachloorbenzenen	mg/kg ds	1,5	0,3	0,75	0,15
hexachloorbenzenen	mg/kg ds	0,5	0,1	0,25	0,05
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen					
acenaften	mg/kg ds	10	2	5	1
acenaftyleen	mg/kg ds	10	2	5	1
antraceen	mg/kg ds	5	1	2,5	0,5
naftaleen	mg/kg ds	3	0,6	1,5	0,3
benzo(a)pyreen	mg/kg ds	3	0,6	1,5	0,3
fenantreen	mg/kg ds	10	2	5	1
fluoranteen	mg/kg ds	10	2	5	1

	Eenheid	Normw. Vlarema Besluit Vlaamse Regering 22/12/2017 Bijlage 2.3.1.A	1/5 norm	1/2 norm	Rapportage- grens ⁽¹⁾
benzo(a)antraceen	mg/kg ds	3	0,6	1,5	0,3
chryseen	mg/kg ds	3	0,6	1,5	0,3
benzo(b)fluoranteen	mg/kg ds	10	2	5	1
benzo(k)fluoranteen	mg/kg ds	5	1	2,5	0,5
benzo(ghi)peryleen	mg/kg ds	5	1	2,5	0,5
indeno(1,2,3-cd)pyreen	mg/kg ds	5	1	2,5	0,5
dibenzo(a,h)antraceen	mg/kg ds	5	1	2,5	0,5
fluoreen	mg/kg ds	10	2	5	1
pyreen	mg/kg ds	3	0,6	1,5	0,3
Minerale olie					
Fractie C10-C20	mg/kg ds	560	112	280	100
Fractie C20-C40	mg/kg ds	5600	1120	2800	1000
Polychloorbifenylen (som 7 PCB's)					
Som 7 PCB's	mg/kg ds	0,6	0,12	0,3	0,2
PCB 28	mg/kg ds				(0,025)
PCB 52	mg/kg ds				(0,025)
PCB 101	mg/kg ds				(0,025)
PCB 118	mg/kg ds				(0,025)
PCB 153	mg/kg ds				(0,025)
PCB 138	mg/kg ds				(0,025)
PCB 180	mg/kg ds				(0,025)

⁽¹⁾ de rapportagegrenzen van de individuele PCBs zijn toetsingswaarden

2) Stalen met minder dan 2% droge stof per liter

	Eenheid	Normw. Vlarema Besluit Vlaamse Regering 22/12/2017 Bijlage 2.3.1.A	1/5 norm	1/2 norm	Rapportage- grens ⁽¹⁾
Hogere chloorbenzenen					
som van 1,2,3,5-tetrachloorbenzeen en 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	µg/l	80	16	40	10
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	µg/l	40	8	16	5
pentachloorbenzeen	µg/l	30	6	15	5
hexachloorbenzeen	µg/l	10	2	4	2
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen					
acenaftteen	µg/l	200	40	100	40
acenaftyleen	µg/l	200	40	100	40

antracene	µg/l	100	20	50	20
naftaleen	µg/l	60	12	30	10
benzo(a)pyreen	µg/l	60	12	30	10
fenantreen	µg/l	200	40	100	40
fluoranteen	µg/l	200	40	100	40
benzo(a)antracene	µg/l	60	12	30	10
chryseen	µg/l	60	12	30	10
benzo(b)fluoranteen	µg/l	200	40	100	40
benzo(k)fluoranteen	µg/l	100	20	50	20
benzo(ghi)peryleen	µg/l	100	20	50	20
indeno(1,2,3-cd)pyreen	µg/l	100	20	50	20
dibenzo(a,h)antracene	µg/l	100	20	50	20
fluoreen	µg/l	200	40	100	40
pyreen	µg/l	60	12	30	10
Minerale olie					
Fractie C10-C20	mg/l	11,2	2,2	5,6	5
Fractie C20-C40	mg/l	112	22,4	56	20
Polychloorbifenylen (som 7 PCB's)					
Som 7 PCB's	µg/l	12	2,4	6	4
PCB 28	µg/l				(0,5)
PCB 52	µg/l				(0,5)
PCB 101	µg/l				(0,5)
PCB 118	µg/l				(0,5)
PCB 153	µg/l				(0,5)
PCB 138	µg/l				(0,5)
PCB 180	µg/l				(0,5)

(1) de rapportagegrenzen van de individuele PCBs zijn toetsingswaarden

D.4 Pakket A.3.1 Gebruik als bouwstof – pasteus en vast

Metalen (totaalconcentratie)			
Parameter	Eenheid	Norm	Rapportagegrens*
		Waarden vrij gebruik van uitgegraven bodem Cfr Bijlage V Vlarebo	
Arseen	mg/kg ds	35	10
Cadmium	mg/kg ds	1.2	0,5
Chroom	mg/kg ds	91	20
Koper	mg/kg ds	72	10
Kwik	mg/kg ds	1.7	0,1
Lood	mg/kg ds	120	20
Nikkel	mg/kg ds	48	10
Zink	mg/kg ds	200	20

* Rapportagegrens enkel van toepassing voor analyse van afvalstoffen voor gebruik als bouwstof volgens Artikel 2.3.2.1 van Vlarema: *Rekening houdend met de geldende voorwaarden voor werken of bouwstoffen moeten de volgende voorwaarden om afvalstoffen als grondstof te gebruiken als bouwstof worden nageleefd :*

1. *de maximale totaalconcentratie aan metalen, voor gebruik als bouwstoffen, bepaald in bijlage 2.3.2.A, is een richtwaarde. Voor de metalen waarbij de totaalconcentraties lager zijn dan de waarden voor vrij gebruik van uitgegraven bodem, vermeld in bijlage V van het VLAREBO, moet de uitloogbaarheid niet bepaald worden.*

<i>Uitloogbaarheid metalen (kolomtest CMA/2/II/A.9.1 bij L/S=10 l/kg ds)</i>						
	Norm mg/kg ds	Norm µg/l	1/5 norm µg/l	1/2 norm µg/l	RG µg/l	RG mg/kg ds
Arseen	0,8	80	16	40	15	0,15
Cadmium	0,03	3	0,6	1,5	1,5	0,015
Chroom	0,5	50	10	25	10	0,1
Koper	0,5	50	10	25	10	0,1
Kwik	0,02	2	0,4	1	0,5	0,005
Lood	1,3	130	26	65	20	0,2
Nikkel	0,75	75	15	37,5	10	0,1
Zink	2,8	280	56	140	50	0,5

	Eenheid	Normw. VLAREBO bijlage VI ⁽¹⁾	1/5 norm VLAREBO bijlage VI	Rapportage- grens ⁽²⁾
<i>Monocyclische aromatische koolwaterstoffen</i>				
benzeen	mg/kg ds	0,5	0,1	0,2
tolueen	mg/kg ds	15	3	0,2
ethylbenzeen	mg/kg ds	5	1	0,2
xylenen (som)	mg/kg ds	15	3	0,2
styreen	mg/kg ds	10	2	0,2
<i>Alkanen</i>				
hexaan	mg/kg ds	1,2	0,25	0,5
heptaan	mg/kg ds	20	4	1
octaan	mg/kg ds	60	12	1
<i>Polycyclische aromatische koolwaterstoffen</i>				
naftaleen	mg/kg ds	6	1,2	0,5
benzo(a)pyreen	mg/kg ds	7,2	1,4	0,2
fenantreen	mg/kg ds	30	6	0,2
fluoranteen	mg/kg ds	30	6	0,5
benzo(a)antraceen	mg/kg ds	30	6	0,1
chryseen	mg/kg ds	20	4	0,3
benzo(b)fluoranteen	mg/kg ds	4,4	0,9	0,5
benzo(k)fluoranteen	mg/kg ds	10	2	0,5
benzo(ghi)peryleen	mg/kg ds	10	2	0,2
indeno(1,2,3-cd)pyreen	mg/kg ds	15	3	0,2
<i>Minerale olie</i>	mg/kg ds	1000	200	100
<i>Polychloorbifenylen (som 7 PCB's)</i>				
Som 7 PCB's	mg/kg ds	0,5	0,1	0,1
PCB 28	mg/kg ds			(0,015)
PCB 52	mg/kg ds			(0,015)
PCB 101	mg/kg ds			(0,015)
PCB 118	mg/kg ds			(0,015)
PCB 153	mg/kg ds			(0,015)
PCB 138	mg/kg ds			(0,015)
PCB 180	mg/kg ds			(0,015)

⁽¹⁾ VLAREBO bijlage VI bouwkundig bodemgebruik

⁽²⁾ de rapportagegrenzen van de individuele PCBs zijn toetsingswaarden

D.5 Pakket A.4 Verbranden – olie, pasteus en vast

Parameter	Eenheid	Norm of grens-waarde voor olie	RG olie	RG pasteus/shredder	RG as/slakken	Norm hout	RG hout
Watergehalte	m/m %	0.5	0.4	niet relevant	niet relevant		niet relevant
Sedimentgehalte	m/m%	0.1	0.05				
Vlampunt	°C		40°C	nvt	nvt		nvt
Gloeiverlies	m/m% ds		nvt	niet relevant	niet relevant		nvt
TOC	m/m%C ds		nvt	1%	1%		nvt
EOX	mg/kg ds		200	200			nvt
Pentachloorfenol (PCP)	mg/kg ds		nvt	nvt	nvt	3	0,6
Benzo(a)pyreen	mg/kg ds		nvt	nvt	nvt	0,5	0,1
Calorische waarde	mg/kg ds	-	niet relevant	niet relevant	nvt		niet relevant
Chloriden	mg/kg ds	200	50	150	nvt	600	150
Fluoriden	mg/kg ds	-		40	nvt	30	10
Zwavel	mg/kg ds	10.000		100	nvt		100
Elementen (totaalconcentratie)							
Cadmium	mg/kg ds	*	1	5			
Thallium	mg/kg ds	-	1	20			
Kwik	mg/kg ds	1	0,5	0,5			
Antimoon	mg/kg ds	-	1	20			
Arseen	mg/kg ds	*	1	20		2	1
Lood	mg/kg ds	*	1	20		90	10
Chroom	mg/kg ds	*	1	20		30	5
Kobalt	mg/kg ds	*	1	20			
Koper	mg/kg ds	*	1	20		20	5
Mangaan	mg/kg ds	*	1	20			
Nikkel	mg/kg ds	*	1	20			
Vanadium	mg/kg ds	-	1	20			
Tin	mg/kg ds	*	1	20			
Zink	mg/kg ds	15	1				
Calcium	mg/kg ds	30	10				
Fosfor	mg/kg ds	15	7.5				

Nvt: niet van toepassing

* Einde afval criterium brandstof norm: $\sum (\text{As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Pb, Ni, Sn}) < 25 \text{ mg/kg}$. Voor de berekening van de som van deze elementen wordt het gehalte per element lager dan de rapportagegrens gelijk gesteld aan 0 (lower bound benadering).

Parameter	Eenheid	Grenswaarde PCB-houdend	1/5 Grenswaarde	Rapportagegrens ⁽¹⁾
Totaal PCB ⁽²⁾	mg/kg ds	50	10	10
Som van de 6 merker PCB	mg/kg ds	10	2	2
PCB 28	mg/kg ds			(0,3)
PCB 52	mg/kg ds			(0,3)
PCB 101	mg/kg ds			(0,3)
PCB 138	mg/kg ds			(0,3)
PCB 153	mg/kg ds			(0,3)
PCB 180	mg/kg ds			(0,3)

⁽¹⁾ de rapportagegrenzen voor individuele merker-PCBs zijn indicatief

⁽²⁾ het totaal PCB-gehalte wordt gedefinieerd als 5 maal de som van de gehalten van PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 en PCB-180 (6 congenen). Bij het berekenen van de som worden individuele PCB gehalten kleiner dan de rapportagegrens gelijkgesteld aan 0.

Parameter	Eenheid	Einde afval criterium brandstof norm PCB	1/5 Grenswaarde	Rapportagegrens ⁽¹⁾
Totaal PCB ⁽²⁾	mg/kg ds	5	1	1
PCB 28	mg/kg ds			(0,1)
PCB 52	mg/kg ds			(0,1)
PCB 101	mg/kg ds			(0,1)
PCB 138	mg/kg ds			(0,1)
PCB 153	mg/kg ds			(0,1)
PCB 180	mg/kg ds			(0,1)

⁽¹⁾ de rapportagegrenzen voor individuele merker-PCBs zijn indicatief

⁽²⁾ het totaal PCB-gehalte wordt gedefinieerd als 5 maal de som van de gehalten van PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 en PCB-180 (6 congenen). Bij het berekenen van de som worden individuele PCB gehalten kleiner dan de rapportagegrens gelijkgesteld aan 0.

D.6 Pakket A.5.1 stortplaatsen – pasteus en vast

Parameter	Eenheid	Normw	1/5 norm	1/2 norm	Rapportagegrens
Droogrest	m/m%				niet relevant
Minerale olie met GC-FID	mg/kg ds	500	100	250	100
TCE extraheerbare (apolaire) stoffen met IR	m/m % DS	2	0,4	1	0,1
Oplosmiddelen (aspecifiek)	%	1	0,2	0,5	0,2
EOX	mg Cl/kg ds	1000	200	500	200
Gloeiverlies	m/m % ds	10%	2	5	2
Totaal organische koolstof (TOC)	m/m% C ds	3			1
Steekvastheid	kN/m ²	10	2	5	2

1-stapsschudproef (CMA/2/II/A.12) met bepaling in eluaat van:						
Parameter	Eenheid	Normw	1/5 norm	1/2 norm	Rapportage-grens	mg/kg ds bij L/S 10
pH	-				niet relevant	niet relevant
Arseen	µg/l	50	10	25	15	0,15
Barium	µg/l	2000	400	1000	400	4
Lood	µg/l	50	10	25	20	0,2
Cadmium	µg/l	4	0,8	2	1,5	0,015
Chroom totaal	µg/l	50	10	25	10	0,1
Chroom VI	µg/l	500	100	250	100	1
Koper	µg/l	200	40	100	40	0,4
Nikkel	µg/l	40	8	20	10	0,1
Kwik	µg/l	1	0,2	0,5	0,5	0,005
Zink	µg/l	400	80	200	50	0,5
Molybdeen	µg/l	50	10	25	15	0,15
Antimoon	µg/l	6	1,2	3	3	0,03
Seleen	µg/l	10	2	5	5	0,05
Fluoride	mg/l	1	0,2	0,5	0,2	2
Cyanide	mg/l	1	0,2	0,5	0,2	2
Chloride	mg/l	80	16	40	20	200
Sulfaat	mg/l	100	20	50	20	200
Ammonium	mg/l	1000	200	500	200	2000
Nitriet	mg/l	30	6	3	6	60
Totaal opgeloste vaste stoffen (TDS)	mg/l	400	80	200	100	1000
Opgeloste organ. koolstof (DOC)	mg/l	50	10	25	10	100
Fenolindex	µg/l	100	20	50	20	0.2

D.7 Pakket A.5.2 stortplaatsen – pasteus en vast

Parameter	Eenheid	Normw ⁽¹⁾	1/5 norm	1/2 norm	Rapportagegrens
<i>Monocyclische aromatische koolwaterstoffen</i>					
Som BTEX	mg/kg ds	6	1,2	3	1
Benzeen	mg/kg ds	0,5	0,1	0,25	0,2
Tolueen	mg/kg ds	6	1,2	3	0,2
Ethylbenzeen	mg/kg ds	5	1	2,5	0,2
Xylenen (som)	mg/kg ds	6	1,2	3	0,2
Styreen	mg/kg ds	1,5	0,3	0,75	0,2
<i>Polycyclische aromatische koolwaterstoffen</i>					
Naftaleen	mg/kg ds	20	4	10	0,5
Benzo(a)pyreen	mg/kg ds	8,5	1,7	4,25	0,2
Fenantreen	mg/kg ds	30	6	15	0,2
Fluoranteen	mg/kg ds	40	8	20	0,5
Benzo(a)antraceen	mg/kg ds	35	7	17,5	0,1
Chryseen	mg/kg ds	400	80	200	0,3
Benzo(b)fluoranteen	mg/kg ds	55	11	27,5	0,5
Benzo(k)fluoranteen	mg/kg ds	55	11	27,5	0,5
Benzo(ghi)peryleen	mg/kg ds	35	7	17,5	0,2
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	mg/kg ds	35	7	17,5	0,2

(1) inerte en niet-gevaarlijke afvalstoffen

Parameter	Eenheid	Normw.	1/5 Grenswaarde	Rapportagegrens ⁽¹⁾
Totaal PCB (som van de 7)	mg/kg ds	1	0,2	0,2
PCB 28	mg/kg ds			(0,025)
PCB 52	mg/kg ds			(0,025)
PCB 101	mg/kg ds			(0,025)
PCB 118	mg/kg ds			(0,025)
PCB 138	mg/kg ds			(0,025)
PCB 153	mg/kg ds			(0,025)
PCB 180	mg/kg ds			(0,025)

(1) de rapportagegrenzen voor individuele merker-PCBs zijn indicatief

D.8 Pakket G.1 Grondwater en B.1 Bodem

GRONDWATER	Eenheid	BSN norm ⁽¹⁾	Richtw. ⁽²⁾	1/5 BSN	1/5 RW	1/2 RW	Rapportage-grens
Metalen							
Arseen	µg/l	20	12	4	2,4	6	10
Cadmium	µg/l	5	3	1	0,6	1,5	1,5
Chroom	µg/l	50	30	10	6	15	10
Koper	µg/l	100	60	20	12	30	20
Kwik	µg/l	1	0,6	0,2	0,12	0,3	0,2
Lood	µg/l	20	12	4	2,4	6	10
Nikkel	µg/l	40	24	8	4,8	12	10
Zink	µg/l	500	300	100	60	150	50
Chroom(VI)	µg/l						15
Petroleumkoolwaterstoffen							
benzeen	µg/l	10	2	2	0,4	1	1
tolueen	µg/l	700	20	140	4	10	4
ethylbenzeen	µg/l	300	20	60	4	10	4
m+p-xyleen	µg/l						2
o-xyleen	µg/l						1
xylenen (som)	µg/l	500	20	100	4	10	
styreen	µg/l	20	10	4	2	5	2
MTBE	µg/l	300	20	60	4	10	4
Minerale olie	µg/l	500	300	100	60	150	100
Gechloreerde solventen							
dichloormethaan	µg/l	20	5	4	1	2,5	2,5
tetrachloormethaan	µg/l	2	1,2	0,4	0,2	0,6	0,6
tetrachlooretheen	µg/l	40	5	8	1	2,5	1
trichlooretheen	µg/l	70	5	14	1	2,5	1
1,1,1-trichloorethaan	µg/l	500	5	100	1	2,5	1
1,1,2-trichloorethaan	µg/l	12	5	2,4	1	2,5	1
1,1-dichloorethaan	µg/l	330	5	66	1	2,5	1
cis-1,2-dichlooretheen	µg/l						1,2
trans-1,2-dichlooretheen	µg/l						1,2
1,2-dichloorethenen (som)	µg/l		5		1	2,5	
1,2-dichloorethaan	µg/l	30	5	6	1	2,5	1
vinylchloride	µg/l	5	2	1	0,4	1	1
trichloormethaan	µg/l	200	5	40	1	2,5	1
monochloorbenzeen	µg/l	300	5	60	1	2,5	1
1,2-dichloorbenzeen	µg/l	1000	5	200	1	2,5	1
1,3-dichloorbenzeen	µg/l	1000	5	200	1	2,5	1
1,4-dichloorbenzeen	µg/l	300	5	60	1	2,5	1

GRONDWATER	Eenheid	BSN norm ⁽¹⁾	Richtw. ⁽²⁾	1/5 BSN	1/5 RW	1/2 RW	Rapportage-grens
Matig vluchtige chloorbenzenen							
1,2,3-trichloorbenzeen ⁽³⁾	µg/l	20	5	4	1	2,5	1
1,2,4-trichloorbenzeen ⁽³⁾	µg/l	20	5	4	1	2,5	1
1,3,5-trichloorbenzeen ⁽³⁾	µg/l	20	5	4	1	2,5	1
trichloorbenzenen (som) ⁽³⁾	µg/l						
1,2,3,5+1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	µg/l	18	10	3,6	2	5	2
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	µg/l	9	5	1,8	1	2,5	1
tetrachloorbenzenen (som)	µg/l						
pentachloorbenzeen	µg/l	2,4	1,4	0,5	0,3	0,7	0,3
hexachloorbenzeen	µg/l	1	0,6	0,2	0,1	0,3	0,1
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen							
naftaleen	µg/l	60	20	12	4	10	2
benzo(a)pyreen	µg/l	0,7	0,4	0,14	0,1	0,2	0,1
fenantreen	µg/l	120	20	24	4	10	1
fluoranteen	µg/l	4	2	0,8	0,4	1	0,2
benzo(a)antraceen	µg/l	7	2	1,4	0,4	1	0,2
chryseen	µg/l	1,5	0,9	0,3	0,2	0,5	0,1
benzo(b)fluoranteen	µg/l	1,2	0,7	0,24	0,1	0,4	0,1
benzo(k)fluoranteen	µg/l	0,76	0,4	0,15	0,1	0,2	0,1
benzo(ghi)peryleen	µg/l	0,26	0,1	0,05	0,02	0,05	0,05
indeno(1,2,3-cd)pyreen	µg/l	0,1	0,06	0,2	0,01	0,03	0,03
antraceen	µg/l	75	20	15	4	10	0,5
fluoreen	µg/l	120	20	24	4	10	0,5
dibenzo(a,h)antraceen	µg/l	0,5	0,3	0,1	0,06	0,15	0,06
acenaftaleen	µg/l	180	20	36	4	10	0,5
acenaftyleen	µg/l	70	20	14	4	10	0,5
pyreen	µg/l	90	20	18	4	10	0,5
Cyaniden							
Cyanide-totaal	µg/l	70	40	14	8	20	10
Organochloorpesticiden							
aldrin	µg/l						0,01
dieldrin	µg/l						0,01
aldrin+dieldrin	µg/l	0,03	0,02	0,006	0,004	0,01	
cis-chloordaan	µg/l						0,03
trans-chloordaan	µg/l						0,03
chloordaan (cis+trans)	µg/l	0,2	0,12	0,04	0,024	0,06	
o,p'-DDD	µg/l						0,04
p,p'-DDD	µg/l						0,04
o,p'-DDE	µg/l						0,04
p,p'-DDE	µg/l						0,04
o,p'-DDT	µg/l						0,04
p,p'-DDT	µg/l						0,04
DDD+DDE+DDT	µg/l	2	1,2	0,4	0,24	0,6	

GRONDWATER	Eenheid	BSN norm ⁽¹⁾	Richtw. ⁽²⁾	1/5 BSN	1/5 RW	1/2 RW	Rapportage-grens
lindaan (α -isomeer)	$\mu\text{g/l}$	0,06	0,03	0,01	0,006	0,015	0,02
lindaan (β -isomeer)	$\mu\text{g/l}$	0,2	0,12	0,04	0,024	0,06	0,025
lindaan (γ -isomeer)	$\mu\text{g/l}$	2	1,2	0,4	0,24	0,6	0,25
α -endosulfan	$\mu\text{g/l}$						0,07
β -endosulfan	$\mu\text{g/l}$						0,07
endosulfansulfaat	$\mu\text{g/l}$						0,07
endosulfan(α + β +sulfaat)	$\mu\text{g/l}$	1,8	1	0,36	0,2	0,5	
Trimethylbenzenen							
1,2,3-trimethylbenzeen	$\mu\text{g/l}$	150	-	30	-	-	10
1,2,4-trimethylbenzeen	$\mu\text{g/l}$	150	-	30	-	-	10
1,3,5-trimethylbenzeen	$\mu\text{g/l}$	150	-	30	-	-	10
Chloorfenolen							
2,4,6-trichloorfenol	$\mu\text{g/l}$	200	-	40	-	-	1
pentachloorfenol	$\mu\text{g/l}$	9	-	1,8	-	-	1
2-chloorfenol	$\mu\text{g/l}$	15	-	3	-	-	1
2,4-dichloorfenol	$\mu\text{g/l}$	9	-	1,8	-	-	1
2,4,5-trichloorfenol	$\mu\text{g/l}$	300	-	60	-	-	1
2,3,4,6-tetrachloorfenol	$\mu\text{g/l}$	90	-	18	-	-	1

⁽¹⁾ BSN: bodemsaneringsnorm, bijlage IV Vlarebo 2008: Bodemsaneringsnormen

⁽²⁾ Richtwaarde bijlage II Vlarebo 2008: Richtwaarden voor de bodemkwaliteit

⁽³⁾ Volgens CMA/3/I

BODEM		BSN norm ⁽¹⁾	Richtw. ⁽²⁾ / Vrij gebruik ⁽³⁾	1/5 BSN	1/5 RW	1/2 RW	Rapportage grens
<i>Klei</i>	%	(2%)	(2%)				2%
Organisch materiaal							
Org.mat via TOC bepaling (= 1.72 x TOC gehalte) (TOC)	% OM	(1%)	(1%)				1%
	% C	(0.58%)	(0.58%)				(0.58%)
Metalen							
Arseen	mg/kg ds	58	35	11,6	7	17,5	10
Cadmium	mg/kg ds	2	1,2	0,4	0,24	0,6	0,5
Chroom	mg/kg ds	130	91	26	18,2	45,5	20
Koper	mg/kg ds	120	72	24	14,4	36	10
Kwik	mg/kg ds	2,9	1,7	0,58	0,34	0,85	0,3
Lood	mg/kg ds	200	120	40	24	60	20
Nikkel	mg/kg ds	93	48	18,6	9,6	24	10
Zink	mg/kg ds	333	200	66,6	40	100	20
Petroleumkoolwaterstoffen							
benzeen	mg/kg ds	0,5	0,3	0,1	0,06	0,15	0,05
tolueen	mg/kg ds	4	1,6	0,8	0,32	0,8	0,3
ethylbenzeen	mg/kg ds	2	0,8	0,4	0,16	0,4	0,15
m+p-xyleen	mg/kg ds						0,1
o-xyleen	mg/kg ds						0,05
xylenen (som)	mg/kg ds	3	1,2	0,6	0,24	0,6	
styreen	mg/kg ds	0,8	0,32	0,16	0,064	0,16	0,05
hexaan	mg/kg ds	1,5	0,6	0,3	0,12	0,3	0,1
heptaan	mg/kg ds	25	10	5	2	5	0,5
octaan	mg/kg ds	75	30	15	6	15	0,5
MTBE	mg/kg ds	2	1	0,4	0,2	0,5	0,2
Minerale olie	mg/kg ds	1000	300	200	60	150	50
Gechloreerde solventen							
dichloormethaan	mg/kg ds	0,13	0,05	0,026	0,01	0,025	0,025
tetrachloormethaan	mg/kg ds	0,1	0,04	0,02	0,008	0,02	0,02
tetrachlooretheen	mg/kg ds	0,7	0,28	0,14	0,056	0,14	0,05
trichlooretheen	mg/kg ds	0,65	0,26	0,13	0,052	0,13	0,05
1,1,1-trichloorethaan	mg/kg ds	10	4	2	0,8	2	0,5
1,1,2-trichloorethaan	mg/kg ds	0,2	0,08	0,04	0,016	0,04	0,04
1,1-dichloorethaan	mg/kg ds	2	0,08	0,4	0,016	0,04	0,04
cis-1,2-dichlooretheen	mg/kg ds						0,04
trans-1,2-dichlooretheen	mg/kg ds						0,04
1,2-dichloorethenen (som)	mg/kg ds	0,4	0,16	0,08	0,032	0,08	
1,2-dichloorethaan	mg/kg ds	0,1	0,06	0,02	0,012	0,03	0,03
vinylchloride	mg/kg ds	0,1	0,06	0,02	0,012	0,03	0,03
trichloormethaan	mg/kg ds	0,1	0,06	0,02	0,012	0,03	0,03
monochloorbenzeen	mg/kg ds	2,5	1	0,5	0,2	0,5	0,2
1,2-dichloorbenzeen	mg/kg ds	35	14	7	2,8	7	0,5
1,3-dichloorbenzeen	mg/kg ds	40	16	8	3,2	8	0,5
1,4-dichloorbenzeen	mg/kg ds	4	1,6	0,8	0,32	0,8	0,3

BODEM		BSN norm ⁽¹⁾	Richtw. ^{(2)/} Vrij gebruik ⁽³⁾	1/5 BSN	1/5 RW	1/2 RW	Rapportage- grens
Matig vluchtige chloorbenzenen							
1,2,3-trichloorbenzeen	mg/kg ds	0,5	0,2	0,1	0,04	0,1	0,04
1,2,4-trichloorbenzeen	mg/kg ds		0,2		0,04	0,1	0,04
1,3,5-trichloorbenzeen	mg/kg ds		0,2		0,04	0,1	0,04
trichloorbenzenen (som)	mg/kg ds						
1,2,3,5+1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	mg/kg ds	0,1	0,08	0,02	0,016	0,04	0,04
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	mg/kg ds		0,04			0,02	0,02
Tetrachloorbenzenen (som)	mg/kg ds						
pentachloorbenzeen	mg/kg ds	0,5	0,2	0,1	0,04	0,1	0,04
hexachloorbenzeen	mg/kg ds	0,1	0,06	0,02	0,012	0,03	0,03
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen							
naftaleen	mg/kg ds	1,5	0,3	0,3	0,06	0,15	0,15
benzo(a)pyreen	mg/kg ds	0,5	0,3	0,1	0,06	0,15	0,06
fenantreen	mg/kg ds	60	15	12	3	7,5	0,2
fluoranteen	mg/kg ds	20	2	4	0,4	1	0,2
benzo(a)antraceen	mg/kg ds	5	3,9	1	0,78	2	0,2
chryseen	mg/kg ds	10	2,5	2	0,5	1,25	0,2
benzo(b)fluoranteen	mg/kg ds	2	1,1	0,4	0,22	0,55	0,1
benzo(k)fluoranteen	mg/kg ds	1	0,6	0,2	0,12	0,3	0,1
benzo(ghi)peryleen	mg/kg ds	160	0,3	32	0,06	0,15	0,15
indeno(1,2,3-cd)pyreen	mg/kg ds	1	0,7	0,2	0,14	0,35	0,1
antraceen	mg/kg ds	3	2,4	0,6	0,5	1,2	0,1
fluoreen	mg/kg ds	45	9,5	9	1,9	4,7	0,1
dibenzo(a,h)antraceen	mg/kg ds	0,5	0,3	0,1	0,06	0,15	0,06
acenaftteen	mg/kg ds	9	3,1	1,8	0,62	1,5	0,1
acenaftyleen	mg/kg ds	1	0,6	0,2	0,12	0,3	0,1
pyreen	mg/kg ds	125	21	25	4	10	0,2
Cyaniden							
Cyanide-totaal	mg/kg ds						
Cyanide-vrije	mg/kg ds	5	3	1	0,6	1,5	1
Cyanide-niet-chl.ox. (Tot.CN-vrije CN)	mg/kg ds	5	3	1	0,6	1,5	1
Trimethylbenzenen							
1,2,3-trimethylbenzeen	mg/kg ds	0,81	-	0,16	-	-	0,1
1,2,4-trimethylbenzeen	mg/kg ds	1,3	-	0,26	-	-	0,1
1,3,5-trimethylbenzeen	mg/kg ds	0,61	-	0,12	-	-	0,1
Chloorfenolen							
2,4,6-trichloorfenol	mg/kg ds	0,64	-	0,13	-	-	0,1
pentachloorfenol	mg/kg ds	0,25	-	0,05	-	-	0,1
2-chloorfenol	mg/kg ds	3,93	-	0,79	-	-	0,1
2,4-dichloorfenol	mg/kg ds	0,67	-	0,13	-	-	0,1
2,4,5-trichloorfenol	mg/kg ds	24	-	4,8	-	-	0,1
2,3,4,6-tetrachloorfenol	mg/kg ds	1,79	-	0,36	-	-	0,1

⁽¹⁾ BSN: bodemsaneringsnorm bestemmingstype 1, bijlage IV Vlarebo 2008: Bodemsaneringsnormen

⁽²⁾ Bijlage II: Vlarebo 2008: Richtwaarden voor de bodemkwaliteit

⁽³⁾ Bijlage V Vlarebo 2008: Waarden voor vrij gebruik van bodemmateriële

D.9 Pakket A.7 Asbest

De rapportagegrens bedraagt 2 mg/kg ds in het geval geen asbest wordt gevonden en bedraagt 20 mg/kg ds indien een kleine hoeveelheid (< 2 mg/kg) niet-hechtgebonden asbest wordt gedetecteerd.

D.10 Pakket B.4 Asbest in bodem

De rapportagegrens bedraagt 2 mg/kg ds in het geval geen asbest wordt gevonden en bedraagt 20 mg/kg ds indien een kleine hoeveelheid (< 2 mg/kg) niet-hechtgebonden asbest wordt gedetecteerd.

D.11 Pakket B.5 Waterbodem

WATERBODEM		BSN norm ⁽¹⁾	Richtw. ^{(2)/} Vrij gebruik ⁽³⁾	1/5 BSN	1/5 RW	1/2 RW	Rapportagegrens
Klei	%	(2%)	(2%)				2%
Organisch materiaal							
Org.mat.- TOC	%	(1%)	(1%)				1%
Metalen							
Arseen	mg/kg ds	58	35	11,6	7	17,5	10
Cadmium	mg/kg ds	2	1,2	0,4	0,24	0,6	0,5
Chroom	mg/kg ds	130	91	26	18,2	45,5	20
Koper	mg/kg ds	120	72	24	14,4	36	10
Kwik	mg/kg ds	2,9	1,7	0,58	0,34	0,85	0,3
Lood	mg/kg ds	200	120	40	24	60	20
Nikkel	mg/kg ds	93	48	18,6	9,6	24	10
Zink	mg/kg ds	333	200	66,6	40	100	20
Petroleumkoolwaterstoffen							
benzeen	mg/kg ds	0,5	0,3	0,1	0,06	0,15	0,05
tolueen	mg/kg ds	4	1,6	0,8	0,32	0,8	0,3
ethylbenzeen	mg/kg ds	2	0,8	0,4	0,16	0,4	0,15
m+p-xyleen	mg/kg ds						0,1
o-xyleen	mg/kg ds						0,05
xylenen (som)	mg/kg ds	3	1,2	0,6	0,24	0,6	
styreen	mg/kg ds	0,8	0,32	0,16	0,064	0,16	0,05
hexaan	mg/kg ds	1,5	0,6	0,3	0,12	0,3	0,1
heptaan	mg/kg ds	25	10	5	2	5	0,5
octaan	mg/kg ds	75	30	15	6	15	0,5
Minerale olie	mg/kg ds	1000	300	200	60	150	50
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen							
naftaleen	mg/kg ds	1,5	0,3	0,3	0,06	0,15	0,15
benzo(a)pyreen	mg/kg ds	0,5	0,3	0,1	0,06	0,15	0,06
fenantreen	mg/kg ds	60	15	12	3	7,5	0,2

WATERBODEM		BSN norm⁽¹⁾	Richtw.⁽²⁾/ Vrij gebruik⁽³⁾	1/5 BSN	1/5 RW	1/2 RW	Rapportagegrens
fluoranteen	mg/kg ds	20	2	4	0,4	1	0,2
benzo(a)antracene	mg/kg ds	5	3,9	1	0,78	2	0,2
chryseen	mg/kg ds	10	2,5	2	0,5	1,25	0,2
benzo(b)fluoranteen	mg/kg ds	2	1,1	0,4	0,22	0,55	0,1
benzo(k)fluoranteen	mg/kg ds	1	0,6	0,2	0,12	0,3	0,1
benzo(ghi)peryleen	mg/kg ds	160	0,3	32	0,06	0,15	0,15
indeno(1,2,3-cd)pyreen	mg/kg ds	1	0,7	0,2	0,14	0,35	0,1
antracene	mg/kg ds	3	2,4	0,6	0,5	1,2	0,1
fluoreen	mg/kg ds	45	9,5	9	1,9	4,7	0,1
dibenzo(a,h)antracene	mg/kg ds	0,5	0,3	0,1	0,06	0,15	0,06
acenaftene	mg/kg ds	9	3,1	1,8	0,62	1,5	0,1
acenaftyleen	mg/kg ds	1	0,6	0,2	0,12	0,3	0,1
pyreen	mg/kg ds	125	21	25	4	10	0,2
Cyaniden							
Cyanide-totaal	mg/kg ds						
Cyanide-vrije	mg/kg ds	5	3	1	0,6	1,5	1
Cyanide-niet-chl.ox. (Tot.CN-vrije CN)	mg/kg ds	5	3	1	0,6	1,5	1
Polychloorbifenylen (PCB)⁽⁴⁾							
Som 7 congenen	mg/kg ds		0,033		0,007	0,017	0,015
PCB 28	mg/kg ds						(0,002)
PCB 52	mg/kg ds						(0,002)
PCB 101	mg/kg ds						(0,002)
PCB 118	mg/kg ds						(0,002)
PCB 153	mg/kg ds						(0,002)
PCB 138	mg/kg ds						(0,002)
PCB 180	mg/kg ds						(0,002)
Organochloorpesticiden							
alfa-HCH	mg/kg ds		0,05				0,01
gamma-HCH	mg/kg ds		0,05				0,01
beta-HCH	mg/kg ds		0,05				0,01
o,p'-DDE	mg/kg ds		0,05				0,01
p,p'-DDE	mg/kg ds		0,05				0,01
o,p'-DDD	mg/kg ds		0,05				0,01
o,p'-DDT	mg/kg ds		0,05				0,01
p,p'-DDD	mg/kg ds		0,05				0,01
p,p'-DDT	mg/kg ds		0,05				0,01
gamma-chloordaan	mg/kg ds		0,05				0,01
alfa-chloordaan	mg/kg ds		0,05				0,01
alfa-endosulfan	mg/kg ds		0,05				0,05
beta-endosulfan	mg/kg ds		0,25				0,05
endosulfansulfaat	mg/kg ds		0,25				0,01
dieldrin	mg/kg ds		0,05				0,01
aldrin	mg/kg ds		0,1				0,02

⁽¹⁾ BSN: bodemsaneringsnorm bestemmingstype 1 bijlage IV Vlarebo 2008: Bodemsaneringsnormen

⁽²⁾ Bijlage II Vlarebo 2008: Richtwaarden voor de bodemkwaliteit

⁽³⁾ Bijlage V Vlarebo 2008: Waarden voor vrij gebruik van bodemmateriële

⁽⁴⁾ De rapportagegrenzen voor individuele merker-PCBs zijn indicatief

D.12 Pakket B.6 Gebruik van bodemmaterialen

Parameter	Norm ⁽¹⁾ mg/kg ds	Norm µg/l	1/5 norm µg/l	1/2 norm µg/l	RG µg/l	RG mg/kg ds
Uitloogbaarheidswaarden (CMA/2/II/A.19)						
Arseen	0,3	30	6	15	10	0,1
Cadmium	0,02	2	0,4	1	0,75	0,0075
Chroom	0,1	10	2	5	5	0,05
Koper	0,6	60	12	30	10	0,1
Nikkel	0,2	20	4	10	10	0,1
Lood	0,3	30	6	15	10	0,1
Zink	1	100	20	50	20	0,2
Kwik	0,003	0,3	0,06	0,15	0,15	0,0015

⁽¹⁾ Bijlage VII Vlarebo: Uitloogbaarheidswaarden voor het gebruik van bodemmaterialen voor bouwkundig bodemgebruik of in vormvast product

Parameter	Eenheid	BSN norm	Richtw. ⁽¹⁾	1/5 BSN	1/5 RW	1/2 RW	Rapportagegrens
Polychloorbifenylen (PCB) ⁽²⁾							
Som 7 PCB's	mg/kg ds		0,033		0,007	0,017	0,015
PCB 28	mg/kg ds						(0,002)
PCB 52	mg/kg ds						(0,002)
PCB 101	mg/kg ds						(0,002)
PCB 118	mg/kg ds						(0,002)
PCB 153	mg/kg ds						(0,002)
PCB 138	mg/kg ds						(0,002)
PCB 180	mg/kg ds						(0,002)

⁽¹⁾ Bijlage II Vlarebo 2008 : Richtwaarden voor de bodemkwaliteit

⁽²⁾ De rapportagegrenzen voor individuele merker-PCBs zijn indicatief

D.13 Pakket B.7 Storten van bodemmaterialen

Parameter	Eenheid	Normw	1/5 norm	1/2 norm	Rapportagegrens
TCE extraheerbare (apolaire) stoffen met IR	m/m % ds	2	0,4	1	0,1
Gloeiverlies	m/m % ds	10%			1%
Oplosmiddelen (aspecifiek)	%	1	0,2	0,5	0,2
EOX	mg Cl/kg ds	1000	200	500	200
Steekvastheid	N/m ²	10	2	5	2

1-stapsschudproef (CMA/2/II/A.12) met bepaling in eluaat van:						
Parameter	Eenheid	Normw	1/5 norm	1/2 norm	Rapportage- grens	mg/kg ds bij L/S 10
pH	-				niet relevant	niet relevant
Arseen	µg/l	50	10	25	15	0,15
Barium	µg/l	2000	400	1000	400	4
Lood	µg/l	50	10	25	20	0,2
Cadmium	µg/l	4	0,8	2	1,5	0,015
Chroom totaal	µg/l	50	10	25	10	0,1
Chroom VI	µg/l	500	100	250	100	1
Koper	µg/l	200	40	100	40	0,4
Nikkel	µg/l	40	8	20	10	0,1
Kwik	µg/l	1	0,2	0,5	0,5	0,005
Zink	µg/l	400	80	200	50	0,5
Molybdeen	µg/l	50	10	25	15	0,15
Antimoon	µg/l	6	1,2	3	3	0,03
Seleen	µg/l	10	2	5	5	0,05
Fluoride	mg/l	1	0,2	0,5	0,2	2
Cyanide	mg/l	1	0,2	0,5	0,2	2
Chloride	mg/l	80	16	40	20	200
Sulfaat	mg/l	100	20	50	20	200
Ammonium	mg/l	1000	200	500	200	2000
Nitriet	mg/l	30	6	3	6	60
Totaal opgeloste vaste stoffen (TDS)	mg/l	400	80	200	100	1000
Opgeloste organische koolstof (DOC)	mg/l	50	10	25	10	100
Fenolindex	µg/l	100	20	50	20	0.2

BIJLAGE E MINIMALE EISEN MET BETREKKING TOT MEETONZEKERHEDEN

De erkende laboratoria en de VITO hebben in het kader van de ISO 17025 meetonzekerheden afgeleid voor de analyseparameters die onder de erkenning vallen. Door de VITO werden deze verzameld en verwerkt. Er is bij de verwerking vanuit gegaan dat deze data eveneens de monstervoorbehandeling omvatten exclusief de monsternamen. De resultaten werden besproken in de overeenkomstige werkgroepen.

E.1 Pakket A.2.1 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel - Compost

Parameters	Eenheden	U (%)
Vocht	gew.% op vers gewicht	10%
pH		10%
Organische stof	gew. % op vers gewicht	30%
Totale stikstof	gew.% N op vers gewicht	30%
Ammoniakale stikstof	mg NH ₄ -N/l compost op v.g.	30%
Nitraat stikstof	mg NO ₃ -N/l compost op v.g.	30%
Geleidbaarheid* bij 25°C *(in 1/5 verdunning)	µS/cm op vers gewicht	30%
Zware metalen		
Arseen	mg/kg d.s.	50%
Cadmium	mg/kg d.s.	50%
Koper	mg/kg d.s.	50%
Lood	mg/kg d.s.	50%
Chroom	mg/kg d.s.	50%
Nikkel	mg/kg d.s.	50%
Zink	mg/kg d.s.	50%
Kwik	mg/kg d.s.	50%
Kiemkrachtige zaden	aantal/l op vers gewicht	-
Steentjes > 5 mm	gew.% op vers gewicht	-
Verontreinigingen* > 2 mm	gew.% op vers gewicht	-
Fytotoxiciteit	%	-
T max	°C	7°C ⁽¹⁾

(1) Absolute grens

E.2 Pakket A.2.1 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – zuiveringsslib

Parameter	U %
Zuurtegraad	10%
Droogrest	10%
Organische stof (=gloeiverlies)	30%
Stikstof	30%
Difosforpentoxide	30%

E.3 Pakket A.2.4 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel – organische parameters

Parameter	U (%)
Monocyclische aromatische koolwaterstoffen (BTEXS)	
Benzeen	50%
Tolueen	50%
Ethylbenzeen	50%
Xylenen (som)	50%
Styrene	50%
Alkanen	
n-hexaan	50%
n-heptaan	50%
n-octaan	50%
Chloorkoolwaterstoffen	
dichloormethaan	50%
trichloormethaan	50%
tetrachloormethaan	50%
vinylchloride	50%
1,1-dichloorethaan	50%
1,2-dichloorethaan	50%
cis-1,2-dichlooretheen	50%
trans-1,2-dichlooretheen	50%
1,1,1-trichloorethaan	50%
1,1,2-trichloorethaan	50%
trichlooretheen	50%
tetrachlooretheen	50%
monochloorbenzeen	50%
1,2-dichloorbenzeen	50%
1,3-dichloorbenzeen	50%
1,4-dichloorbenzeen	50%
trichloorbenzeen (som)	50%
som van 1,2,3,5-tetrachloorbenzeen en 1,2,4,5-tetrachloorbenzeen	50%
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	50%
pentachloorbenzeen	50%
hexachloorbenzeen	50%
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen	
Acenafteen	50%
Acenaftyleen	50%
Antraceen	50%
Naftaleen	50%
Benzo(a)pyreen	50%
Fenantreen	50%
Fluoranteen	50%
Benzo(a)antraceen	50%
Chryseen	50%
Benzo(b)fluoranteen	50%
Benzo(k)fluoranteen	50%
Benzo(ghi)peryleen	50%
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	50%

Parameter	U (%)
Dibenzo(a,h)antraceen	50%
Fluoreen	50%
Pyreen	50%
Minerale olie	50%
Polychloorbifenylen (som 7 PCB's)	
PCB 28	50%
PCB 52	50%
PCB 101	50%
PCB 118	50%
PCB 153	50%
PCB 138	50%
PCB 180	50%

E.4 Pakket A.3.1 Gebruik als bouwstof – pasteus en vast

Parameter	U %
Metalen (totaalconcentratie)	
Arseen	50%
Cadmium	50%
Chroom	50%
Koper	50%
Kwik	50%
Lood	50%
Nikkel	50%
Zink	50%
Uitloogbaarheid metalen (kolomtest CMA/2/II/A.9.1 bij L/S=10 l/kg ds)	
Arseen	70%
Cadmium	70%
Chroom	70%
Koper	70%
Kwik	-
Lood	70%
Nikkel	70%
Zink	70%

Parameter	U (%)
Monocyclische aromatische koolwaterstoffen (BTEXS)	
Benzeen	50%
Tolueen	50%
Ethylbenzeen	50%
Xylenen (som)	50%
Styrene	50%
Alkanen	
n-hexaan	50%
n-heptaan	50%
n-octaan	50%
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen	
Naftaleen	50%

Parameter	U (%)
Benzo(a)pyreen	50%
Fenantreen	50%
Fluoranteen	50%
Benzo(a)antraceen	50%
Chryseen	50%
Benzo(b)fluoranteen	50%
Benzo(k)fluoranteen	50%
Benzo(ghi)peryleen	50%
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	50%
Minerale olie	50%
<i>Polychloorbifenylen (som 7 PCB's)</i>	
PCB 28	50%
PCB 52	50%
PCB 101	50%
PCB 118	50%
PCB 153	50%
PCB 138	50%
PCB 180	50%

E.5 Pakket A.4 Verbranden – olie, pasteus en vast

Parameter	U (%)
Watergehalte	10%
Vlampunt	10%
Gloeiverlies	30%
TOC	30%
Calorische waarde	30%
Chloriden	30%
Fluoriden	50%
Zwavel	50%
<i>Metalen (totaalconcentratie)</i>	
Cadmium	50%
Thallium	50%
Kwik	50%
Antimoon	50%
Arseen	50%
Lood	50%
Chroom	50%
Kobalt	50%
Koper	50%
Mangaan	50%
Nikkel	50%
Vanadium	50%
Tin	50%
EOX	50%
pentachloorfenol	50%
benzo(a)pyreen	50%

	U (%)
Polychloorbifenylen (PCB)	
Som 7 congenen	50%
PCB 28	50%
PCB 52	50%
PCB 101	50%
PCB 118	50%
PCB 153	50%
PCB 138	50%
PCB 180	50%

E.6 Pakket A.5.1 Storten – pasteus en vast

Parameter	U (%)
Droogrest	10%
Minerale olie met GC-FID	50%
Oplosmiddelen (aspecifiek)	50%
EOX	50%
Gloeiverlies	30%
Totaal organische koolstof (TOC)	30%
Steekvastheid	-
1-stapsschudproef (CMA/2/II/A.12) met bepaling in eluaat van:	
pH	10%
Arseen	50%
Barium	50%
Lood	50%
Cadmium	50%
Chroom totaal	50%
Chroom VI	50%
Koper	50%
Nikkel	50%
Kwik	50%
Zink	50%
Molybdeen	50%
Antimoon	50%
Seleen	50%
Fluoride	50%
Cyanide	50%
Chloride	50%
Sulfaat	50%
Totaal opgeloste vaste stoffen (TDS)	50%
Opgeloste organ. koolstof (DOC)	50%

E.7 Pakket A.5.2 Storten – pasteus en vast

Parameter	U (%)
Monocyclische aromatische koolwaterstoffen (BTEXS)	
Benzeen	50%
Tolueen	50%
Ethylbenzeen	50%
Xylenen (som)	50%
Styrene	50%

Parameter	U (%)
<i>Polycyclische aromatische koolwaterstoffen</i>	
Naftaleen	50%
Benzo(a)pyreen	50%
Fenantreen	50%
Fluoranteen	50%
Benzo(a)antraceen	50%
Chrysene	50%
Benzo(b)fluoranteen	50%
Benzo(k)fluoranteen	50%
Benzo(ghi)peryleen	50%
Indeno(1,2,3-cd)pyreen	50%
Fenolindex	50%

Meetonzekerheid

INHOUD

1	DOEL	3
2	PRINCIPES	3
2.1	<i>Meetonzekerheid van kwantitatieve (fysico-)chemische analyses</i>	3
2.2	<i>Bijdrage van de monstername aan de meetonzekerheid</i>	5
3	BEREKENING VAN DE MEETONZEKERHEID van analyses VOLGENS DE 'TOP-DOWN' BENADERING	5
3.1	<i>Methode met lineaire sommatie</i>	6
3.1.1	Concept en formules	6
3.1.2	Praktische werkwijze	8
3.2	<i>Methode met kwadratische sommatie ('Nordtest-methode')</i>	10
4	BEPALING VAN DE BIJDRAGE VAN DE MONSTERNAME AAN DE MEETONZEKERHEID	13
4.1	<i>Deelname aan proficiency testen (technische proeven) monstername</i>	14
4.2	<i>Frequentie proficiency testen (technische proeven) monstername</i>	14
4.3	<i>Uit te voeren analyses bij proficiency testen monstername</i>	17
5	2^E LIJNSCONTROLE VAN DE MONSTERNAME	17
5.1	<i>Uitvoering van duplobemonsteringen</i>	17
5.2	<i>Uit te voeren analyses op de duplomonsters</i>	18
5.3	<i>Berekening van de variatiecoëfficiënt van de duplobemonstering</i>	18
5.4	<i>Frequentie duplo-monsternames</i>	19
6	REFERENTIES	19
7	UITGEWERKTE VOORBEELDEN voor de meetonzekerheid van analyses	20
7.1	<i>EOX in bodem</i>	20
7.2	<i>PCB 118 in afvalolie</i>	21
7.3	<i>As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn in bodem</i>	23
7.4	<i>Vochtgehalte, geleidbaarheid, totale N en ammonium-N in compost</i>	26

1 DOEL

De meetonzekerheid wordt door ISO-GUM gedefinieerd als “een in verband met het resultaat staande parameter die de spreiding van waarden, die redelijkerwijs aan de meetgrootte kunnen worden toegekend, karakteriseert”. Deze parameter kan voor de klant of bevoegde overheid belangrijk zijn om een correcte conformiteitsbeoordeling te doen, en is voor laboratoria een relevante indicator van de kwaliteit van de eigen metingen.

Paragraaf 7.6 van de **EN-ISO/IEC 17025:2017** norm verplicht de laboratoria om de meetonzekerheid te kwantificeren. **De verwoording is als volgt:**

7.6.1 Laboratoria moeten de bijdragen aan meetonzekerheid identificeren. Bij het bepalen van de meetonzekerheid moet met alle bijdragen die van belang zijn, waaronder bijdragen die voortkomen uit monsterneming, rekening worden gehouden; hierbij moeten geschikte analysemethoden worden gebruikt.

7.6.2 Een laboratorium dat kalibraties uitvoert, waaronder van de eigen uitrusting, moet de meetonzekerheid voor alle kalibraties bepalen.

7.6.3 Een laboratorium dat testen uitvoert moet de meetonzekerheid bepalen. Indien de testmethode nauwgezette bepaling van de meetonzekerheid uitsluit, moet er een schatting worden gemaakt op basis van inzicht in de theoretische principes van de methode of op basis van de praktijkervaring met de prestaties van de methode.

Deze procedure bevat richtlijnen om de meetonzekerheid binnen een laboratorium (intra-laboratorium) bij kwantitatieve (fysico-)chemische analyses van afval, bodem, **bodemmateriaal**, **waterbodem**, **grondwater** ... te berekenen.

Vanaf de versie van oktober 2020 werden ook richtlijnen opgenomen voor de bepaling van de bijdrage van de monstername aan de onzekerheid van resultaten van kwantitatieve chemische en microbiologische analyses in de discipline afval en andere materialen. De bijdrage betreft zowel de monstername als alle daaropvolgende stappen tot de overdracht van het laboratoriummonster ter analyse. In het kader van de erkenning wordt van de laboratoria verwacht dat ze vanaf 2020 deelnemen aan de gezamenlijke monsternameproeven (CTS ‘collaborative trial in sampling’, PTS ‘proficiency test sampling’ ^{ref. 3}), zoals deze de komende jaren gepland zijn (zie Tabel 1).

2 PRINCIPES

2.1 MEETONZEKERHEID VAN KWANTITATIEVE (FYSICO-)CHEMISCHE ANALYSEN

De meetonzekerheid van een analyseresultaat dient alle factoren te omvatten die van invloed zijn op het resultaat, gecombineerd volgens gevestigde procedures. Dergelijke factoren zijn:

- de monsterbewaring in het laboratorium;
- de initiële monstervoorbehandeling (bijv. homogenisatie, droging, deelmonsterneming, ...);
- de monstervoorbereiding (bijv. extractie, ontsluiting, zuiveringen, ...);
- de eigenlijke meting van het preparaat (bijv. kalibratie, interferenties, ...) en
- de berekening van het analyseresultaat (bijv. correcties, ...).

[...]De “Guide to the expression of Uncertainty in Measurement” of kortweg GUM ^{ref. 1} is het basisdocument met betrekking tot het vaststellen van de meetonzekerheid, aangevuld door meer praktisch of sector-gerichte documenten zoals de Eurachem/CITAC gids Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement ^{ref. 2}. De GUM beschrijft een theoretisch degelijk onderbouwde evaluatie van de meetonzekerheid volgens de principes van propagatie van onzekerheid. Bedoeling hierbij is om elke individuele en significante onzekerheidsbron te identificeren en te kwantificeren en vervolgens de totale meetonzekerheid te berekenen door combinatie/sommatie van de individuele onzekerheden. Dit laatste vergt het voorafgaandelijk opstellen van een model voor het analyseproces. Deze werkwijze wordt ook wel de ‘*bottom-up*’ benadering genoemd. De individuele onzekerheden worden gekarakteriseerd aan de hand van herhalingsmetingen (type A evaluatie) of geschat op basis van beschikbare informatie (type B evaluatie).

Voornamelijk om redenen van complexiteit, en vaak onmogelijkheid, om alle potentiële onzekerheids-bronnen te identificeren, te isoleren en correct in rekening te brengen, wordt voor het merendeel van de milieu-analyses een ‘*top-down*’ benadering aanbevolen. Deze werkwijze maakt gebruik van de vastgestelde prestatiekenmerken en kwaliteitscontrolegegevens om een redelijke schatting te maken van de totale meetonzekerheid. In zulke gegevens zitten meerdere, zoniet alle, onzekerheden en hun interactie immers reeds vervat, wat de bepaling van de meetonzekerheid aanzienlijk vereenvoudigt. Een belangrijke voorzorg bij deze benadering blijft dat men steeds moet nagaan of het volledige analysegebeuren en de variabiliteit van de geanalyseerde monsters adequaat gedekt zijn.

De belangrijkste experimentele gegevens die bij dergelijke schatting van de meetonzekerheid kunnen gebruikt worden zijn:

- de bestaande methodevalidatiegegevens, voornamelijk wat de prestatiekenmerken juistheid en intra-reproduceerbaarheid van de analysemethode betreft;
- de geaccumuleerde gegevens uit de eerstelijns-kwaliteitscontrole (periodieke analyse van controlemonster, referentiemateriaal, monsters in duplo, ...);
- de resultaten van deelname aan interlaboratoriumtesten (‘proficiency testing’ schema’s, ...), vooral deze waarbij een herleidbare referentiewaarde met een geringe onzekerheid gehanteerd wordt.

Tot de sleutelparameters voor de ‘*top-down*’ benadering behoort alleszins de ‘*overall, long term precision*’, met andere woorden de intra-reproduceerbaarheid van de methode met inbegrip van de variabiliteit van eventuele matrixeffecten. De andere sleutelparameter is de bias; in geval hiervoor niet gecorrigeerd wordt dient de bias in de meetonzekerheid verrekend te worden, in het andere geval kan de onzekerheid van de correctiefactor bijdragen tot de meetonzekerheid van het analyseresultaat.

In het geval een (referentie)methode wordt opgelegd voor het meten van een welbepaalde grootheid, kan bias eveneens worden geïnterpreteerd als zijnde de mate van overeenstemming tussen de meetwaarde van het laboratorium en de als werkelijk aangenomen waarde van de te bepalen grootheid met dezelfde methode (gewoonlijk volgend uit een interlaboratoriumvergelijking). In dit geval spreekt men van de bias ten opzichte van een methodegemiddelde. De keuze van de te rapporteren bias dient uit de context van de analyse-aanvraag duidelijk te zijn, en zonodig afgesproken te worden met de klant.

Deze procedure beperkt zich verder tot de uitwerking van de ‘*top-down*’ benadering.

2.2 BIJDRAGE VAN DE MONSTERNAME AAN DE MEETONZEKERHEID

Erkende laboratoria dienen volgens VLAREL de CMA-methoden toe te passen bij de uitvoering van monsternames. De toepassing van deze methodes en de correcte uitvoering van monsternames wordt in de discipline afval regelmatig geëvalueerd via gezamenlijke ‘technische proeven’, waarbij één bemonsteringsobject (‘partij’) door meerdere erkende (monstername)laboratoria wordt bemonsterd. Van een aantal theoretisch mogelijke benaderingen voor de bepaling van de bijdrage van monstername aan de meetonzekerheid ^{ref. 3, 4}, is voor de discipline afval en andere materialen de uitvoering van een ‘collaborative trial in sampling’ (CTS) of van een ‘proficiency test sampling’ (PTS) en dit over meerdere bemonsteringsobjecten, de meest geschikte aanpak om de onzekerheidsbijdrage van de monstername in te schatten. Het voordeel van deze aanpak is dat hiermee zowel toevallige als systematische afwijkingen (labo-specifieke afwijkingen) in rekening worden gebracht.

Hoewel de bijdrage van de monstername een eigenschap is van individuele bemonsteringsobjecten, wordt om praktische en economische redenen deze bijdrage vastgesteld voor een verzameling van gelijksoortige bemonsteringsobjecten (d.i. het toepassingsgebied).

In deze CMA-methode wordt de bijdrage van de monstername aan de meetonzekerheid apart van die van de analyse gekwantificeerd, omdat deze laatste veelal apart en eerder is vastgesteld en omdat alle analyses in het kader van de gezamenlijke ‘technische proeven’ door één laboratorium worden uitgevoerd. Voor de berekening van de uitgebreide onzekerheid van meetresultaten inclusief monstername worden de uitgebreide onzekerheden van monstername en analyse kwadratisch gecombineerd.

3 BEREKENING VAN DE MEETONZEKERHEID VAN ANALYSES VOLGENS DE ‘TOP-DOWN’ BENADERING

De meetonzekerheid dient afzonderlijk bepaald te worden voor alle hoofdmatrices in het toepassingsgebied van de analysemethode en preferentieel op een concentratieniveau nabij de toetsingswaarde van de regelgeving (zie CMA 6/A bijlage B); onrealistisch hoge concentratieniveaus dienen vermeden te worden. De meetonzekerheid dient opgevolgd te worden in de tijd (met behulp van gegevens van periodieke duplo-analyses, periodieke analyse van referentiemateriaal, regelmatige deelname aan interlaboratoriumtesten, ...). Voor dergelijke actualisatie wordt een minimale periodiciteit van 1x per vier jaar vooropgesteld.

Bij de ‘top down’ benadering is de meetonzekerheid typisch een combinatie van volgende elementen:

- de bias;
- de intra-reproduceerbaarheid.

Verder is binnen een hoofdmatrix kennis van de spreiding van de bias en de intra-reproduceerbaarheid voor verschillende monstertypes wenselijk.

Al naargelang de wijze van combineren van deze elementen (lineair, kwadratisch) zijn meerdere formules mogelijk. Hieronder worden twee **berekeningswijzen** verder uitgewerkt; uit vergelijkende berekeningen op basis van reële data (zie uitgewerkte voorbeelden in punt 5) is gebleken dat deze in de meeste gevallen nagenoeg hetzelfde eindresultaat opleveren, behalve in extreme situaties (bijv. zeer grote bias waarvoor niet gecorrigeerd wordt, datasets met uitschieters of bimodale verdeling, ...).

Andere dan de twee hieronder uitgewerkte **berekeningswijzen** zijn eveneens aanvaardbaar, voor zover aan elk van onderstaande voorwaarden voldaan is:

- de **berekeningswijze** is in voldoende detail vastgelegd in een internationale of nationale standaard (bijv. NEN 7779 ^{ref. 5}, ...);
- het betrokken laboratorium of een overkoepelende organisatie (normalisatiecommissie, ...) heeft aangetoond dat voor de praktijkvoorbeelden in CMA/6/B en in de betreffende standaard gelijkaardige meetonzekerheden worden bekomen via de alternatieve **berekeningswijze** als via één van de in deze **CMA** uitgewerkte **berekeningswijzen**.

Bij rapportering van de meetonzekerheid dient steeds de uitgebreide meetonzekerheid te worden opgegeven, met vermelding van de betrouwbaarheid (bijv. “met dekkingsfactor 2 voor de toevallige spreiding van meetwaarden, wat een betrouwbaarheidsinterval van ongeveer 95% oplevert”). Bij voorkeur wordt ook beknopt de **werkwijze** toegelicht volgens dewelke de gerapporteerde meetonzekerheid is berekend.

3.1 METHODE MET LINEAIRE SOMMATIE

3.1.1 CONCEPT EN FORMULES

Algemeen kan gesteld worden dat de meetonzekerheid U op een analyseresultaat een toevallig en een systematisch gedeelte omvat. Een toevallige afwijking is een afwijking die ad random, met andere woorden toevallig, tot stand komt. Een systematische afwijking is een afwijking die geïntroduceerd wordt als gevolg van steeds weerkerende fenomenen (bijvoorbeeld een extractie met onvoldoende rendement, een afwijkende standaard), waardoor vaker een te lage (of te hoge) meetwaarde bekomen wordt.

Als kwantitatieve maat voor de toevallige afwijking (of tenminste een groot gedeelte ervan) kan de intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking s_{Rw} , of de variatiecoëfficiënt CV_{Rw} , genomen worden. Voor de definitie wordt verwezen naar CMA/6/A punt 2.4. Om een idee te hebben over de aard en de grootte van de systematische fout wordt de bias b bepaald. Voor de definitie wordt verwezen naar CMA/6/A punt 2.1.

Op basis van deze twee onzekerheidstermen bekomt men volgende formule, in de meest algemene vorm, voor de berekening van de meetonzekerheid. Voor de meeste milieu- en aanverwante analyses geeft de formule een in praktijk haalbare en realistische benadering van de meetonzekerheid voor meetwaarden in het kritisch gedeelte (nabij toetsingswaarde) van het werkgebied:

$$U = |b| + 2 u_{tot}$$

$$u_{tot} = \sqrt{(CV_{Rw})^2 + \sum (u_{sup,i})^2}$$

met:

U	gecombineerde meetonzekerheid op het analyseresultaat (op ca. 95% betrouwbaarheidsniveau, via dekkingsfactor $k=2$), in %
b	bias, in %
u_{tot}	standaardonzekerheid, in %
CV_{Rw}	intra-reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt, in %
$u_{sup,i}$	supplementaire onzekerheidsfactoren, in %

Op voorwaarde dat de procentuele bias en de variatiecoëfficiënt onafhankelijk zijn van de waarde van de meetgrootte in het gedeelte van het werkgebied, waaruit de basisgegevens afkomstig zijn en waarin de meetwaarde gelegen is, kan bovenstaande formule toegepast worden om de meetonzekerheid voor dat gedeelte van het werkgebied te karakteriseren. Indien dit niet het geval is, dient de berekening bij een welbepaald concentratieniveau uitgevoerd te worden, en dient dit mee vermeld te worden.¹

Het is een algemene formule, waarin alle relevante onzekerheidsbronnen en alle mogelijke variatie in rekening worden gebracht. De onderliggende experimenten moeten dus:

- een zo groot mogelijk deel van de analyseketen (monsterbewaring tot berekening analyseresultaat) onderzoeken;
- een zo groot mogelijk aantal verschillende analysecondities (factor tijd, ...) onderzoeken;
- een zo groot mogelijk aantal monsters binnen dezelfde matrix onderzoeken.

Omwillen van de uniformiteit wordt de bias in bovenstaande formule voor de meetonzekerheid altijd meegenomen. In praktijk kunnen volgende gevallen onderscheiden worden:

- De analysemethode omvat reeds een correctie voor een significante bias (cfr. de door Eurachem aanbevolen werkwijze):
Indien in de berekeningswijze van de methode een correctiefactor is opgenomen voor een significante bias, wordt de resterende $|b|$ normaal klein ten opzichte van CV_{Rw} , en leidt het meenemen ervan tot een verwaarloosbare overschatting van de meetonzekerheid;
- Er is een significante bias, en de analysemethode omvat hiervoor geen correctie:
Door het opnemen van de absolute waarde van de bias in de totale meetonzekerheid wordt een onjuist beeld van de meetwaarde voorkomen. In geval van een grote bias is het onzekerheidsinterval echter verre van symmetrisch rond de meetwaarde en wordt aanbevolen om naast de totale meetonzekerheid eveneens de bias component afzonderlijk te vermelden bij rapportering of om de meetonzekerheid als een asymmetrisch interval te rapporteren;
- De bias is niet significant:
De bijdrage van de bias is verwaarloosbaar ten opzichte van andere onzekerheidscomponenten, en bijgevolg wordt bij toepassing van de algemene formule een verwaarloosbare overschatting gemaakt.

In geval ringtestgegevens en/of periodiek uitgevoerde additie-experimenten beschikbaar zijn voor onderbouwing van de bias, blijkt in praktijk de spreiding op de bias gegevens vaak niet verwaarloosbaar t.o.v. de intra-reproduceerbaarheid zoals bepaald via duplo bepalingen of via een controlemonster. Oorzaken hiervan zijn de geringe tijdsspanne tussen de beide analyses van elk duplopaar, onvoldoende representativiteit voor alle monsters/submatrices, Daarom wordt aanbevolen om de standaard-onzekerheid op de gemiddelde bias steeds mee in rekening te brengen als een supplementaire onzekerheidsfactor. Bij afwezigheid van andere significante supplementaire factoren bekomt men dan de formule:

$$U = |b| + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2}$$

met:

U gecombineerde meetonzekerheid op het analyseresultaat (op ca. 95% betrouwbaarheidsniveau, via dekkingsfactor $k=2$), in %

¹ In sommige gevallen, en meer in het algemeen over het volledige werkgebied van de methode, kan de meetonzekerheid zowel een constante als een proportionele bijdrage in functie van het concentratieniveau omvatten. Voor een aanpak van de berekening van de meetonzekerheid in deze gevallen wordt verwezen naar [ref. 2, Appendix E, E.5 Documenting uncertainty dependent on analyte level](#)

b	gemiddelde bias, in % (zie 3.1.2.2)
CV _{RW}	intra-reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt, in %
U _{bias}	standaardonzekerheid op de gemiddelde procentuele bias, in % (zie 3.1.2.2)

Een andere soms niet verwaarloosbare bijdrage tot de totale meetonzekerheid is de onzekerheid van de referentiewaarde gebruikt voor de berekening van de bias; in zulk geval wordt aanbevolen om de betreffende ringtest niet te weerhouden voor de berekening van de meetonzekerheid, of hiervoor een bijkomende u_{sup} in rekening te brengen. Voor de berekening van deze u_{sup} wordt verwezen naar de formules m.b.t. $u(\text{Cref})$ in punt 3.2.

3.1.2 PRAKTISCHE WERKWIJZE

Voor de algemene principes inzake bepaling van respectievelijk b en CV_{RW} wordt verwezen naar CMA/6/A, meer bepaald punten 4.1 en 4.2. Aanbevolen wordt om uitbijters onder de analyseresultaten niet te verwijderen, tenzij om naspeurbare technische redenen (bijv. foutieve manipulatie, storing tijdens de meting, ...) of met grondige statistische onderbouwing. Alle metingen welke als input gebruikt worden voor de meetonzekerheid moeten strikt volgens de betreffende analyseprocedure zijn/worden bekomen; bij elke belangrijke aanpassing aan de methode dient de meetonzekerheid te worden geherevalueerd.

3.1.2.1 BEREKENING VAN CV_{RW}

Aanbevolen wordt om CV_{RW} te bepalen uit duplo-analysen van representatieve praktijkmonsters. Deze werkwijze heeft de voorkeur omdat via duplo-analysen ook de variabiliteit van de monsters en/of submatrices mee in rekening wordt gebracht. Bij dergelijke duplo-analysen vergen volgende kritische aspecten bijzondere aandacht:

- beide analyses van een paar (waarvan het verschil als maat fungeert voor de intra-reproduceerbaarheid) zouden in het ideale geval maximaal gespreid moeten worden binnen de vooropgestelde houdbaarheidstermijn van het monster; als minimale eis wordt vooropgesteld dat de beide analyses van eenzelfde monster niet op dezelfde dag uitgevoerd worden (tenzij in geval dit niet mogelijk is wegens de geringe stabiliteit van het monster) en dat het gehele onderzoek gespreid wordt over tenminste evenveel dagen als het aantal monsterparen;
- in de formule voor CV_{RW} via duplo-analysen (n paren) in CMA/6/A is reeds een factor $\sqrt{2}$ in de noemer opgenomen om te compenseren voor het feit dat het gebruik van een verschilmeting aanleiding geeft tot bijkomende spreiding²:

$$CV_{RW} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{n}} \times 100(\%)$$

deze factor mag dus niet nogmaals in rekening gebracht worden bij de berekening van de meetonzekerheid uit |b| en CV_{RW}.

Alternatief kan de intra-reproduceerbaarheid afgeleid worden uit meervoudige analyse van hetzelfde monster (in kader van methode validatie en/of eerstelijns kwaliteitscontrole). In dergelijk geval dient echter kritisch geëvalueerd te worden in hoeverre het gebruikte monster (typisch een

² "To obtain the estimated relative standard uncertainty for single determinations, the standard deviation of the normalised differences is taken and divided by $\sqrt{2}$ to correct from a standard deviation for pairwise differences to the standard uncertainty for the single values" (ref. 2, p. 65)

referentie-materiaal) alle relevante bronnen van toevallige fouten in routine omstandigheden, inclusief deelbemonstering en monstervoorbehandeling, omvat. Desgevallend dienen ontbrekende onzekerheidsbronnen supplementair in rekening gebracht te worden.

De alternatieve bepaling van de intra-reproduceerbaarheid houdt bovendien geen rekening met mogelijke verschillen tussen monstertypes binnen een hoofdmatrix, zodat het dan wenselijk is diverse monsters meervoudig te analyseren of de verschillen tussen monstertypes via de spreiding op de bias in de meetonzekerheid te verrekenen.

Indien men over meerdere schattingen van CV_{RW} beschikt wordt aanbevolen om op basis van expert judgement bij de berekening van de meetonzekerheid ofwel de hoogste waarde te gebruiken ofwel de CV_{RW} -waarden te poolen³ volgens :

$$CV_{RW, pool} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^k (n_j - 1) \cdot (CV_{RW, j})^2}{\sum_{j=1}^k (n_j - 1)}}$$

3.1.2.2 BEREKENING VAN |b|

Voor de berekening van de bias |b| wordt aanbevolen om in eerste instantie alle voor de betreffende hoofdmatrix beschikbare analyseresultaten van gecertificeerd referentiemateriaal (CRM) en interlaboratoriumtesten met herleidbare referentiewaarde te verzamelen en vervolgens, per materiaal, de bias b te berekenen met behulp van de formule uit CMA/6/A punt 4.1.1. De gecombineerde bias wordt dan bekomen door uit te middelen over de verschillende materialen; hierbij dient de zin van de afwijking (+ of -) mee in rekening te worden gebracht:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n b_i}{n}$$

met:

b_i (gemiddelde) bias voor materiaal i, in %
 n aantal verschillende materialen

De standaardonzekerheid op de gemiddelde bias, u_{bias} wordt als volgt berekend:

$$u_{bias} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (b_i - b)^2}{n - 1}}$$

met:

b_i (gemiddelde) bias voor materiaal i, in %
 b gemiddelde bias van n materialen
 n aantal verschillende materialen

Indien geen/onvoldoende CRM's en interlaboratoriumtesten met herleidbare referentiewaarde voorhanden zijn voor het bepalen van de bias van de analysemethode, kan beroep gedaan worden

³ Theoretisch is pooling enkel toegestaan indien het "homogene" waarden betreft, m.a.w. waarden waarvan redelijkerwijs verondersteld kan worden dat ze eenzelfde populatie vertegenwoordigen.

op geaddeerde praktijkmonsters waarvan de werkelijke waarde gebaseerd is op de gravimetrisch/volumetrisch toegevoegde hoeveelheid. Daarnaast kunnen ook rondzendmonsters met een consensuswaarde (bijv. gemiddelde waarde uit 'proficiency testing' schema's) waarbij verschillende methoden werden toegepast, worden gebruikt. Om enigszins representatief te zijn dient gestreefd te worden naar tenminste 5 materialen van verschillende aard/herkomst ter onderbouwing van de uiteindelijke gecombineerde bias. Aangeraden wordt om, voorafgaand aan de berekening van de gecombineerde bias, steeds via 'expert judgement' te evalueren of alle beschikbare bias waarden representatief zijn voor de (actuele) praktijk. Aandachtspunten bij het opnemen van ringtestresultaten zijn ondermeer :

- a) de wijze waarop ringtestresultaten door een laboratorium worden bekomen wijkt in de praktijk soms af van de wijze waarop de analyseresultaten van routinemonsters worden bekomen: meerdere herhalingen, verantwoordelijke bekijkt ringtestresultaat met veel meer aandacht, ...;
- b) de aangeboden matrix kan zeer sterk afwijken van de aard van de matrices die het laboratorium normaal ontvangt;
- c) het laboratorium is in de evaluatie minstens gedeeltelijk afhankelijk van de resultaten van andere - ervaren en minder ervaren - laboratoria;
- d) soms is het aantal deelnemende laboratoria gering;
- e) de meetresultaten zijn soms niet normaal verdeeld.

Additie-experimenten worden bij voorkeur uitgevoerd op verschillende reële, representatieve en over het werkgebied gespreide monsters, om effecten van matrix, interferenties en dergelijke zoveel mogelijk mee te evalueren. Niettemin blijft deze methode gekenmerkt door een aantal nadelen (cfr. CMA/6/A). Voor richtlijnen met betrekking tot de additie wordt verwezen naar bijlage C van CMA/6/A.

M.b.t. de berekening van de bias gelden nog volgende opmerkingen:

- in principe zou onderscheid gemaakt moeten worden tussen de situaties proportionele of constante absolute bias (cfr. CMA/6/A punt 2.1); voor berekening van de meetonzekerheid nabij de toetsingswaarde uit de regelgeving dient bijgevolg opgelet met het gebruik van biasgegevens uit het concentratiegebied nabij de rapporteergrens;
- indien de klant expliciet een meetonzekerheid vraagt waarin de methodebias niet is opgenomen (d.w.z. met bepaling van de bias ten opzichte van een methodegemiddelde) kunnen gecertificeerde referentiematerialen of rondzendmonster met een consensuswaarde slechts worden gebruikt voor zover bij de berekening van de gecertificeerde waarde of consensuswaarde enkel meetresultaten bekomen met dezelfde methode werden verwerkt; deze consensus waarde kan verschillen van de werkelijke waarde.

3.2 METHODE MET KWADRATISCHE SOMMATIE ('NORDTEST-METHODE')

Bij deze methode wordt een volledig symmetrische meetonzekerheid bekomen door de standaardonzekerheden ten gevolge van resp. bias en intra-reproduceerbaarheid kwadratisch te combineren, en te vermenigvuldigen met een dekkingsfactor om een voldoende hoog confidentieniveau te bereiken:

$$U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2}$$

met:

- | | |
|---|--|
| U | gecombineerde meetonzekerheid op het analyseresultaat (op ca. 95% betrouwbaarheidsniveau, via dekkingsfactor $k=2$), in % |
| u | gecombineerde standaardonzekerheid |

u_{bias}	standaardonzekerheid voor bias, in %
$u(RW)$	standaardonzekerheid voor intra-reproduceerbaarheid, in % ($=CV_{RW}$)

Voor de berekening van u_{bias} worden door Nordtest ^{ref. 6} volgende formules vooropgesteld, al naargelang de beschikbare gegevens; voor elk van de gevallen is een minimum van 6 bias waarden als streefdoel te beschouwen. In praktijk zijn vaak gegevens van diverse herkomst (bijv. interlaboratoriumtesten en additie-experimenten) beschikbaar; in dat geval dient in functie van de representativiteit van de monsters/experimenten beslist te worden welke u_{bias} finaal weerhouden wordt, of dient veiligheidshalve geopteerd te worden voor de 'worst case' u_{bias} .

- berekening u_{bias} uit resultaten van interlaboratoriumtesten:

$$u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}}$$

$$u(Cref)_i = \frac{CV_{R,i}}{\sqrt{m_i}}$$

met

RMS_{bias}	'root mean square' bias, d.w.z. men kwadrateert elke individuele bias waarde uitgedrukt in % ($bias_i$), berekent van de aldus bekomen n waarden het gemiddelde, en neemt hiervan de vierkantswortel
$u(Cref)$	standaardonzekerheid geassocieerd met het voor werkelijk aangenomen gehalte van de onderzochte monsters, uitgedrukt in %
$bias_i$	bias voor interlaboratoriumtest i, in %
n	aantal interlaboratoriumtesten
$CV_{R,i}$	interlaboratorium-variatiecoëfficiënt voor de betreffende interlaboratoriumtest i
m_i	aantal deelnemers aan de betreffende interlaboratoriumtest i

In functie van de representativiteit kan voor $u(Cref)$ ofwel geopteerd worden voor een 'worst case' $u(Cref)_i$ ofwel kan uitgegaan worden van een gepoolde interlaboratorium-variatiecoëfficiënt en een gemiddeld aantal deelnemers; in dit laatste geval kunnen volgende formules worden gehanteerd ⁴:

$$u(Cref) = \frac{CV_{R,pool}}{\sqrt{m_{gem}}}$$

$$CV_{R,pool} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - 1) \cdot (CV_{R,i})^2}{\sum_{i=1}^n (m_i - 1)}}$$

$$m_{gem} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{n}$$

⁴ Deze formules staan niet expliciet vermeld in het Nordtest-rapport, maar werden opgesteld op basis van de in dit rapport opgenomen voorbeelden en commentaren

Bovenstaande berekening van $U(Cref)$ is niet van toepassing indien de organisator van de interlaboratoriumvergelijking een waarde voor $U(Cref)$ rapporteert welke 'bottom-up' afgeleid is uit het aanmaakproces van de monsters. Desgevallend wordt van dergelijke waarden best de 'worst case' rechtstreeks overgenomen in de meetonzekerheidsberekening.

- berekening u_{bias} uit resultaten van additie-experimenten op verschillende monsters:

$$u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(spiking)^2 + u(Cref, spike)^2}$$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}}$$

met

RMS_{bias}	'root mean square' bias, d.w.z. men kwadrateert elke individuele bias waarde uitgedrukt in % ($bias_i$), berekent van de aldus bekomen n waarden het gemiddelde, en neemt hiervan de vierkantswortel
$bias_i$	bias voor additie op monster i, in %
n	aantal monsters
$u(spiking)$	standaardonzekerheid ten gevolge van het additieproces, in %
$u(Cref, spike)$	standaardonzekerheid geassocieerd met de gebruikte standaardoplossing, in %

In praktijk kunnen $u(spiking)$ en $u(Cref, spike)$ meestal verwaarloosd worden, zodat $u_{bias} = RMS_{bias}$

- berekening u_{bias} uit resultaten van een CRM:

$$u_{bias} = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{CV_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2}$$

$$CV_{bias} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{x_{CRM}} \cdot 100$$

met

bias	gemiddelde bias voor CRM, in %
CV_{bias}	relatieve standaard afwijking op n metingen van parameter x in CRM, in %
x_i	gemeten concentratie van parameter x in CRM in analyse i
$\bar{x}$	gemiddelde gemeten concentratie van parameter x in n analyses van de CRM
x_{CRM}	gecertificeerde gehalte van parameter x in CRM
$u(Cref)$	standaardonzekerheid geassocieerd met het gecertificeerde gehalte, uitgedrukt in %; kan geschat worden door het 95% confidentie interval, uitgedrukt als $\pm$, te delen door 1.96

In praktijk wordt deze methode enkel aanbevolen indien de intra-reproduceerbaarheid in voldoende mate de te verwachten verschillen tussen monsters/submatrices weergeeft.

De berekening van $u(Rw)$, d.i. CV_{Rw} , verloopt op dezelfde manier als bij de benadering met lineaire sommatie (§3.1).

4 BEPALING VAN DE BIJDRAGE VAN DE MONSTERNAME AAN DE MEETONZEKERHEID

Uitgangspunten voor de bepaling van de bijdrage van de monstername tot de meetonzekerheid m.b.v. duplomonsters zijn:

- er is een bemonsteringsprocedure, d.i. een gedetailleerde beschrijving van de uitvoering van de monstername en de te beheersen factoren tot de overdracht van het laboratoriummonster ter analyse;
- er is inzicht in de eigenschappen van de voor de bepaling van de meetonzekerheid geselecteerde bemonsteringsobjecten (bv. de mate van inhomogeniteit en het te verwachten gehalte) en in de eigenschappen van de toegepaste bemonsteringstechniek.

Wat betreft het toepassingsgebied dient, omwille van uniformiteit tussen de laboratoria, qua monsternametechnieken en matrixtypes ten minste onderscheid gemaakt te worden tussen de volgende 6 bemonsteringssituaties (zie ook Tabel 1):

- A. monstername van vaste materialen (voorraadhopen) m.b.v. wiellader/bulldozer:
 - relevant voor (fysico-)chemische analyses binnen pakketten MA.2 (uitvoering cfr. CMA/1/A.15-VA.1b) en MA.3 (uitvoering cfr. CMA/1/A.15 VA.1);
 - relevant voor asbestanalyses binnen pakket MA.7.1 (uitvoering cfr. CMA/1/A.19/CMA/1/A.15-VA.1);
- B. monstername van (funderings- of verhardings)lagen via sleuven:
 - relevant voor asbestanalyses binnen pakket MA.7.2 (uitvoering cfr. CMA/1/A.20 – nader onderzoek);
- C. monstername van vaste en pasteuze materialen (voorraadhopen) via doorboren:
 - relevant voor (fysico-)chemische analyses binnen pakketten MA.2, MA.3, MA.4, MA.5 (uitvoering cfr. CMA/1/A.15 VA.2 - VA.2b – VA.3);
 - de verschillende monsternametechnieken mogen gecombineerd worden (de toepassing van een techniek is in functie van de opslagwijze);
- D. monstername van vast en pasteuze materialen (voorraadhopen) via oppervlaktestalen:
 - relevant voor (fysico-)chemische analyses binnen pakketten MA.2, MA.3, MA.4, MA.5 (uitvoering cfr. CMA/1/A.15 VA.4);
- E. monstername van vloeibare materialen:
 - relevant voor (fysico-)chemische analyses binnen pakketten MA.2 (uitvoering cfr. CMA/1/A.17 (en MA.4 (uitvoering cfr. CMA/1/A.16 VL1 – VL2 – VL3 – VL4 – VL4b);
 - de verschillende monsternametechnieken, afhankelijk van de opslagwijze, mogen gecombineerd worden;
- F. Monstername van vaste en vloeibare materialen m.b.t. microbiologische analyses
 - relevant voor microbiologische analyses op dier-, veren- en/of bloedmeel binnen pakketten MA.6 (uitvoering cfr. CMA/1/A.21 DB1 voor *Clostridium perfringens*; uitvoering cfr. DB3 – DB4 voor *Salmonella/Enterobacteriaceae*);
 - relevant voor microbiologische analyses op vetten binnen pakketten MA.6 (uitvoering cfr. CMA/1/A.21 DB2 voor *Clostridium perfringens*; uitvoering cfr. DB5 voor *Salmonella/Enterobacteriaceae*);

4.1 DEELNAME AAN PROFICIENCY TESTEN (TECHNISCHE PROEVEN) MONSTERNAME⁵

Sedert 2012 organiseert VITO in opdracht van de OVAM (gezamenlijke) technische proeven als kwaliteitscontrole van erkende laboratoria of kandidaat-erkende laboratoria voor monstername in de discipline afval en andere materialen (pakketten uit de MA-reeks VLAREL Bijlage 3, 5°). Hierbij wordt in éénzelfde bemonsteringssituatie de uitrusting en apparatuur, de toegepaste monsternametechniek, de uitvoering van de monstername, de monstervoorbehandeling ter plaatse, en het transport en verpakking van de monsters geëvalueerd.

Vanaf 2020 zullen deze technische proeven uitgebreid worden met (duplo-)analyse(s) op het genomen monster bij een technische proef, zodat de analyseresultaten door VITO verwerkt kunnen worden.

4.2 FREQUENTIE PROFICIENCY TESTEN (TECHNISCHE PROEVEN) MONSTERNAME

Daar niet alle monsternamesituaties en/of -technieken relevant zijn voor elk erkenningspakket en/of monstertype, wordt in Tabel 1 een overzicht gegeven van welke bemonsteringssituaties en monstertypes als proficiency test ter bepaling van de bijdrage van monstername aan de meetonzekerheid, gepland zullen worden de komende jaren.

Een erkend laboratorium voor monstername in de discipline afval en andere materialen (pakketten uit de MA-reeks VLAREL Bijlage 3, 5°) is verplicht om deel te nemen aan deze technische proef met proficiency test.

⁵ Empirische methode om gecombineerde meetonzekerheid van analyse inclusief monstername te benaderen cfr. Eurachem guide^{ref. 3}

Tabel 1: planning technische proeven met proficiency test meetonzekerheid monsternamen

MONSTERNAMESITUATIES		PAKKET	MONSTERTYPES - BEMONSTERINGSOBJECTEN		FYSISCHE TOESTAND	Planning technische proeven	opmerkingen
A	VA 1 – VA1b wiellader [CMA/1/A.15]	MA.3	<ul style="list-style-type: none">• beton-/menggranulaat• menggranulaat• sorteer/breekzeefzand/brekerzand• (asfaltgranulaat en) zeefzand van asfalt	vast	2021	enkel voor grote (voorraad)hopen (>250 m²)	
			<ul style="list-style-type: none">• andere ('secundaire') granulaire materialen (bijv. bodemassen, metaal-slakken,...)	vast	2023		
		MA.2	<ul style="list-style-type: none">• GFT-compost, groencompost	vast	2022		
		MA.4	houtspaanders van A/B/C-hout	vast	2021		
	VA 1 wiellader (asbest) [CMA/1/A.19]	MA.7.1	<ul style="list-style-type: none">• metselwerk-/menggranulaat• sorteer-/breekzeefzand	vast	2021 2023	incl. monstervoorbehandeling asbest (zeven+visuele inspectie)	
B	Asbest in lagen (sleuven) [CMA/1/A.20]	MA.7.2	verhardings- of funderingslagen	vast	2020 2024	asbest	
C	VA 2(b) doorboren (hopen) VA3 doorboren (container) [CMA/1/A.15]	MA.2	<ul style="list-style-type: none">• dikke fractie digestaat• (gedroogde fractie digestaat)	pasteus vast	2020 2024	enkel kleinere (voorraad)hopen, bigbags, containerladingen,...	
		MA.3	<ul style="list-style-type: none">• sorteer/breekzeefzand/brekerzand• andere granulaire materialen: bodemassen, metaal-slakken,...	vast	2023		
		MA.4	<ul style="list-style-type: none">• houtstof/krullen/schaafsel, (papier)slib, zuiveringsslib	vast/pasteus	2021		
		MA.5	<ul style="list-style-type: none">• “zand”achtige en/of fijnforrelige (stort-) materialen	vast/ pasteus	2022		
D	VA 4 (oppervlaktestalen) [CMA/1/A.15]	MA.2	<ul style="list-style-type: none">• (zuiverings)slib, slib, filterkoek	pasteus	2024	enkel kleinere voorraadhopen/ uitgekipte vrachtwagen- of containerladingen	
			<ul style="list-style-type: none">• gedroogde fractie digestaat	vast	2020		
		MA.3	<ul style="list-style-type: none">• andere granulaire materialen: bodemassen, metaal-slakken,...	vast	2025		
		MA.4	<ul style="list-style-type: none">• houtspaanders	vast	2021		
		MA.5	<ul style="list-style-type: none">• granulair afval (bijv. bodem-assen, shredderafval,...)	vast	2022		
			<ul style="list-style-type: none">• (zuiverings)slib, slib	pasteus			

E	VL 1 kleine opslageenheden VL 2 vaten, drum <2 m VL 3 gelaagde vloeistoffen <2m VL 4 verticale tanks >2 m VL 4 b all levels sample VL 5 horizontale tanks [CMA/1/A.16]	MA.4	afvalolie	vloeibaar	2022	
	SL 6/VL2/VL 3 bekken/lagoon [CMA/1/A.17 – CMA/1/A.16]	MA.2	effluent	vloeibaar	2020 2024	
	VL 6 kraan	MA.2	ruw digestaat, dunne fractie	vloeibaar		
F	DB 1 meel – einde warmtebehandeling DB 2 – vet – einde warmtebehandeling [CMA/1/A.21]	MA.6	dier-, veren- en/of bloedmeel	vast	2023	<i>Clostridium perfringens</i>
			vetten	vloeibaar/pasteus		
	DB 3 voorraadhopen DB 4 silo's [CMA/1/A.21]	MA.6	dier-, veren- en/of bloedmeel	vast		<i>Salmonella/Enterobacteriaceae</i>
	DB 5 silo's [CMA/1/A.21]	MA.6	vetten	vloeibaar/ pasteus		

4.3 UIT TE VOEREN ANALYSES BIJ PROFICIENCY TESTEN MONSTERNAME

Als regel geldt dat voor de (fysico-)chemische parameters alle parameters van het overeenkomstige analysepakket opgevolgd zullen worden in de proficiency test, tenzij deze parameter niet relevant is voor het betreffende erkenningspakket, of vooraf geweten is dat één of meerdere van deze parameters niet, of onder de rapportagegrens aanwezig zijn in het bemonsteringsobject.

De analyses van de monsters van alle deelnemers in de proficiency test worden (door VITO) in duplo door éénzelfde laboratorium onder herhaalbaarheidscondities uitgevoerd om de bijdrage van de toevallige en systematische fout bij de analyse zo minimaal mogelijk te houden.

Het laboratorium dat deze analyses uitvoert, is erkend voor het overeenkomstige analysepakket (pakketten uit de A-reeks VLAREL bijlage 3, 5°), bijv. de analyse van een duplo-monster voor pakket MA.2 moet geanalyseerd worden door een erkend laboratorium voor pakket A.2.

5 2^E LIJNSCONTROLE VAN DE MONSTERNAME

Een erkend laboratorium moet regelmatig een kwaliteitscontrole t.o.v. de initieel bepaalde meetonzekerheid i.f.v. de evolutie van personeel, apparatuur, ..., uitvoeren onder de vorm van duplo-bemonsteringen.

5.1 UITVOERING VAN DUPLOBEMONSTERINGEN

Per bemonsteringssituatie (zie begin §4) waarvoor het laboratorium erkend is, worden verschillende, representatieve bemonsteringsobjecten in duplo bemonsterd (zie frequentie §0). Voor de planning en uitvoering van een duplobemonstering dient rekening gehouden worden met het volgende:

- er wordt zoveel mogelijk gebruik gemaakt van partijen waarin de te analyseren parameters gewoonlijk een gehalte hebben boven de rapportagegrens;
- qua representativiteit mag rekening gehouden worden met de gebruikelijke monstername-aanvragen;
- de duplobemonsteringen van een bemonsteringsobject worden, voor zover praktisch haalbaar, onafhankelijk van elkaar uitgevoerd;
 - het is niet vereist om verschillende monsternemers in te zetten voor elk van beide monsternames van een duplopaar;
 - de monsters van een duplopaar mogen achtereenvolgens genomen worden; wel dient voor de duplobemonstering de volledige uitvoering van de bemonstering opnieuw doorlopen te worden.
 - de monstername én alle daaropvolgende stappen die leiden tot het verkrijgen van het laboratoriummonster (bijv. monsterreductie, zeven, transport, ...) dienen uitgevoerd te worden zoals deze normaal in de dagelijkse praktijk gebeuren.

Het totaal aantal duplobemonsteringen per jaar of over een bepaalde periode moet onder intra-reproduceerbaarheidsomstandigheden uitgevoerd worden, d.w.z. gespreid over de bevoegde monsternemers en gespreid in de tijd. De reeks met uitgevoerde duplobemonsteringen moet representatief zijn voor de dagelijkse praktijk in het laboratorium. Onder representatief wordt in dit

kader verstaan dat in de reeks met duplopairs, er zowel variatie in bemonsteringsobjecten (bv. inhomogeniteit, matrixvariatie) als in uitvoering (verschillende uitvoeringsvormen, -technieken en/of -omstandigheden) en gehalten is.

5.2 UIT TE VOEREN ANALYSES OP DE DUPLOMONSTERS

Bij de uitvoering van het kwaliteitscontroleprogramma volstaat een enkelvoudige analyse van elk monster van een duplopaar.

De analyses van de duplomonsers dienen door een erkend laboratorium voor het overeenkomstige analysepakket (pakketten uit de A-reeks VLAREL bijlage 3, 5°) uitgevoerd te worden (bijv. een duplo-monsers voor pakket MA.2 moet geanalyseerd worden door een erkend laboratorium voor pakket A.2.)

De analyses van één duplopaar worden bij voorkeur onder herhaalbaarheidscondities geanalyseerd.

Wat betreft de uit te voeren analyses op de duplomonsers, mag geopteerd worden voor het gebruik van een beperkte selectie van parameters teneinde de meetinspanning te beperken, en omdat niet alle parameters in meetbare gehalten aanwezig zijn. Als regel geldt dat voor de (fysico-)chemische parameters ten minste de droogrest, metalen (bijv. Vlarebo/Vlarema-7 metalen, excl. Hg), organisch materiaal en minerale olie gemeten moeten worden, tenzij deze parameter niet relevant is voor het betreffende erkenningspakket, of er vooraf geweten is dat één of meerdere van deze parameters niet, of onder de rapportagegrens aanwezig zijn in het bemonsteringsobject.

Deze parameters bieden het voordeel dat ze in veel matrixtypes vaak in meetbare gehalten aanwezig zijn, en dat ze in het kader van verschillende erkenningspakketten toegepast kunnen worden.

Het staat het laboratorium vrij om, naast de minimaal te meten parameters, nog bijkomende parameters te meten.

5.3 BEREKENING VAN DE VARIATIECOËFFICIËNT VAN DE DUPLOBEMONSTERING

Bereken de (herhaalbaarheids-)variatiecoëfficiënt van de duplobemonstering met analyse ($CV_{r \text{ duplobemonstering}}$) uit de duploresultaten van de 2n laboratoriummonsters uit n bemonsteringsobjecten:

$$CV_{r \text{ duplobemonstering}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{n}} \times 100(\%)$$

De resultaten voor microbiologische parameters worden verwerkt na log-transformatie.

5.4 FREQUENTIE DUPLO-MONSTERNAMES

Wat de minimale frequentie van dit kwaliteitscontroleprogramma voor de monstername van afval en ander materialen betreft, gelden volgende afspraken, en dit per bemonsteringssituatie zoals in het begin van §4 aangegeven werd:

- indien geen enkele monstername/jaar: geen duplomonster vereist
- indien ≥ 1 maar < 10 monsternames/jaar: 1 duplomonster/jaar
- indien ≥ 10 maar < 50 monsternames/jaar: 2 duplomonsters/jaar
- indien ≥ 50 monsternames/jaar: 4 duplomonsters/jaar

Hierbij mag voor de inschatting van het aantal monsternames/jaar gebruik gemaakt worden van gegevens van het voorgaande jaar.

6 REFERENTIES

1. ISO/IEC Guide 98-3:2008 *Uncertainty of measurement – part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM:1995)
2. S L R Ellison and A Williams (Eds.), Eurachem/CITAC Guide; *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*; Third edition (2012), available from www.eurachem.org
3. M H Ramsey, S L R Ellison and P Rostron (Eds.), Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*, Second Edition, Eurachem (2019), available from www.eurachem.org
4. Ontw. NEN 7776:2020 *Milieu, voedingsmiddelen, diervoeders, minerale vaste brandstoffen en vaste biobrandstoffen – Bijdrage van bemonstering aan meetonzekerheid*
5. NEN 7779:2018 *Milieu, voedingsmiddelen en diervoeders – Meetonzekerheid*
6. B Magnusson, T Näykki, H Hovind, M Krysell, Nordtest Technical Report TR 537 *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*, Edition 3.1 (approved 2012-11); available from www.nordtest.info

7 UITGEWERKTE VOORBEELDEN VOOR DE MEETONZEKERHEID VAN ANALYSES

Ter illustratie van de berekening van de meetonzekerheid door lineaire en kwadratische sommatie zijn een aantal fictieve voorbeelden uitgewerkt.

7.1 EOX IN BODEM

Beschikbare gegevens:

- ringtesten:

distributie	consensuswaarde (mg/kg ds)	bias (%)	u(Cref) (%)
jaar 1	29	-15	4,0
jaar 2	21	4	2,8
jaar 3	9,6	15	3,0
jaar 4	72	-6	3,5

- controlemonster:

type	gehalte (mg/kg ds)	terugvinding (%)	CV (%)
controlemonster (blancobodem met chloorfenolspike, n=27)	ca. 20	85,2	6,5

- overige terugvindingsdata uit methodevalidatie:

type	gehalte (mg/kg ds)	terugvinding (%)	CV (%)
bodem met lindaanspike (in 5-voud)	68	84,8	4,5

Berekening meetonzekerheid via methode met lineaire sommatie:

Uit de gegevens van interlaboratoriumtesten blijkt dat de aldus bepaalde bias (t.o.v. een consensuswaarde) veel kleiner is dan de bias uit additie-experimenten; er is dus sprake van een methodebias.

- meetonzekerheid met inbegrip van methodebias:

b (%)	-15,0	(gemiddelde van controlemonster + terugvindingsdata methodevalidatie, d.i. $[-14,8-15,2]/2$)
CV _{Rw} (%)	6,5	(controlemonster)
u _{bias} (%)	0,2	
$(u_{bias} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (b_i - b)^2}{n-1}})$		
m.b.v. gemiddelde controlemonster + terugvindingsdata methodevalidatie)		
U (%)	28	$(U = b + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2})$

- meetonzekerheid zonder methodebias (indien expliciet gevraagd):

b (%)	-0,5	(gemiddelde uit ringtestresultaten, d.i. $[-15+4+15-6]/4$)
CV _{Rw} (%)	6,5	(controlemonster)

u_{bias} (%)	6,5	$(u_{bias} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (b_i - b)^2}{n-1}} , \text{ m.b.v. ringtestresultaten})$
U (%)	19	

$$(U = |b| + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2})$$

Berekening meetonzekerheid via Nordtest-methode:

- meetonzekerheid met inbegrip van methodebias:

u_{bias} uit terugvindingsdata:

u_{bias} (%)	15,0	$(u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(spiking)^2 + u(Cref, spike)^2})$ <p>= RMS_{bias}, daar overige termen te verwaarlozen zijn; m.b.v. waarden voor resp. controlemonster en methodevalidatie)</p>
----------------	------	---

u_{Rw}
controlemonster (%) 6,5

--> U (%) **33** $(U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2})$

- meetonzekerheid zonder methodebias (indien expliciet gevraagd):

u_{bias} uit ringtesten:

RMS_{bias} (%)	11,2	$(RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}})$
$u(Cref)$ (%)	4,0	('worst case' van de $u(Cref)$ waarden)
u_{bias} (%)	11,9	$(u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2})$

u_{Rw}
controlemonster (%) 6,5

--> U (%) **27** $(U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2})$

7.2 PCB 118 IN AFVALOLIE

Beschikbare gegevens:

- ringtesten:

	consensuswaarden		
distributie	($\mu\text{g/kg}$)	bias (%)	$u(Cref)$ (%)
jaar 1	606	-2	1,5
jaar 2 *	334	-22	13,3
jaar 3	877	-8	4,5

* deze waarden werden niet gebruikt omwille van de hoge $u(Cref)$

- CRM:

type	gehalte (mg/kg ds)	terugvinding (%)	CV (%)	$u(Cref)$ (%)
BCR 449 (10x verdund, gebruikt als controlemonster, n= 8)	466	98,4	8,7	2,6

Berekening meetonzekerheid via methode met lineaire sommatie:

- combinatie biasgegevens (2 materialen uit interlaboratoriumtesten + 1 CRM):

$$b \text{ (%) } = -3,9 \quad ([-2-8-1.6]/3)$$

$$u_{bias} \text{ (%): } = 2,1 \quad (u_{bias} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (b_i - b)^2}{n-1}})$$

- verdere berekening U:

$$b \text{ (%) } = -3,9 \quad (\text{combinatie biasgegevens})$$

$$CV_{Rw} \text{ (%) } = 8,7 \quad (\text{controlemonster})$$

$$u_{bias} \text{ (%) } = 2,1 \quad (\text{combinatie biasgegevens})$$

$$U \text{ (%) } = 22 \quad (U = |b| + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2})$$

Berekening meetonzekerheid via Nordtest-methode:

u_{bias} uit ringtesten:

$$RMS_{bias} \text{ (%) } = 5,8 \quad (RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}})$$

$$u(Cref) \text{ (%) } = 4,5 \quad (u(Cref) = \frac{CV_R}{\sqrt{m}}; \text{'worst case' van de 2 bruikbare } u(Cref) \text{ waarden})$$

$$u_{bias} \text{ (%) } = 7,3$$

$$(u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2})$$

u_{bias} uit CRM:

$$u_{bias} \text{ (%) } = 4,3$$

$$(u_{bias} = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{CV_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2})$$

$$= \sqrt{(1,6)^2 + \left(\frac{8,7}{\sqrt{8}}\right)^2 + (2,6)^2}$$

u_{Rw}
controlemonster (%)

8,7

--> U

23 $(U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2})$, met u_{bias} 'worst case'
(opm.: eigenlijk nog te gering aantal ringtestresultaten)

7.3 AS, CD, CR, CU, PB, NI, ZN IN BODEM

Beschikbare gegevens:

- ringtesten:

element	distributie	conc. (mg/kg)	m	bias (%)	CV _R	u(Cref) (%)
Arseen	Aarde 03/2004	16,7	19	13,8	14	3,3
	Aarde 03/2005	314	10	1,91	7,8	2,5
	Aarde 03/2006	262	20	0	7,4	1,7
	Aarde 03/2007	41	20	14	12	2,6
Cadmium	Aarde 03/2004	0,7	17	-4,4	39	9,4
	Aarde 03/2005	34	10	0	12	3,9
	Aarde 03/2007	6,19	20	0,81	7,7	1,7
Chroom	Aarde 03/2004	180	20	0	5,5	1,2
	Aarde 03/2005	40	10	-9,1	27	8,5
	Aarde 03/2006	235	19	6,4	7,4	1,7
	Aarde 03/2007	19	20	27	15	3,4
Koper	Aarde 03/2004	97,9	19	-1,9	7,1	1,6
	Aarde 03/2005	1250	10	1,6	7,9	2,5
	Aarde 03/2006	479	20	8,4	7,4	1,6
	Aarde 03/2007	371	20	-0,8	6,6	1,5
Lood	Aarde 03/2004	204	21	1,5	8,3	1,8
	Aarde 03/2005	2913	10	2,6	8,7	2,8
	Aarde 03/2006	950	20	1,5	7,5	1,7
	Aarde 03/2007	342	20	0,88	5,6	1,3
Nikkel	Aarde 03/2004	51,4	19	-0,78	4,9	1,1
	Aarde 03/2005	18	10	-5,6	17	5,5
	Aarde 03/2006	139	20	9,4	8,7	1,9
	Aarde 03/2007	26	20	3,5	9,4	2,1
Zink	Aarde 03/2004	212	21	3,3	6,8	1,5
	Aarde 03/2005	2995	10	1,2	10	3,1
	Aarde 03/2006	1160	20	1,7	6,7	1,5
	Aarde 03/2007	3200	20	-1,3	7,3	1,6

met

$$u(Cref) = \frac{CV_R}{\sqrt{m}}$$

m : aantal deelnemers

- controlemonster (gecertificeerd referentiemateriaal):

Element	type	x_{CRM} (mg/kg)	$u(Cref)$ (%)	bias (%)	CV_{bias} (%)
Arseen	N2711	105	3,3	-6,0	4,5
Cadmium	N2711	41,7	0,3	-4,0	2,1
Chroom	N2711	47*	-	-15,8	3,4
Koper	N2711	114	0,8	-3,1	4,3
Lood	N2711	1162	1,2	-5,3	2,5
Nikkel	N2711	20,6	2,3	-5,8	3,3
Zink	N2711	350,4	0,6	-7,4	3,6

* indicatieve waarde

Aantal metingen (n): 14

met

x_{CRM} in mg/kg juiste concentratie van parameter x in CRM

$u(Cref)$ in % standaardonzekerheid geassocieerd met het gecertificeerde gehalte van de onderzochte monsters

bias in % gemiddelde bias voor CRM

CV_{bias} in % relatieve standaard afwijking op n metingen van parameter x in CRM

Berekening meetonzekerheid via methode met lineaire sommatie:

- meetonzekerheid met inbegrip van biasgegevens uit controlemonster + ringtesten

U in %
$$U = |b| + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2}$$

b in % gemiddelde bias van controlemonster + ringtesten

CV_{Rw} in % duplo analyse reële monsters

u_{bias} in % Standaardonzekerheid op de gemiddelde bias van controlemonster + ringtestresultaten

$$u_{bias} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (b_i - b)^2}{n-1}} \quad \text{met } b = \frac{\sum_{i=1}^n b_i}{n}$$

waarbij b : gemiddelde bias van controlemonster+ringtesten

b_i : bias voor monster i

element	b (%)	CV_{Rw} (%)	u_{bias} (%)	U (%)
Arseen	4,7	8,7	4,0	24
Cadmium	-1,9	4,6	1,5	12
Chroom	1,6	11	7,3	29
Koper	0,8	12	2,0	25
Lood	0,2	11	1,4	22
Nikkel	0,1	7,1	2,9	16
Zink	-0,5	7,5	1,9	16

- meetonzekerheid met inbegrip van biasgegevens uit ringtesten:

U in % $U = |b| + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2}$
 b in % gemiddelde bias uit ringtestresultaten
 CV_{Rw} in % duplo analyse reële monsters
 u_{bias} in % $u_{bias} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (b_i - b)^2}{n-1}}$ met $b = \frac{\sum_{i=1}^n b_i}{n}$

element	b (%)	CV _{Rw} (%)	u _{bias} (%)	U (%)
Arseen	7,4	8,7	3,8	26
Cadmium	-1,2	4,6	1,7	11
Chroom	6,0	11	7,6	34
Koper	1,8	12	2,3	26
Lood	1,6	11	0,4	23
Nikkel	1,6	7,1	3,2	17
Zink	1,2	7,5	1,0	16

Berekening meetonzekerheid via Nordtest-methode:

U in % $U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2}$

Uit ringtesten: $u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}}$$

$$u(Cref) = \frac{CV_{R,pool}}{\sqrt{m_{gem}}} \text{ met } CV_{R,pool} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - 1) \cdot (CV_{R,i})^2}{\sum_{i=1}^n (m_i - 1)}} \text{ en } m_{gem} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{n}$$

Uit CRMs: $u_{bias} = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{CV_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2}$

Bias in % gemiddelde bias voor CRM
 CV_{bias} in % relatieve standaard afwijking op n metingen van parameter x in CRM
 u(Cref) in % standaardonzekerheid geassocieerd met het gecertificeerde gehalte van de onderzochte monsters

U_{Rw} standaardonzekerheid voor intra-reproduceerbaarheid i.e. CV_{Rw}

element	RMS_{bias} (%)	$u(Cref)$ (%)	Uit ringtesten u_{bias} (%)	Uit CRMs u_{bias} (%)	u_{RW} (%)	U (%)*
Arseen	9,9	2,7	10	7,0	8,7	27
Cadmium	2,6	6,3	6,8	4,0	4,6	16
Chroom	15	3,3	15	16	11	39
Koper	4,4	1,7	4,7	3,4	12	26
Lood	1,7	1,8	2,5	5,4	11	24
Nikkel	5,7	2,4	6,2	6,3	7,1	19
Zink	2,1	1,8	2,7	7,5	7,5	21

* voor u_{bias} is 'worst case' genomen

Als voorbeeld worden de gegevens voor het element arseen ingevuld.

u_{bias}

Uit ringtesten: $u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$

$$u_{bias} = \sqrt{9,9^2 + 2,7^2} = 10\%$$

waarbij

$$CV_{R,pool} = 11\%$$

$$m_{gem} = 17,3$$

$$u(Cref) = \frac{CV_{R,pool}}{\sqrt{m_{gem}}} = \frac{11}{\sqrt{17,3}} = 2,7\%$$

Uit CRMs: $u_{bias} = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{CV_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2}$

$$u_{bias} = \sqrt{(-6)^2 + \left(\frac{4,5}{\sqrt{14}}\right)^2 + 3,3^2} = 7,0\%$$

u_{RW} Uit duplo analyses van reële monsters i.e. $CV_{RW} = 8.7\%$

$U(\%)$ $U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2}$

$$U = 2u = 2\sqrt{10^2 + 8,7^2} = 27\%$$

7.4 VOCHTGEHALTE, GELEIDBAARHEID, TOTALE N EN AMMONIUM-N IN COMPOST

Beschikbare gegevens:

- ringtesten:

element	distributie	conc. (mg/kg)	m	bias (%)	CV_R	$u(Cref)$ (%)
Vochtgehalte	Aarde 03/2004	44,4	15	-2,7	2,1	0,5
	Aarde 03/2005	49,6	12	-2,0	1,1	0,3
	Aarde 03/2006	43,3	11	0,2	1,8	0,5
	Aarde 03/2007	35,2	10	-1,6	1,8	0,6

element	distributie	conc. (mg/kg)	m	bias (%)	CV _R	u(Cref) (%)
Geleidbaarheid	Aarde 03/2004	2355	14	-0,2	3,9	1,0
	Aarde 03/2005	1616	13	0	5,5	1,5
	Aarde 03/2006	1974	11	6,4	5,0	1,5
	Aarde 03/2007	2963	10	1,9	7,2	2,3
Totale N	Aarde 03/2005	0,91	12	5,3	3,2	0,9
	Aarde 03/2006	0,93	12	9,7	10	3,0
	Aarde 03/2007	1,25	11	-7,2	6,6	2,0
NH4-N	Aarde 03/2004	310	14	2,9	14	3,6
	Aarde 03/2005	133	13	3,8	11	3,0
	Aarde 03/2006	224	10	8,9	13	4,2
	Aarde 03/2007	511	9	-2,0	11	3,5

Met

$$u(Cref) = \frac{CV_R}{\sqrt{m}}$$

m : aantal deelnemers

Berekening meetonzekerheid via methode met lineaire sommatie:

- meetonzekerheid met inbegrip van biasgegevens uit ringtesten:

U in %	$U = b + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2}$
b in %	gemiddelde bias uit ringtestresultaten
CV _{Rw} in %	duplo analyse reële monsters
u _{bias} in %	Standaardonzekerheid op de gemiddelde bias van ringtestresultaten

element	b (%)	CV _{Rw} (%)	u _{bias} (%)	U (%)
Vochtgehalte	-1,5	0,9	0,6	3,7
Geleidbaarheid	2,0	2,2	1,5	7,3
Totale N	2,6	5,1	5,2	17
NH4-N	3,4	2,8	2,2	11

Berekening meetonzekerheid via Nordtest-methode:

$$U \text{ in } \% \quad U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2}$$

$$\text{Uit ringtesten: } u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}}$$

$$u(Cref) = \frac{CV_{R,pool}}{\sqrt{m_{gem}}} \text{ met } CV_{R,pool} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - 1) \cdot (CV_{R,i})^2}{\sum_{i=1}^n (m_i - 1)}} \text{ en } m_{gem} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{n}$$

U_{Rw} standaardonzekerheid voor intra-reproduceerbaarheid i.e. CV_{Rw}

element	RMS_{bias} (%)	$u(Cref)$ (%)	Uit ringtesten u_{bias} (%)	U_{Rw} (%)	U (%)
Vochtgehalte	1,9	0,5	1,9	0,9	4,2
Geleidbaarheid	3,3	1,6	3,7	2,2	8,5
Totale N	7,6	2,2	7,9	5,1	19
NH4-N	5,1	3,6	6,3	2,8	14

Als voorbeeld worden de gegevens voor de parameter 'Vochtgehalte' ingevuld.

U_{bias}

Uit ringtesten: $u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$

$$u_{bias} = \sqrt{1,9^2 + 0,5^2} = 1,9\%$$

waarbij

$$CV_{R,pool} = 1,8\%$$

$$m_{gem} = 12$$

$$u(Cref) = \frac{CV_{R,pool}}{\sqrt{m_{gem}}} = \frac{1,8}{\sqrt{12}} = 0,5\%$$

U_{Rw} Uit duplo analyses van reële monsters i.e. $CV_{Rw} = 0,9\%$

$U(\%)$ $U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2}$

$$U = 2u = 2\sqrt{1,9^2 + 0,9^2} = 4,2\%$$

Rekenvoorbeelden

1 PRESTATIEKENMERKEN

1.1 BEPALING VAN PCB'S IN OLIE MET GC-MS

Bepalingsmethode:

- verdunning van olie in hexaan, zuivering op gecombineerde zure silica/basische silica, DMSO/hexaan partitie, GC-MS SIM analyse, kwantificatie door isotoopdilutie.

1.1.1 LINEARITEIT

Lineair bereik voor 1 µl injectie (toegestane afwijking tov gemiddelde RRF is 10 %) : lineair van 0.006 µg/g tot 3 µg/g, met uitzondering van PCB 28.

Voor PCB 101 wordt het diagram hieronder weergegeven.

component (i): pcb-101

aantal meetpunten: 6

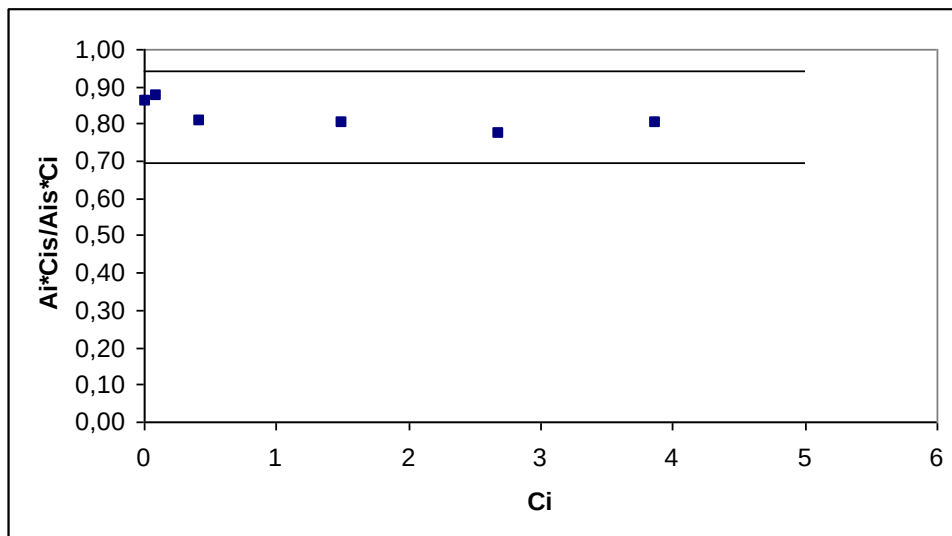
concentratie-eenheid: µg/g

interne standaard (IS): c13-pcb-101

De verhouding van de detectorrespons van de PCB-componenten en de inwendige standaard(en) worden uitgezet in functie van de verhouding van de concentraties van de PCB-componenten en de inwendige standaard(en); de helling van de rechte is RRF_i .

Bijkomend kan men $(A_i \cdot C_{IS}) / (A_{IS} \cdot C_i)$ i.f.v. C_i . Het lineair bereik wordt gedefinieerd als dat gebied waarvoor de afwijking van $(A_i \cdot C_{IS}) / (A_{IS} \cdot C_i)$ t.o.v. de gemiddelde waarde maximaal 10 % bedraagt (zie figuur)

C_i (concentratie i)	A_i (oppervlak i)	C_{IS} (concentratie IS)	A_{IS} (oppervlak IS)
0,019	1093	0,482	32192
0,093	5920	0,484	35240
0,425	27801	0,486	39507
1,494	69426	0,482	27982
2,6892	124966,8	0,483	28990
3,871	205029	0,486	32012
			$A_i/A_{IS} \cdot C_{IS}/C_i =$
C_i/C_{IS}	A_i/A_{IS}	C_i	RRF_i
0,0394	0,0340	0,019	0,86132
0,1921	0,1680	0,093	0,87428
0,8745	0,7037	0,425	0,80470
3,0996	2,4811	1,494	0,80046
5,5677	4,3107	2,6892	0,77423
7,9650	6,4048	3,871	0,80411



1.1.2 JUISTHEID EN HERHAALBAARHEID

CRM 449, hoog concentratieniveau, 5 herhalingsmetingen.

Tabel: Terugvindingswaarde t.o.v. gecertificeerde waarde en herhaalbaarheid

PCB congeneer	gemiddelde waarde mg/kg	Std. afw. Mg/kg	referentiewaarde mg/kg	juistheid	CV _r
28	0.94	0.038	0.8	118%	4%
52	35	2.44	31.4	111%	7%
101	57.2	1.35	57.2	100%	2%
118	45	1.08	46.6	97%	2%
138	62.4	5.69	50 (nt gecert.)	125%	9%
153	42.9	2.13	39	110%	5%
180	10.6	0.5	10.4	102%	5%

CRM 420, laag concentratieniveau, 5 herhalingsmetingen

Tabel: Terugvindingswaarde t.o.v. gecertificeerde waarde en herhaalbaarheid.

PCB congeneer	gemiddelde waarde mg/kg	Std. afw. Mg/kg	referentiewaarde mg/kg	juistheid	CV _r
28	0.556	0.023	0.61	91%	4%
101	1.35	0.03	1.45	93%	2%
118	1.749	0.035	1.69	103%	2%
153	0.884	0.034	0.92	96%	4%
180	0.176	0.005	0.195	90%	3%

1.1.3 INTRA-LABORATORIUMREPRODUCEERBAARHEID

Verdunning (factor 10) van CRM 449 en bepaling op verschillende dagen, op hetzelfde apparaat met berekening van de intra-laboratoriumreproduceerbaarheid

	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180
Ref. waarden	0,0795	3,14	5,72	4,66	5,31	3,9	1,04
Standaard afwijking ref waarde	0,0102	0,38	0,35	0,46	(0.79)	0,35	0,08
Gemeten waarden							
1	0,08	3,09	5,63	5,63	4,75	4,25	1,11
2	0,073	3,01	5,63	5,33	4,65	3,87	1,05
3	0,089	3,2	6,28	4,53	4,48	3,91	1,02
4	0,086	3,31	6,53	4,79	4,72	4,05	1,1
5	0,083	3,23	6,29	4,64	4,63	3,94	1,03
6	0,085	3,20	7,45	4,41	5,44	3,92	1,04
7	0,086	3,18	7,61	4,43	5,73	3,89	1,05
8	0,063	3,11	6,31	4,31	4,78	3,87	1,03
9	0,054	3,46	6,50	4,77	5,30	4,13	1,24
10	0,073	3,44	6,48	4,87	5,11	4,05	1,11
11	0,06	3,58	6,56	4,55	5,64	3,15	1,11
12	0,068	3,34	6,57	4,62	5,25	3,24	1,09
13	0,066	3,28	6,57	4,55	5,19	3,15	1,09
14	0,062	3,29	6,56	4,48	5,16	3,10	1,11
15	0,059	3,09	6,02	4,10	5,17	2,95	1,01
Gemiddelde	0,072	3,254	6,466	4,667	5,067	3,698	1,079
gemiddelde terugvinding	91%	104%	113%	100%	95%	95%	104%
standaard afwijking s_R	0,012	0,156	0,535	0,386	0,382	0,440	0,058
Variantie- coëfficiënt CV_R	16%	5%	8%	8%	8%	12%	5%

1.1.4 AANTOONBAARHEIDSGRENZEN

Aantoonbaarheidsgrenzen (AG) berekend op basis van signaal/ruis verhouding in de ionenchromatogrammen van laag gecontamineerde stalen.

PCB congeneer	AG in mg/kg
28	0.01
52	0.01
101	0.02
118	0.02
153	0.03
138	0.04
180	0.04

1.2 BEPALING VAN CD IN BODEM MET ICP-AES

Dit voorbeeld beschrijft de bepaling van de lineariteit, werkgebied, aantoonbaarheidsgrens, intra-reproduceerbaarheid, juistheid en meetonzekerheid voor de bepaling van Cd in bodem. De monstervoorbehandeling werd uitgevoerd conform CMA/5, de destructie conform CMA /2/II/A.3 en de bepaling conform CMA/2/I/B.1.

De analyseresultaten in dit voorbeeld zijn weergegeven voor het destruaat, in $\mu\text{g Cd/l}$.

1.2.1 LINEARITEIT

bepaling in drievoud (3 verschillende dagen) op 6 verschillende concentratie-niveaus.

Hieronder worden de resultaten van 1 dag weergegeven.

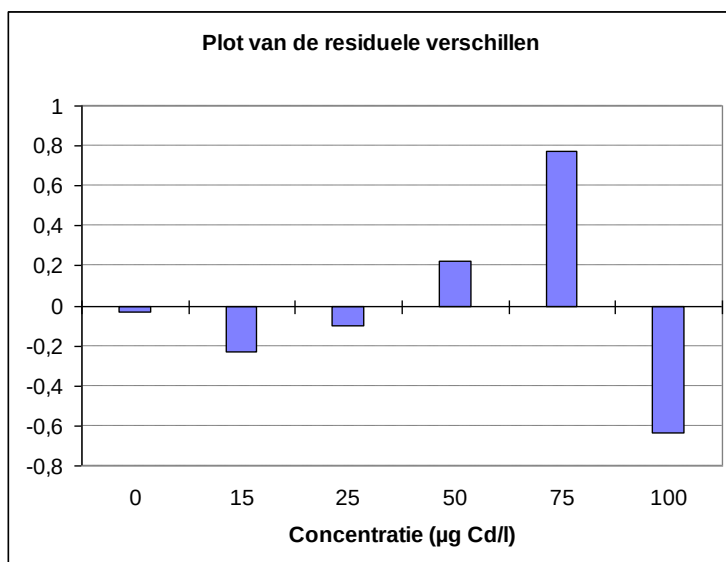
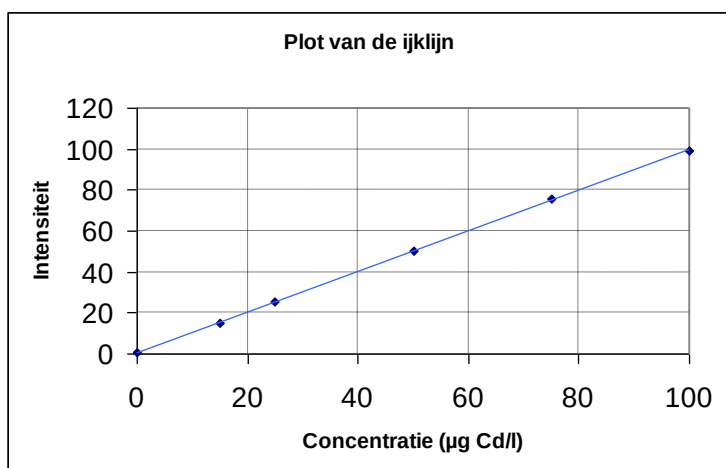
Algemeen

Parameter:	Cadmium	Cd214_1	Axiaal	Lin_1
Techniek:	ICP-AES			
Werkgebied:	0	tot	100	$\mu\text{g/l}$

Vergelijking 1e en 2e orde calibratie (ISO 8466-1)

F-waarde voor α bedraagt 0.99

Lineair		Niet lineair	
a0	0,37	a0	0,02
a1	0,99	a1	1,02
		a2	0,00
s_y	0,53	s_y	0,48
F-test			
PG	1,842	Ftab	34,12
Resultaat		LINEAIR	

Plot van de modelafwijkingenPlot van de ijklijn

In praktijk wordt een tweepuntskalibratie uitgevoerd (0 en 100 µg Cd/l).

1.2.2 AANTOONBAARHEIDSGRENS AG_R EN BEPALINGSGRENS BG_R

De aantoonbaarheidsgrens werd bepaald door het uitvoeren van 5 analyses onder intra-reproduceerbaarheidscondities op een praktijkmonster met een gehalte aan cadmium nabij de geschatte aantoonbaarheidsgrens.

dag	µg Cd/l
1	0,79
2	0,47
3	0,53
4	0,85
5	0,62
gemidd	0,65
stdev	0,16
AG_R	0,49
BG_R	0,98

Rekening houdend met de oorspronkelijke hoeveelheid afgewogen bodem (ongeveer 0,5 gram) en het aanlengen van het destryaat tot 100 ml, bekomt men :

Aantoonbaarheidsgrens : 0,1 mg/kg ds

Bepalingsgrens : 0,2 mg/kg ds

1.2.3 WERKGEBIED

Het werkgebied reikt van 1 µg Cd/l tot 100 µg Cd/l ofwel gezien de procedure van 0,2 mg/kg ds tot 20 mg/kg ds.

1.2.4 JUISTHEID

De juistheid werd bepaald via analyse van een referentiemateriaal en deelname aan interlaboratoriumtesten.

Identificatie	Gecertificeerde of ware waarde	gevonden waarde	bias
	mg/kg ds	mg/kg ds	%
CRM (Nist2711)	41,7	40,3	-3,3
Proficiency test	21,8	23,0	5,5
Proficiency test	8,4	8,6	2,4
Proficiency test	6,7	6,5	-2,8
Proficiency test	18,0	18,7	3,9
Gemiddeld			1,1

1.2.5 INTRA-REPRODUCEERBAARHEID

De intra-reproduceerbaarheid werd bepaald door het uitvoeren van 5 duplo analyses van praktijkmonsters over verschillende dagen.

monste r volgnr.	$X_{i,1}$ µg/l Cd	$X_{i,2}$ µg/l Cd	$(X_{i,1}-X_{i,2})$ µg/l Cd	$(X_{i,1}-X_{i,2})/X_{gem}$
1	16	14,2	1,8	0,12
2	44,4	46,9	-2,5	-0,05
3	75,2	72	3,2	0,04
4	82,4	85,6	-3,2	-0,04
5	52	48,1	3,9	0,08

variatiecoëfficiënt CV_R	5,16 %
-------------------------------	--------

1.2.6 MEETONZEKERHEID

De meetonzekerheid werd berekend volgens $U = |b| + 2CV_{tot}$ en bedraagt 11,4 %.

Kwaliteitseisen voor analysemethoden

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Kwaliteitsoпvolging van de monstervoorbehandling	3
3	Kwaliteitseisen voor de anorganische parameters (CMA Deel 2)	3
4	Kwaliteitseisen voor de organische parameters (CMA Deel 3)	7
5	Kwaliteitseisen voor de bacteriologische parameters bepaald op afgeleide producten die vrijkomen bij verwerkers van dierlijke bijproducten (CMA Deel 4)	15
6	Referenties	16

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/6/D van oktober 2021.

Een analyse van een monster omvat het zo getrouw mogelijk uitvoeren van een volledige reeks stappen in het laboratorium van de gebruikelijke monstervoorbehandeling (deelmonsterneming, ...) tot en met de meting en berekening. Het kwaliteitssysteem dient elk van deze stappen te omvatten.

De kwaliteitseisen voor de meting, opgenomen in deze procedure, zijn algemeen toepasbaar voor de bepaling van diverse chemische parameters in grondwater, bodem, afvalstoffen en andere materialen in uitvoering van het Bodemdecreet en het Materialendecreet. Voor de kwaliteitseisen bij de bepaling van organische parameters werden criteria vastgelegd die voor alle procedures beschreven onder CMA deel 3 van toepassing zijn. Voor de kwaliteitseisen bij de bepaling van anorganische parameters (CMA deel 2) werden in deze procedure algemene richtlijnen vastgelegd. Bijkomend kunnen voor een welbepaalde anorganische parameter specifieke/bijkomende eisen worden voorgeschreven in de betreffende procedure.

De kwaliteitseisen voor bacteriologische parameters opgenomen in deze procedure, zijn toepasbaar op afgeleide producten die vrijkomen bij verwerkers van dierlijke bijproducten: vaste fracties (beendermeel, verenmeel, bloedmeel,) en vloeibare fracties (vet). Deze kwaliteitseisen zijn van toepassing voor de procedure beschreven onder CMA deel 4.

2 KWALITEITSOPVOLGING VAN DE MONSTERVORBEHANDELING

De kwaliteitsopvolging van de monstervoorbehandeling kan bv. een duplo analyses omvatten op een aantal parameters en/of het droge stof gehalte. Hiervoor worden na de monstervoorbehandeling 2 deelmonsters genomen die het volledige analysetraject doorlopen.

3 KWALITEITSEISEN VOOR DE ANORGANISCHE PARAMETERS (CMA DEEL 2)

(1) Lineariteit

- Het kalibratiemodel (lineair of kwadratisch) wordt vastgelegd bij de validatie en dient periodiek gecontroleerd te worden volgens één van de volgende procedures:
 - Minstens halfjaarlijks controle van het kalibratiemodel en bij elke ernstige instrumentele ingreep, of
 - Controle van de residuele standaard afwijkingen bij de lineaire/kwadratische regressie analyse, enkel van toepassing indien het volledige meetgebied wordt gekalibreerd.

(2) Gevoeligheid

- Minstens bij het begin van elke meetreeks dient de toestelgevoeligheid gecontroleerd te worden. Het toestel moet voldoende gevoelig zijn en blijven om de rapportagegrens te kunnen halen. De toegepaste procedure mag ingevuld worden door het laboratorium.
Bv. Ionenchromatografie, spectrofotometrie: oppervlakte van een welbepaalde parameter

(3) Kalibratie

- Indien de kalibratie gebeurt dmv een kalibratierechte worden bij elke meetreeks minstens 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd (eventueel inclusief nul) en verspreid over het lineair gebied. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend waarbij de correlatiecoëfficiënt minstens 0.995 bedraagt. Daarbij mag maximum 1 punt verwijderd worden, maar niet het laagste punt, en dienen er minstens 4 punten behouden te worden. Verwijdering van het hoogste kalibratiepunt, resulteert in een inperking van het kalibratiegebied. De afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 10% bedragen (met uitzondering van punt op niveau $\leq 2 \times$ rapportagegrens). De afwijking van het punt op niveau $\leq 2 \times$ rapportagegrens mag maximaal 25% afwijken van de rechte.
- Indien de rapportagegrens lager is dan de $\frac{1}{2}$ van de laagste concentratie van de kalibratie oplossing (verschillend van nul) dient een bijkomende controle te worden uitgevoerd op het niveau van de rapportagegrens. De afwijking van het punt op niveau van de rapportagegrens mag maximaal 25% afwijken van de theoretische waarde.
- Indien niet aan één van de criteria wordt voldaan, zal een nieuwe kalibratie worden opgesteld al dan niet met nieuwe kalibratieoplossingen.

Opmerking: Standaardoplossingen worden aangemaakt in een vergelijkbaar medium (bv. zuur, H_2O ,...) als de monsters.

Opmerking: De toegestane afwijking dient steeds te worden vastgelegd in relatie met de meetonzekerheid. Bij kleine meetonzekerheden is de toegestane afwijking kleiner.

- Indien bij validatie gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kan een kwadratische curve gebruikt worden voor de kalibratie.
- Daarbij mag maximum 1 punt verwijderd worden, maar niet het laagste punt, en dienen er minstens 5 punten (verschillend van de oorsprong) behouden te worden. Verwijdering van het hoogste kalibratiepunt, resulteert in een inperking van het kalibratiegebied. De afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 10% bedragen (met uitzondering van punt op niveau $\leq 2 \times$ rapportagegrens). De afwijking van het punt op niveau $\leq 2 \times$ rapportagegrens mag maximaal 25% afwijken van de rechte.
- Indien niet aan één van de criteria wordt voldaan, zal een nieuwe kalibratie worden opgesteld al dan niet met nieuwe kalibratieoplossingen.

Opmerking: De toegestane afwijking dient steeds te worden vastgelegd in relatie met de meetonzekerheid. Bij kleine meetonzekerheden is de toegestane afwijking kleiner.

- Indien mogelijk, de kalibratielijnen niet door de oorsprong forceren.
- Na de kalibratie worden volgende oplossingen gemeten en gecontroleerd:
 - Procedure- en/of kalibratieblanco-oplossing: de blanco meetwaarde is kleiner dan de helft van de rapporteergrens of max. 10% van de meetwaarde, afhankelijk van wat hoogste is van de beiden;

- Onafhankelijke controlestandaard en/of driftcontrole: de gemeten concentratie mag maximum 10% afwijken van de werkelijke waarde.
- De kalibratiecurve wordt geverifieerd op het einde van elke meetreeks door analyse van de drift controle. De gemeten concentratie mag maximum 10% afwijken van de werkelijke waarde.
- Bij elke reeks monsters wordt een procedureblanco meegenomen. De procedureblanco doorloopt de volledige analysecyclus. De waarde van de blanco dient opgevolgd te worden. Behoudens vermeld in de procedure, wordt de blancocorrectie niet toegepast.

Opmerking: Voor het controleren van de procedureblanco wordt steeds gebruik gemaakt van wisselende recipiënten.

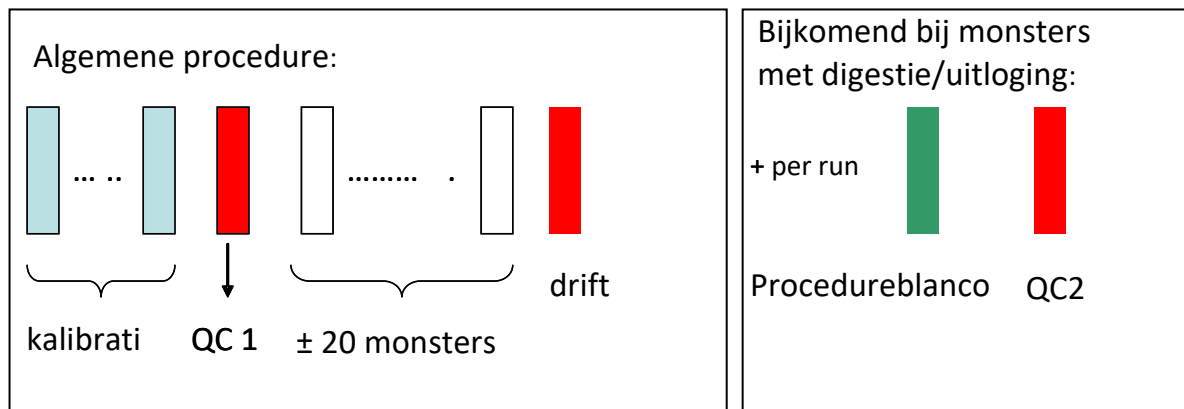
- Wanneer geen dagelijkse kalibratie wordt uitgevoerd, worden minimaal volgende controles uitgevoerd:
 - Meting van (hoogste) kalibratiestandaard: de gemeten concentratie mag maximum 10% afwijken van de werkelijke waarde.
 - Procedure- en/of kalibratieblanco-oplossing: de blanco meetwaarde is kleiner dan de helft van de rapporteergrens of max. 10% van de meetwaarde, afhankelijk van wat hoogste is van de beiden;
 - Onafhankelijke controlestandaard en/of driftcontrole: de gemeten concentratie mag maximum 10% afwijken van de werkelijke waarde. Bij een lineaire regressie wordt 1 controlestandaard gemeten, terwijl bij een kwadratische regressie 2 controlestandaarden (bv. concentratieniveau 1/3 en 2/3 van het meetgebied) worden gemeten.

(4) Algemeen toepasbare procedure (inclusief monstervoorbehandeling) voor methoden gebruikmakend van een kalibratielijn

In onderstaand schema wordt volgende verduidelijking van procedure geformuleerd:

- QC 1: onafhankelijk aangemaakte controle;
- Analysereeks van ± 20 monsters: dit is een indicatief aantal, de laboratoria moeten kunnen aantonen dat de frequentie van uitvoering van QA/QC zo gekozen is dat het voldoende kwaliteitsgaranties biedt;
- Drift: kalibratiestandaard of onafhankelijke standaard (QC1);
- Bij monsters met een destructie/uitloging dient per reeks (run van een digestie/uitlogingstoestel) een procedureblanco en een QC monster (QC2) die beiden de hele procedure hebben doorlopen, mee geanalyseerd te worden.

Het ondervangen van mogelijke memory effecten dient bijkomend voorzien te worden.



De criteria voor de kwaliteitscontroles dienen binnen het laboratorium zodanig te worden gedefinieerd dat voldaan wordt aan de wettelijk vastgelegde prestatiekenmerken. De meetwaarde van QC1 dient binnen $\pm 10\%$ liggen van de werkelijke waarde.

(5) Controlestaal

Bij elke reeks monsters wordt 1 controlestaal meegenomen. Dit controlestaal doorloopt de volledige analysecyclus. Indien meerdere reeksen per dag geanalyseerd worden, volstaat 1 controlestaal per dag.

Als controlestaal kan gebruikt worden :

- een gecertificeerd referentiemateriaal
- een reëel staal
- gedefinieerde synthetische matrix
- een gedopeerd staal, waarbij gedopeerd wordt aan een matrix die representatief is voor de stalen die in het laboratorium geanalyseerd worden. Alle representatieve matrices dienen in de loop der tijd aan bod te komen.

Volgende 1^{ste} lijns controlemonsters worden aangeboden door VITO en moeten in de vermelde frequentie geanalyseerd worden:

- Erkenningspakket A.4 Verbranden:
 - Houtafval voor de bepaling van As, Cu, Pb, Cr, F, Cl, pentachloorfenol en benzo(a)pyreen – frequentie dagelijks (mits analyse)
- Erkenningspakket A.3.1 Niet-vormgegeven bouwstof
 - As/slak voor het uitvoeren van kolomtest en bepaling van pH, geleidbaarheid, aanwezige elementen – frequentie maandelijks (mits analyse)
- Erkenningspakket A.5.1 Storten – algemene parameters
 - As/slak voor het uitvoeren van schudtest en bepaling van pH, geleidbaarheid, aanwezige elementen en anionen, TDS – frequentie wekelijks (mits analyse)
- Erkenningspakket A.2.1 Meststof/bodemverbeterend middel – anorganische parameters
 - Gedroogd digestaat voor de bepaling van pH, geleidbaarheid, organische stof, totaal N, $\text{NH}_4\text{-N}$, aanwezige elementen, P_2O_5 – frequentie dagelijks (mits analyse). Vrijblijvend kunnen de parameters NaO, K_2O , CaO, MgO opgevolgd worden.
- Erkenningspakket A.2.3 Meststof/bodemverbeterend middel – specifieke parameters
 - Gedroogd digestaat voor de bepaling van stabiliteit – frequentie dagelijks (mits analyse).

(6) Duplo analyses (als alternatief van controlestaal, indien dit niet beschikbaar is)

Bij elke reeks monsters wordt 1 duplo analyse meegenomen. Indien meerdere reeksen per dag geanalyseerd worden, volstaat 1 duplo analyse per dag.

4 KWALITEITSEISEN VOOR DE ORGANISCHE PARAMETERS (CMA DEEL 3)

Voorafgaande opmerking : een “meetreeks” duurt maximum 72 uur.

(1) Lineariteit

Het kalibratiemodel (lineair, of kwadratisch, of bracketing) wordt vastgelegd bij validatie. Onder ‘bracketing’ wordt verstaan dat er gewerkt wordt met verschillende opeenvolgende lineaire deelgebieden. De lineariteit dient halfjaarlijks en bij elke ernstige instrumentele ingreep gecontroleerd te worden.

(2) Kalibratie

- indien de kalibratie gebeurt dmv de relatieve responsfactor, wordt de RRF bepaald met minstens één kalibratieoplossing. Minstens aan het begin en op het einde van elke meetreeks, en verder om de maximum 15 stalen, wordt de kalibratieoplossing geïnjecteerd. De concentraties in deze kalibratieoplossing liggen ongeveer in het midden van het lineair gebied of zijn representatief voor de verwachte monsterconcentraties. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 kalibratieoplossingen waartussen het staal geïnjecteerd werd. De RRFen van de 2 opeenvolgende kalibratieoplossingen mogen niet meer dan 10 % van hun gemiddelde afwijken (behalve voor VOC, fenolen en OPP/triazines : 15%).

- indien de kalibratie gebeurt aan de hand van ‘bracketing’ wordt de kalibratiereeks geïnjecteerd bij het begin en bij het einde van de meetreeks, en verder om de maximum 15 stalen. De berekening van de concentraties in een staal gebeurt aan de hand van de gemiddelde RRF van de 2 injecties van de 2 punten waartussen het staal begrepen is. De RRFen van de 2 opeenvolgende overeenkomstige kalibratieoplossingen mogen niet meer dan 10 % van hun gemiddelde afwijken (behalve voor VOC, fenolen en OPP/triazines : 15%).

- indien de kalibratie gebeurt dmv een kalibratierechte worden bij elke meetreeks minstens 4 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties groter dan nul en verspreid over het lineair gebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. Daarbij mag maximum 1 punt verwijderd worden en er dienen minstens 4 punten (verschillend van de oorsprong) behouden te worden. Indien het laagste punt weggelaten wordt dient de rapportagegrens aangepast te worden. Indien het hoogste punt weggelaten wordt, wordt het meetbereik bovenaan ingeperkt. De afwijking van elk punt tot de rechte mag niet meer dan 15% bedragen. Het laagste punt mag 25% afwijken van de rechte. Als de kalibratiestandaarden de staalopwerking doorlopen mag het laagste punt 35% afwijken.

Opmerking : voor meting met FID (minerale olie) dient de kalibratierechte niet bij elke meetreeks opgesteld te worden maar minstens 1 maal per maand. Bij het begin en einde van elke meetreeks en verder om de maximum 15 stalen wordt een kalibratieoplossing geïnjecteerd ter controle van de kalibratierechte. De berekende concentratie mag maximum 10% afwijken van de reële concentratie.

- indien bij validatie gebleken is dat er geen lineair maar een kwadratisch verband is tussen concentratie en respons, dan kan een kwadratische curve gebruikt worden voor de kalibratie.

Daartoe worden aan het begin van de meetreeks minimaal 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het meetgebied. De laagste concentratie mag niet hoger zijn dan 2 keer de ondergrens van het meetbereik. Vervolgens wordt dmv kwadratische curve fitting de vergelijking van de curve berekend. Daarbij mag maximum 1 punt verwijderd worden en er dienen minstens 5 punten (verschillend van de oorsprong) behouden te worden. Indien het laagste punt weggelaten wordt dient de rapportagegrens aangepast te worden. Indien het hoogste punt weggelaten wordt, wordt het meetbereik bovenaan ingeperkt. De afwijking van elk punt tot de curve mag niet meer dan 10% bedragen. Het laagste punt mag 15% afwijken. Als de kalibratiestandaarden de staalopwerking doorlopen mag het laagste punt 25% afwijken.

- bij alle kalibraties behalve ahv RRF en 'bracketing' dient bijkomend de drift tijdens de meetreeks gecontroleerd te worden. Daartoe wordt in geval van kalibratierechte één van de kalibratieoplossingen geïnjecteerd, in geval van een kwadratische curve worden 2 kalibratieoplossingen geïnjecteerd waarvan 1 met een concentratie gelegen in het hoogste derde van de curve. De driftcontrole gebeurt minstens op het einde van de meetreeks en verder om de maximum 15 stalen. Voor meetreeksen die langer dan 24 uur duren dient bovendien minstens 1 driftcontrole te gebeuren om de 24 uur. De gemeten concentratie in de driftcontrole mag maximum 15% (voor meting met FID maximum 10%) afwijken van de werkelijke concentratie.

(3) Controle op de gevoeligheid

Minstens bij het begin en bij het einde van elke meetreeks dient de toestelgevoeligheid gecontroleerd te worden. Het toestel moet voldoende gevoelig zijn en blijven om de rapportagegrens te kunnen halen.

(4) Procedureblanco

Bij elke reeks staalopwerkingen wordt een procedureblanco meegenomen. Indien meerdere reeksen per dag opgewerkt worden dan volstaat 1 procedureblanco. De procedureblanco doorloopt de volledige staalopwerking.

Opmerkingen :

- een staalopwerkingsreeks duurt maximum 24 uur, waarmee bedoeld wordt dat met de staalopwerking van alle stalen een aanvang genomen wordt binnen de 24 uur. Onder staalopwerking wordt verstaan : extractie, verzeping etc. Voorbereidende stappen (bv. mengen met droogmiddel, conservering, deelmonsternamen etc.) worden hiervoor niet tot de staalopwerking gerekend.

- Indien binnen eenzelfde staalopwerkingsreeks verschillende matrices opgewerkt worden voor dezelfde parameters maar elk met hun eigen methode (bv. PLE-extractie voor vaste stalen en vloeistof/vloeistof-extractie voor waterstalen) dan dient voor elke methode een procedureblanco meegenomen te worden.

Het geregistreerde chromatogram dient vrij te zijn van interfererende pieken groter dan 10% van de pieken geregistreerd voor het monster met uitzondering van monsterwaarden kleiner dan 5 maal de gehanteerde rapporteergrens, waarvoor de interfererende pieken niet groter mogen zijn dan de helft van de gehanteerde rapporteergrens.

(5) Terugvinding van de interne standaarden en surrogaatverbindingen

De terugvindingseisen van de interne standaarden en surrogaatverbindingen zijn afhankelijk van de parameter, zie het overzicht in tabel 1. Indien de terugvinding van de interne standaard lager ligt dan de ondergrens maar hoger is dan 20% (7% voor CMA/3/Y) mogen de resultaten gerapporteerd worden mits een opmerking op het analyseverslag (behalve indien het resultaat kleiner is dan de rapportagegrens, dan is de opmerking op het verslag niet nodig). Als de terugvinding van de interne standaard lager ligt dan 20% (7% voor CMA/3/Y) mag geen kwantitatief resultaat gerapporteerd worden. Indien het extract verdund werd met bijkomende additie van interne standaard dan dient dit vermeld te worden op het analyseverslag.

(6) Controlestaal (water)

Bij elke reeks staalopwerkingen wordt 1 controlestaal meegenomen. Indien meerdere reeksen per dag opgewerkt worden dan volstaat 1 controlestaal per dag.

Als controlestaal wordt een gedopeerd waterstaal gebruikt. Alle componenten die in de stalen gerapporteerd worden dienen toegevoegd te worden aan het controlestaal.

De matrix die gedopeerd wordt kan een reëel staal zijn, of blancowater (bij analyse van grondwater en drinkwater), of een synthetisch afvalwater (bij analyse van afvalwater). Alle representatieve matrices dienen in de loop der tijd aan bod te komen.

De terugvinding van alle componenten dient tussen 70% en 130% te liggen. Van een minimum aantal componenten (tabel 2) wordt de gemeten concentratie of de terugvinding bijgehouden op een controlekaart met statistische grenzen. De gekozen componenten dienen representatief te zijn voor de gemeten componenten (qua retentietijd, type verbinding, etc).

(7) Controlestaal (vaste, pasteuze en vloeibare niet-waterige matrices)

Bij elke reeks staalopwerkingen wordt 1 controlestaal meegenomen. Indien meerdere reeksen per dag opgewerkt worden dan volstaat 1 controlestaal per dag.

Als controlestaal kan gebruikt worden :

- een gecertificeerd referentiemateriaal
- een reëel staal
- een gedopeerd staal, waarbij gedopeerd wordt aan een matrix die representatief is voor de stalen die in het laboratorium geanalyseerd worden. Alle representatieve matrices dienen in de loop der tijd aan bod te komen. Alle componenten die in de stalen gerapporteerd worden dienen toegevoegd te worden aan het controlestaal. Gedopeerde stalen dienen 'verouderd' te worden (min. 4 uur) vooraleer de nodige interne standaarden of surrogaten toegevoegd worden en de extractie opgestart wordt.

Opmerking: bij aanmaak van een controlestaal voor VOC in vaste en pasteuze matrices dient het staal niet verouderd te worden. Onmiddellijk na de dopering wordt het extractiemiddel (methanol) toegevoegd.

Volgende 1^{ste} lijns controlemonsters worden aangeboden door VITO en moeten in de vermelde frequentie geanalyseerd worden:

- Erkenningspakket A.2.2 gebruik als meststof/bodemverbeterend middel:
 - o Gedroogd digestaat voor de bepaling van minerale olie, naftaleen, acenafteen, fluoreen, fenanthreen, anthraceen, fluorantheen en pyreen – frequentie wekelijks (mits analyse)
- Erkenningspakket A.3.1 Niet-vormgegeven bouwstof

- Granulaat voor de bepaling van minerale olie en 16 PAK – frequentie wekelijks (mits analyse)

Van een minimum aantal componenten (tabel 2) wordt de gemeten concentratie of de terugvinding bijgehouden op een controlekaart met statistische grenzen. De gekozen componenten dienen representatief te zijn voor de gemeten componenten (qua retentietijd, type verbinding, etc).

Voor een gedopeerd staal dient bovendien de terugvinding van alle componenten tussen 70% en 130% te liggen (behalve aldrin in CMA/3/Y : 50%-130%).

(8) Onafhankelijke controlestandaard

De juistheid van de kalibratieoplossingen dient regelmatig (minstens om de 3 meetreeksen) gecontroleerd te worden. Hiervoor wordt na de kalibratie een controlestandaard gemeten die onafhankelijk is van de kalibratieoplossingen. Minstens 1/3 van de componenten die in de stalen gerapporteerd worden en die representatief zijn voor het geheel van de gemeten componenten (qua type en retentietijd) dienen aanwezig te zijn in de controlestandaard. De gemeten concentraties mogen niet meer dan 20% afwijken van de reële concentraties.

(9) Criteria voor identificatie : retentietijd en ionenratio's

Retentietijd

Voor een positieve identificatie van een onderzochte component in een staal dient de retentietijd van zijn kwantificeringsion binnen bepaalde grenzen overeen te komen met deze in de kalibratiestandaard. De andere diagnostische ionen dienen samen te vallen met het kwantificeringsion.

Voor een GC-meting bedraagt de afwijking van de relatieve retentietijd van een component maximum 5 seconden. Ook indien niet aan dit criterium voldaan is kan een component positief geïdentificeerd worden op basis van bijkomende elementen : voorkennis over het staal en/of het voorkomen van andere isomeren of van een isomerenpatroon.

Voor een LC-meting bedraagt de afwijking van de relatieve retentietijd van een component in geval van isotoopdilutie (dus de isotoopgemerkte variant van de component wordt als interne standaard gebruikt) maximum 2.5% t.o.v. de retentietijd in de kalibratiestandaard. Als de interne standaard een andere isotoopgemerkte verbinding betreft dan de natieve component die gemeten dient te worden mag de afwijking van de relatieve retentietijd maximum 5% bedragen.

Ionenratio's

Voor analyse met MS (full scan en SIM), HRMS en MS/MS dienen een minimum aantal diagnostische ionen gemeten te worden. Dit aantal wordt gespecificeerd in de individuele analyseprocedures.

Bij de keuze van diagnostisch ion wordt rekening gehouden met volgende principes:

- een ion met een hoge massa (m/z) is te verkiezen boven een ion met een lage massa
- bij voorkeur ionen met een even massa (m/z)
- indien mogelijk wordt het moleculair ion gebruikt als diagnostisch ion
- diagnostische ionen hebben bij voorkeur een intensiteit van minstens 15% t.o.v. de grootste (meest intense) massa

- indien isotoopclusters aanwezig zijn (bvb. chloor) worden bij voorkeur 2 ionen van dezelfde cluster genomen

Voor een positieve identificatie dienen de ionenratio's van een onderzochte component in een staal binnen bepaalde grenzen overeen te komen met deze in de kalibratiestandaard. De ionenratio is gedefinieerd als :

- in geval van MS-meting : de piekoppervlakte van het diagnostisch ion gedeeld door de piekoppervlakte van het meest intense diagnostisch ion, maal 100 %
- in geval van MS/MS : de piekoppervlakte van dochterion gedeeld door de piekoppervlakte van het meest intense dochterion, maal 100 %.

De afwijking ten opzichte van een kalibratiestandaard is gedefinieerd als :

- het verschil van de ionenratio in de kalibratiestandaard en de ionenratio in het staal, gedeeld door de ionenratio in de kalibratiestandaard, maal 100 %.

De maximale afwijking van de ionenratio's ten opzichte van deze in de kalibratiestandaard zijn weergegeven in tabel 3.

Opmerking : voor pieken in de buurt van de bepalingsgrens (1 tot 3 keer de bepalingsgrens) mag de afwijking groter zijn, de beoordeling gebeurt aan de hand van 'expert judgement'.

Tabel 1 : Eisen aan terugvinding van interne standaarden en surrogaten

Methode	Terugvindingseisen voor de interne standaarden en surrogaten
PCB in olie (CMA/3/A)	50%-130% (na acetonitrilezuivering 30%-100%)
PCP en B(a)P in hout (CMA/3/V)	50%-130%
PAK (CMA/3/B) – meting met MS	IS : 50%-130% (behalve D8-naftaleen : 40%-130%)
PAK (CMA/3/B) – meting met HPLC-UV/FLUO	Surrogaat : 70%-130% (behalve grondwater : 75%-125%) / On-line SPE : matrixadditie 16 PAK 75-125%
PFAS (CMA/3/D)	30%-200%
VOC (CMA/3/E)	IS 50%-150% (berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden) / Surrogaat 70-130%
OCP, PCB en hogere CBz (CMA/3/I)	IS 50%-130% (behalve isotoopgemerkte OCP 50%-150% en isotoopgemerkte trichloorbenzenen: 40%-130%)
Fenolen (CMA/3/K)	50%-130% (*)(**)
Tributyltin (CMA/3/L)	IS 20-50% / surrogaat 70-120%
Minerale olie (CMA/3/R.1)	50%-150% (berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden)
Minerale olie GC/MS (CMA/3/R.2)	50%-150% (berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden)
Vluchtige minerale olie (CMA/3/R.5)	50%-150% (berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden)
PAK in BVM (CMA/3/W)	30%-130%
Minerale olie in BVM (CMA/3/W)	50%-150% (berekend tov het gemiddelde van de kalibratiestandaarden)
PCB en CBz in BVM (CMA/3/X)	50%-130% (13C-HCB : 20%-100%)
OCP in waterbodem (CMA/3/Y)	10%-60%
Dioxines in bodem (CMA/3/G)	50-130%
Multimethode GC-MS/MS (CMA/3/T)	50-130% (behalve D8-naftaleen 40-130% en OCP 50-150%)

(*) D₃-2,4-dimethylfenol kan afbreken onder invloed van zuren of andere matrixinvloeden. Indien de terugvinding lager ligt dan 80% mogen de componenten berekend worden tov een andere interne standaard (bvb. ¹³C₆-4-chloorfenol of D₅-2-chloorfenol) ipv tov D₃-2,4-dimethylfenol.

(**)indien voor waterstalen de werkwijze met dubbelde derivatisering toegepast wordt, worden geen eisen gesteld aan de terugvinding van de interne standaard

Tabel 2 : Minimum aantal componenten dat op controlekaart genoteerd dient te worden

Methode	Minimaal aantal componenten
PCB in olie (CMA/3/A)	2
PCP en B(a)P in hout (CMA/3/V)	2
Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (CMA/3/B)	4
PFAS (CMA/3/D)	7 (PFBA, PFOA lineair, PFHxDA, PFBS, PFOS lineair, 6:2 FTS en EtFOSAA)
VOC (CMA/3/E)	10 (benzeen, toluen, een isomeer van xyleen, isomeer van trimethylbenzeen, 1,1-dichloorethaan, chloroform, trichloorethyleen, tetrachloorethyleen, monochloorbenzeen en een isomeer van dichloorbenzeen)
Organochloorpesticiden, polychloorbifenylen en hogere chloorbenzenen (CMA/3/I)	3 OCP, 2 PCB, 2 CBz
Fenolen (CMA/3/K)	2 chloorfenolen
Minerale olie GC/FID (CMA/3/R.1)	1 (Minerale olie)
Minerale olie GC/MS (CMA/3/R.2)	1 (Minerale olie)
Vluchtige minerale olie (CMA/3/R.5)	1 (Vluchtige minerale olie)
PAK in BVM (CMA/3/W)	4
Minerale olie in BVM (CMA/3/W)	1 (Minerale olie)
PCB en CBz in BVM (CMA/3/X)	2 PCB, 2 CBz
OCP in waterbodem (CMA/3/Y)	3
Dioxines in bodem (CMA/3/G)	3
Multimethode GC-MS/MS (CMA/3/T)	4 PAK, 3 OCP, 2 PCB, 2 CBz

Tabel 3 : Maximale afwijking van de ionenratio's

Ionenratio	Max. afwijking EI-GC-MS	Max. afwijking CI-GC-MS, GC-MS/MS, LC-MS, LC-MS/MS
>50%	+ - 10 %	+ - 30 %
>20% - 50%	+ - 15 %	+ - 30%
>10% 10% - 20%	+ - 20 %	+ - 30 %
<10%	+ - 50 %	+ - 50 %

5 KWALITEITSEISEN VOOR DE BACTERIOLOGISCHE PARAMETERS BEPAALD OP AFGELEIDE PRODUCTEN DIE VRIJKOMEN BIJ VERWERKERS VAN DIERLIJKE BIJPRODUCTEN (CMA DEEL 4)

Eerstelijnscontrole

(1) Blanco controle bacteriologische parameters

- *Enterobacteriaceae*
- *Salmonella spp.*
- *Clostridium perfringens*

Voor de parameters *Enterobacteriaceae* en *Clostridium perfringens* wordt een blanco controle uitgevoerd door respectievelijk 1 of 2 ml steriel gebufferd peptoon water - die gebruikt wordt om de monsters te suspenderen - in een lege petriplaat aan te brengen en te overgieten met de bijbehorende agars (VRBG of chromogeen / (T)SC agar). Deze controles worden gelijktijdig met de analyses van monsters in dezelfde omstandigheden geïncubeerd en afgelezen.

Voor *Salmonella* wordt een blanco (vertrekkend vanuit een flesje steriel gebufferd peptoon water) gedurende alle stappen van de volledige analysemethode meegenomen maar deze dient slechts op één selectieve plaat (XLD of chromogeen medium) gecontroleerd te worden.

(2) Frequentie van blanco controle

Bij elke reeks opwerkingen van monsters worden de onder 4.1.1. beschreven blanco's meegenomen. Indien meerdere reeksen per dag worden opgewerkt dan volstaat één blanco controle, op voorwaarde dat alle uitvoerders regelmatig aan bod komen bij de blanco controles.

(3) Positieve controle in geval van aangekochte media met kwaliteitscertificaat

Voor de positieve controle kan deels gebruik gemaakt worden van het kwaliteitscertificaat voor het betreffende lot voedingsmedia dat ter beschikking gesteld wordt door de producent en waarop de groei van relevante referentiestammen wordt geëvalueerd.

Bijkomend dient het laboratorium zelf minimaal volgende kwantitatieve positieve controles uit te voeren:

- ✓ één *Enterobacteriaceae* stam testen;
- ✓ een *Clostridium perfringens* stam testen.

Hiervoor wordt een controlemonster (een steriele matrix dat zoveel mogelijk verwant is met dierlijke bijproducten) beënt met deze positieve controle stam en behandeld als elk ander onbekend monster.

De resultaten van de door het laboratorium uitgevoerde kwantitatieve positieve controles worden geregistreerd en geëvalueerd met behulp van statistische controlekaarten.

Voor *Salmonella spp.* dient een kwantitatieve positieve controle op een niveau in de buurt van de aantoonbaarheidsgrens te worden meegenomen.

(4) Positieve controle in geval van zelf bereide media

Op elk zelf bereid lot van een bepaald voedingsmedium wordt een kwantitatieve positieve controle uitgevoerd vóór het lot in gebruik wordt genomen.

Bijkomend gelden dezelfde minimaal uit te voeren positieve controles als beschreven in 4.1.3.

(5) Minimale frequentie kwantitatieve positieve controle

De minimale frequentie van de onder 4.1.3. beschreven positieve controles is als volgt:

- indien betreffende parameter dagelijks of meerdere malen per week wordt uitgevoerd: per nieuw lot selectieve media een positieve controle testen, en voor een reeds getest lot de positieve controle minstens elke maand herhalen;
- indien betreffende parameter wekelijks wordt uitgevoerd: maandelijks een positieve controle testen;
- indien betreffende parameter maandelijks wordt uitgevoerd: tweemaandelijks een positieve controle testen;
- indien betreffende parameter minder frequent dan maandelijks wordt uitgevoerd: elke analysedag een positieve controle testen.

(6) pH controle

Indien het laboratorium zelf voedingsmedia bereidt dient het een pH controlemeting uit te voeren telkens een nieuwe batch van een medium wordt bereid. Wanneer de pH niet tussen de opgegeven waarden van de producent valt, mag het medium niet (meer) gebruikt worden. Voor commerciële media voldoet het certificaat van de producent.

(7) Opvolging van afwijkende controles

Indien de resultaten van de positieve controlemonsters niet aan de vooropgestelde criteria voldoen, of de blanco controle een positief resultaat (>1 kve presumptieve parameter/g monster) geeft, wordt de analysereeks als niet betrouwbaar beschouwd. Er dient dan een herbemonstering te worden uitgevoerd. Indien van toepassing dient ook de impact op eerder gerapporteerde resultaten te worden nagegaan.

Tweedelijscontrole

Een tweedelijscontrole programma wordt uitgevoerd door reële positieve monsters door twee uitvoerders te laten analyseren. Halfjaarlijks dient elke parameter aan bod te komen. Op langere termijn dienen in de mate van het mogelijke alle relevante matrices (vet of meel/gelatine) getest te worden.

Derdelijscontrole

Een erkend laboratorium kan in plaats van tweedelijscontrole deelnemen aan een ringtest door derden aangeboden, en op een matrix die vergelijkbaar is met de afgeleide producten die vrijkomen bij verwerkers van dierlijke bijproducten.

6 REFERENTIES

- ISO/NP 21253-1 (2018): Water Quality – Multiclass methods Part 1 – Guidance for identification of target compounds by GC-MS and LC-MS
- NBN EN ISO 7218:2007/Amd 1:2013 (Corrected version 2014-04-15) Bacteriology of food and animal feeding stuffs -- General requirements and guidance for bacteriological examinations

Voorwaarden voor rapportering van monsternamegegevens en analyseresultaten door een erkend laboratorium

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Definities	3
3	Principes	4
4	Rapportering van de gegevens van de opdracht	5
4.1	<i>Omschrijving monster</i>	5
4.2	<i>Toetsingskader</i>	5
5	Rapportering van de monsternamegegevens	6
5.1	<i>Minimale gegevens m.b.t. de monstername</i>	6
5.2	<i>Erkenningslogo VLAREL en verwijzing naar de erkenningsstatus voor monsternemingen</i>	7
5.3	<i>Gebruik van opmerkingen m.b.t. de monstername</i>	7
6	Rapportering over kritische termijnen in het analyseproces	8
6.1	<i>Minimale gegevens</i>	8
6.2	<i>Omgang met de voorgeschreven houdbaarheidstermijnen van monsters</i>	8
6.3	<i>Gebruik van opmerkingen m.b.t. de kritische termijnen</i>	9
7	Rapportering van de analyseresultaten en informatie m.b.t. de toegepaste methode	9
7.1	<i>Minimale gegevens</i>	9
7.2	<i>Erkenningslogo VLAREL en verwijzing naar de erkenningsstatus per parameter</i>	10
7.3	<i>Berekening van somgehalten of verschilgehalten</i>	10
7.4	<i>Gebruik van opmerkingen op analyseverslagen</i>	10
8	Rapportering in geval van (gedeeltelijke) uitbesteding	12
9	Workflow en rapportering bij zelfanalyse voor grondstof met grondstofverklaring	13

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/6/E van november 2015.

Deze procedure schrijft voor hoe laboratoria, die erkend zijn in het Vlaamse Gewest volgens het VLAREL of over een nog geldende erkenning beschikken volgens eerdere regelgeving, monsternamegegevens en analyseresultaten dienen te rapporteren, van opdrachten uitgevoerd in de hoedanigheid van erkend laboratorium.

Het doel van deze procedure is het vastleggen van uniforme vereisten voor de rapportering. De voorwaarden in deze procedure zijn te beschouwen als minimale vereisten, die voorrang hebben op eventuele bilaterale afspraken tussen het erkende laboratorium en zijn opdrachtgever, tenzij de bevoegde overheid anders bepaalt.

Het toepassingsgebied van deze procedure omvat alle laboratoria die erkend zijn in het Vlaamse Gewest voor één of meer van de volgende disciplines: water; lucht; mest; diervoeder; bodem; afvalstoffen en andere materialen. Inhoudelijk heeft deze procedure zowel betrekking op monsternames als analyses, voor zover hiervoor de erkenning van laboratoria voorzien is.

De ISO/IEC 17025 norm, die algemene eisen bevat voor de bekwaamheid van laboratoria en door de erkende laboratoria dient toegepast te worden, bevat reeds eisen m.b.t. de rapportering maar deze zijn eerder algemeen geformuleerd en onvoldoende toegespitst op de typische problematiek van milieuanalyses (bv. beperkte houdbaarheid van monsters, ...). Eisen in de ISO/IEC 17025 norm in verband met rapportering, die niet expliciet in deze procedure zijn opgenomen, blijven voor de erkende laboratoria onverminderd van toepassing. Dit geldt ook voor instructies m.b.t. rapportering die van toepassing zijn voor een specifieke discipline (evt. deeldomein), bv.

- Code van Goede Praktijk Bodembescherming (zie <http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-bodem> - meest recente versie);
- Methodes BAM/deel n/20 m.b.t. rapportering (zie <http://www.emis.vito.be/referentielabo-vlm>);
- Ministerieel besluit van 19 maart 2004 houdende vaststelling van de lijst van ammoniakemissiearme stalsystemen (zie <http://navigator.emis.vito.be>).

Deze procedure geldt zowel voor rapportering via papier als via een elektronisch bestand. Bij gebruik van een elektronisch bestand dient dit aan alle vereisten van deze procedure te voldoen; zoniet moet steeds een klassiek analyseverslag op papier, dat aan alle vereisten van deze procedure voldoet, nagestuurd worden.

Bepalingen die weergegeven worden tussen vierkante haken [] behoren niet strikt tot deze procedure maar worden ter verduidelijking toegevoegd.

2 DEFINITIES

Voor de toepassing van deze procedure wordt verstaan onder:

- 1° VLAREL: besluit van de Vlaamse Regering van 19 november 2010 tot vaststelling van het Vlaams reglement inzake erkenningen met betrekking tot het leefmilieu

2° 'fit for purpose': geschikt voor gebruik binnen de context die door de opdrachtgever is vooropgesteld (bv. specifieke behoeften) of die geacht mag worden gekend te zijn door een erkend laboratorium (bv. geldende regelgeving)

3° erkend laboratorium: laboratorium, erkend door het Vlaamse Gewest, dat in overeenstemming met de bepalingen in het VLAREL monsternemingen, metingen, analyses of beproevingen uitvoert

4° opdrachtnemer: erkend laboratorium waarmee de opdrachtgever een contractuele relatie heeft

5° eindverslag: het analyseverslag dat de opdrachtgever ontvangt vanwege de opdrachtnemer

6° rapportagegrens: de waarde beneden welke een component als niet kwantificeerbaar ('<') wordt gerapporteerd; deze bedraagt minimaal de bepalingsgrens, tenzij anders is vastgelegd in de van toepassing zijnde regelgeving

3 PRINCIPES

Bij het vastleggen van de voorwaarden voor rapportering werd uitgegaan van volgende basisprincipes:

- de door een erkend laboratorium gerapporteerde monsternamegegevens en analyseresultaten moeten 'fit for purpose' zijn, m.a.w. geschikt voor gebruik binnen een vooropgestelde context;
- het erkende laboratorium moet deze 'fit for purpose' monsternamegegevens en analyseresultaten op een zo efficiënt mogelijke wijze kunnen bekomen.

Om dit waar te kunnen maken is het van essentieel belang dat doorheen het volledige analyseproces in zijn breedste betekenis - van het definiëren van de behoefte aan analyses door de opdrachtgever tot en met de rapportering van de resultaten door de opdrachtnemer, d.i. het erkende laboratorium aan wie de opdracht werd toevertrouwd - voldoende overleg gebeurt en duidelijke afspraken gemaakt worden.

Zowel de opdrachtgevers als de erkende laboratoria dragen een deel van de verantwoordelijkheid om op een efficiënte wijze 'fit for purpose' analyseresultaten te kunnen bekomen.

Een erkend laboratorium mag van de opdrachtgever verwachten - en zal de opdrachtgever zo nodig vragen - dat deze:

- de context van de analyseopdracht (aard van het monster, doel) in een zo vroeg mogelijk stadium communiceert naar het laboratorium;
- de analyseopdracht tijdig bevestigt, d.i. uiterlijk bij de monstername (indien deze uitgevoerd wordt door het laboratorium) of bij de aflevering van het monster aan het laboratorium;
- specifieke eisen zoveel mogelijk afstemt op de eisen m.b.t. het gebruik van de erkenning waaraan de laboratoria onderworpen zijn via het VLAREL (bv. het verplicht toepassen van de compendiummethode indien beschikbaar, ...).

Cruciaal is hierbij dat de opdrachtgever de aard van het monster correct aangeeft, evenals de doelstellingen in het kader waarvan de analyse gebeurt.

Van de opdrachtnemer en desgevallend de overige erkende laboratoria die bij de uitvoering van de opdracht betrokken zijn, wordt verwacht dat deze:

- de opdrachtgever zo nodig ondersteunen bij het definiëren van een monstername- en/of analyseopdracht die overeenstemt met de van toepassing zijnde regelgeving;
- over de nodige organisatie/voorzieningen beschikken om de houdbaarheid van monsters te respecteren;

- het nodige analytisch werk uitvoeren tot een 'fit for purpose' resultaat beschikbaar is, ook als dit een bijkomende meting/analyse vergt;
- de eigen organisatie/methodes optimaliseren met het oog op een minimaal gebruik van opmerkingen op monstername- en analyseverslagen.

De eindverantwoordelijkheid voor het juist formuleren van het uit te voeren onderzoek en het aangeven van de van toepassing zijnde regelgeving ligt bij de opdrachtgever.

De eindverantwoordelijkheid voor de volledige en correcte rapportering conform deze procedure wordt toegewezen aan het erkende laboratorium dat als opdrachtnemer fungeert. Dit kan ofwel het laboratorium zijn dat de monstername uitvoert ofwel het laboratorium dat de metingen/analyses (of tenminste een deel ervan) uitvoert, afhankelijk van met wie de opdrachtgever een contractuele relatie heeft. Indien de opdrachtgever voor een bepaalde opdracht met twee of meer verschillende opdrachtnemers een contractuele relatie aangaat, is elk van deze erkende laboratoria verantwoordelijk voor het eigen deel van de opdracht.

De eindverantwoordelijkheid voor de rapportering houdt de verantwoordelijkheid in voor de nodige afstemming tussen alle betrokken erkende laboratoria: het zorgen voor de nodige afspraken i.v.m. de kritische termijnen in het analyseproces, de beschikbaarheid van een monsternameverslag,

Wanneer de monstername door een andere hiervoor bevoegde instantie (bv. inspectiedienst; boorbedrijf onder toezicht van een erkend bodemsaneringsdeskundige; exploitant indien voorzien in de regelgeving; ...) of door de opdrachtgever zelf wordt uitgevoerd, blijft de eindverantwoordelijkheid van het erkende laboratorium beperkt tot het sensibiliseren m.b.t. het naleven van de voorwaarden in deze procedure. In dergelijk geval zal het erkende laboratorium bij de analyseresultaten naar de erkenningsstatus verwijzen, maar niet bij de monsternamegegevens.

4 RAPPORTERING VAN DE GEGEVENS VAN DE OPDRACHT

4.1 OMSCHRIJVING MONSTER

De omschrijving van het monster op het analyseverslag moet coherent zijn met de context van de analyseopdracht en met de karakteristieken van het monster (alleszins de visueel waarneembare karakteristieken). Het erkende laboratorium mag van de opdrachtgever verwachten dat deze de aard van het monster correct omschrijft, evenals de doelstellingen in het kader waarvan de analyse gebeurt. Bij ontvangst van het monster dient het erkende laboratorium wel te verifiëren of de verstrekte gegevens overeenkomen met de aard en het uitzicht van het monster. Bij twijfel of het monster overeenkomt met de omschrijving, of indien vastgesteld wordt dat een monster niet zonder meer kan geanalyseerd worden zoals een normaal monster van het type in de omschrijving (bv. monster bevat meer fasen, ...), dient het erkende laboratorium de opdrachtgever te contacteren om de inconsistenties uit te klaren. De hierbij gemaakte afspraken dienen te worden geregistreerd.

4.2 TOETSINGSKADER

Als dienstverlening naar de opdrachtgever of op expliciet verzoek kan een erkend laboratorium toetsingswaarden opnemen in het analyseverslag. In dat geval dient ook eenduidig aangegeven te worden uit welke regelgeving of ander document deze toetsingswaarden afkomstig zijn.

5 RAPPORTERING VAN DE MONSTERNAMEGEGEVENS

Opmerking: onderstaande voorwaarden zijn enkel van toepassing indien de monstername door een erkend laboratorium uitgevoerd is; dit kan het erkende laboratorium zijn dat ook instaat voor de analyses of een ander erkend laboratorium.

5.1 MINIMALE GEGEVENS M.B.T. DE MONSTERNAME

In het analyseverslag, of in een monsternameverslag dat bij het analyseverslag gevoegd is, dienen minimaal volgende gegevens in verband met de monstername opgenomen te worden:

- datum van monstername;
- uur van monstername in geval het afvalwater, oppervlaktewater, grondwater, lucht of afvalstoffen en andere materialen betreft;
- naam van de monsternemer;
- identificatie (bij voorkeur via GPS-coördinaten) of een gedetailleerde beschrijving van de plaats waar het monster genomen werd, zo nodig met schets en/of foto's als bijlage;
- registratie van de karakteristieken van de meetplaats en, indien van toepassing, aftoetsing ervan naar conformiteit met het compendium of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL;
- in geval van bemonstering van een partij: beschrijving van de bemonsterde partij, inclusief partijafbakening of gemengde partij indien van toepassing; hierbij dienen ook de gemaakte keuzes gemotiveerd te worden;
- verwijzing naar de monsternamemethode, bestaande uit ten minste de code van de van toepassing zijnde compendium- of normmethode en de specificatie van de toegepaste monsternametechniek;
- bijkomende informatie indien de monsternamemethode of de regelgeving dit vereist; bv. voor afvalstoffen en andere materialen: aantal genomen grepen, greepgrootte, aantal en grootte (in liter) van laboratoriummonsters, cfr. CMA/1/A.14;
- indien voor de erkenning als laboratorium in de betreffende discipline meerdere deeldomeinen voorzien zijn: het deeldomein waarop de monstername betrekking heeft.

Indien voor de rapportering van hoger vermelde gegevens gebruik gemaakt wordt van een monsternameverslag, waarvan de gegevens niet overgenomen worden in het analyseverslag, dient in het analyseverslag eenduidig naar dit monsternameverslag te worden verwezen; analyse- en monsternameverslag worden dan beide aan de opdrachtgever bezorgd, gearhiveerd, In praktijk kunnen het monsternameverslag en het analyseverslag ook deel uitmaken van een geïntegreerd onderzoeksrapport, dat bv. ook een bespreking van de resultaten en/of technologisch advies bevat.

Indien de monstername is uitgevoerd op vraag van een ander erkend laboratorium dat als opdrachtnemer optreedt, staat het laboratorium dat de monstername uitvoert in voor het ter beschikking stellen van een monsternameverslag dat ten minste de eerder vermelde gegevens bevat, aan het andere laboratorium, en dit uiterlijk bij het aanleveren van de monsters.

De opdrachtnemer die zelf de monstername uitvoert maar voor de analyses, of een deel ervan, beroep doet op een ander erkend laboratorium, hoeft geen volledig monsternameverslag aan dit laboratorium te bezorgen want de opdrachtnemer staat in voor de eindrapportering. In dergelijk geval volstaat het doorgeven van de datum van monstername en desgevallend het deeldomein waarop de monstername betrekking heeft.

Wanneer bij de monstername een bevoegde instantie aanwezig is die bepaalde van de minimale gegevens zelf vastlegt, moet de monsternemer door de vertegenwoordiger van deze bevoegde instantie laten verifiëren of de genoteerde gegevens overeenstemmen.

De naam en het adres van het erkende laboratorium dat de monstername heeft uitgevoerd moeten eenduidig kunnen worden afgeleid uit het analyseverslag, of een monsternameverslag dat bij het analyseverslag gevoegd is, en overeen komen met deze waarop de erkenning is afgeleverd.

5.2 ERKENNINGSLOGO VLAREL EN VERWIJZING NAAR DE ERKENNINGSSTATUS VOOR MONSTERNEMINGEN

Conform art. 49 van het VLAREL dient een erkend laboratorium op het analyseverslag of monsternameverslag het erkenningslogo VLAREL aan te brengen:



Het laboratorium dient bovendien duidelijk te vermelden voor welke monsternemingen het erkend is en voor welke niet. Hiervoor gelden volgende regels:

- bij elke monsternamemethode in een analyse- of monsternameverslag moet duidelijk, via een code/symbool naar keuze, aangegeven worden of deze al dan niet tot het toepassingsgebied van de erkenning van het laboratorium behoort;
- de gebruikte code of het gebruikte symbool moet toegelicht worden, bv. in een voetnoot van het analyse- of monsternameverslag.

Indien voor de erkenning als laboratorium in de betreffende discipline meerdere deeldomeinen voorzien zijn, dient hiermee rekening gehouden te worden bij de verwijzing naar de erkenningsstatus.

Voor de verwijzing naar de erkenningsstatus voor metingen, bepoevingen en analyses wordt verwezen naar punt 7.2.

5.3 GEBRUIK VAN OPMERKINGEN M.B.T. DE MONSTERNAME

In de volgende gevallen is een opmerking op het monstername- of analyseverslag noodzakelijk:

- a) *indien, op vraag van de opdrachtgever, de monstername niet volledig conform het compendium of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL werd uitgevoerd.*

In dit geval moet duidelijk aangegeven worden dat het een afwijking op vraag van de opdrachtgever betreft; verder moet gespecificeerd worden op welke punten werd afgeweken van het compendium of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL. Indien de opdrachtgever heeft meegedeeld waarom hij de aanpassing noodzakelijk achtte, kan dit eveneens worden vermeld.

- b) *indien, omwille van de plaatselijke omstandigheden, de monstername niet volledig conform het compendium of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL kon worden uitgevoerd.*

In dit geval moet gespecificeerd worden op welke punten werd afgeweken van het compendium of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL en omwille van welke plaatselijke omstandigheden dit noodzakelijk was.

Van een erkend laboratorium wordt verwacht dat het eventuele gebreken aan een installatie van de opdrachtgever, die een conforme monsternamen onmogelijk maken, duidelijk aangeeft. Het remediëren hiervan is de verantwoordelijkheid van de opdrachtgever.

- c) *indien **abnormaliteiten m.b.t. de bedrijfsvoering van de te bemonsteren installatie** gemeld werden door de opdrachtgever of vastgesteld werden.*

In dit geval moet gespecificeerd worden over welke abnormaliteiten m.b.t. de bedrijfsvoering het gaat en of ze door de opdrachtgever gemeld werden dan wel zelf vastgesteld/bevestigd werden door het erkende laboratorium.

Een erkend laboratorium dient geen uitspraak te doen over het al dan niet gegrond zijn van gemelde abnormaliteiten of over de impact die de abnormaliteiten kunnen gehad hebben op de representativiteit van de monsternamen.

In het volgende geval is een opmerking op het analyseverslag noodzakelijk:

- d) *indien bij ontvangst in het analyselaboratorium een monster **niet conform** het compendium of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL blijkt **qua conservering, recipiënt of hoeveelheid**.*

In dit geval moet gespecificeerd worden op welke punten niet voldaan was aan de voorschriften van het compendium of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL.

Het vermelden van opmerkingen m.b.t. de monsternamen mag niet leiden tot het weglaten van de verwijzing naar de erkenning en ontslaat het erkende laboratorium dus niet van de overige vereisten in deze procedure.

6 RAPPORTERING OVER KRITISCHE TERMIJNEN IN HET ANALYSEPROCES

6.1 MINIMALE GEGEVENS

In het analyseverslag dient minimaal de datum van ontvangst van het monster door het laboratorium opgenomen te worden.

6.2 OMGANG MET DE VOORGESCHREVEN HOUDBAARHEIDSTERMIJNEN VAN MONSTERS

Bij de interpretatie van houdbaarheidstermijnen wordt de datum van monsternamen als dag 0 beschouwd. Indien door het erkende laboratorium een mengmonster dient bereid te worden uit verschillende aangeleverde monsters, is dag 0 de datum van monsternamen van het oudste monster. Bij 24 uur-mengmonsters die via een geautomatiseerd systeem gegenereerd worden is er pas sprake van een monster wanneer het volledig samengestelde monster uit het geautomatiseerd systeem wordt genomen.

Daarnaast is, in het kader van de interpretatie van houdbaarheidstermijnen, de datum van de start van de analyse van belang. Bij analyses die een ontsluiting, extractie of andere voorbereidende

handeling vereisen is dit normaal de datum waarop voormelde handeling uitgevoerd werd. In de andere gevallen is het de datum waarop het gehalte werd gemeten.

De opdrachtnemer is verantwoordelijk voor het respecteren van de voorgeschreven houdbaarheidstermijn van de monsters voor elke te bepalen parameter. Ingeval de opdrachtgever voor een bepaalde opdracht met twee of meer verschillende opdrachtnemers een contractuele relatie aangaat, is elk van deze erkende laboratoria verantwoordelijk voor het eigen deel van de opdracht.

[Van een erkend laboratorium dat eindverantwoordelijke is voor de rapportering wordt verwacht dat het per parameter(groep) monitort hoe vaak de houdbaarheidstermijn wordt overschreden en dat het gebruik maakt van de resultaten van deze monitoring bij de continue verbetering van zijn processen of organisatie in het kader van het ISO/IEC 17025 kwaliteitssysteem.]

6.3 GEBRUIK VAN OPMERKINGEN M.B.T. DE KRITISCHE TERMIJNEN

In de volgende gevallen is een opmerking op het analyseverslag noodzakelijk:

- a) *indien de **houdbaarheidstermijn van het monster** voor een bepaalde parameter(groep) werd overschreden*

In dit geval moet duidelijk aangegeven worden welke parameter(groep) het betreft.

Het laboratorium moet op verzoek aan de opdrachtgever meedelen of de overschrijding te wijten is aan het laboratorium zelf, het voorafgaand traject (= het laattijdig bezorgen van het monster of de analyseopdracht) of een combinatie van beide.

- b) indien de **datum van monsternamen** niet gekend is door het laboratorium dat het analyseverslag opstelt.

In dit geval dient duidelijk aangegeven te worden dat de monsternamedatum niet werd doorgegeven aan het laboratorium en dat hierdoor de uitvoering van de analyses binnen de voorgeschreven houdbaarheidstermijnen niet kon gegarandeerd worden.

7 RAPPORTERING VAN DE ANALYSERESULTATEN EN INFORMATIE M.B.T. DE TOEGEPASTE METHODE

7.1 MINIMALE GEGEVENS

In het analyseverslag dienen minimaal volgende gegevens in verband met de analytische resultaten en methoden opgenomen te worden:

- het analyseresultaat en de eenheid waarin dit uitgedrukt is;
- een verwijzing naar de toegepaste ontsluitings-, uitlogings- en analysemethode;
- bijkomende informatie indien de analysemethode of de regelgeving dit vereist;
- relevante afwijkingen of toelichting bij de analyse.

De eenheid waarin het - finale - analyseresultaat uitgedrukt wordt dient in overeenstemming te zijn met het toetsingskader. Ook de naamgeving van de parameters dient zoveel mogelijk afgestemd te worden op de regelgeving.

De verwijzing naar de ontsluitings-, uitlogings- en analysemethode, zoals opgenomen in het analyseverslag, dient tenminste de code van de van toepassing zijnde compendiummethode of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL te bevatten.

Onder relevante afwijkingen of toelichting bij de analyse wordt alle bijkomende informatie verstaan die noodzakelijk is voor een correcte interpretatie van de analyseresultaten door de opdrachtgever en een eventuele eindgebruiker. Zie ook verder punt 7.4 Gebruik van opmerkingen op analyseverslagen.

De naam en het adres van het erkende laboratorium dat de analyse heeft uitgevoerd moeten eenduidig kunnen worden afgeleid uit het analyseverslag en overeen komen met deze waarop de erkenning is afgeleverd.

7.2 ERKENNINGSLOGO VLAREL EN VERWIJZING NAAR DE ERKENNINGSSTATUS PER PARAMETER

Conform art. 49 van het VLAREL dient een erkend laboratorium op het analyseverslag het erkenningslogo VLAREL aan te brengen:



Het laboratorium dient bovendien duidelijk te vermelden voor welke metingen, beproevingen en analyses het erkend is en voor welke niet. Hiervoor gelden volgende regels:

- bij elk gerapporteerd analyseresultaat moet duidelijk, via een code/symbool naar keuze, aangegeven worden of het al dan niet tot het toepassingsgebied van de erkenning van het laboratorium behoort;
- de gebruikte code of het gebruikte symbool moet toegelicht worden, bv. in een voetnoot van het analyseverslag.

Indien voor de erkenning als laboratorium in de betreffende discipline meerdere deeldomeinen voorzien zijn, dient hiermee rekening gehouden te worden bij de verwijzing naar de erkenningsstatus.

Voor de verwijzing naar de erkenningsstatus voor monsternemingen wordt verwezen naar punt 5.2.

7.3 BEREKENING VAN SOMGEHALTEN OF VERSCHILGEHALTEN

Indien voor de berekening van somgehalten of verschilgehalten een werkwijze is vastgelegd in de betreffende regelgeving, het betreffende compendium of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL dient deze werkwijze toegepast te worden.

7.4 GEBRUIK VAN OPMERKINGEN OP ANALYSEVERSLAGEN

In de volgende gevallen is een opmerking op het analyseverslag noodzakelijk:

- a) indien **geen resultaat** bekomen kon worden **of** indien het een component betreft die volgens het compendium of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL **enkel indicatief of semikwantitatief** bepaald kon worden.

In dit geval wordt, respectievelijk ter vervanging of ter verduidelijking van het resultaat, een symbool naar keuze gebruikt. Dit symbool dient toegelicht te worden via een voetnoot of opmerking op het analyseverslag.

Een rapportagegrens in het resultaatveld wordt beschouwd als een resultaat; een opmerking is dan enkel noodzakelijk indien een te hoge (d.i. een hogere dan volgens de regelgeving vereiste) rapportagegrens wordt doorgegeven (zie punt c)). Ook '>' waarden worden beschouwd als een resultaat, doch het gebruik hiervan is enkel toegelaten indien dit expliciet vermeld wordt in het compendium of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL (bv. bij bepaling BZV in water).

Het laboratorium dient op verzoek bijkomende informatie, bv. waarom geen resultaat kon bekomen worden, ter beschikking te stellen aan de opdrachtgever.

- b) indien een **afwijking bij de kalibratie of kwaliteitscontrole** de 'fitness for purpose' van het resultaat mogelijk in het gedrang brengt en deze afwijking **niet kon weggewerkt worden** via een hermeting/heranalyse met bijkomende voorzorgen cfr. het compendium of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL.

In dit geval dient de afwijking duidelijk omschreven te worden: op welke parameter(s) heeft ze betrekking, wat wijkt af en in welke richting.

Het laboratorium dient op verzoek bijkomende informatie, zoals de te verwachten impact op het gerapporteerde analyseresultaat (vermoedelijke onderschatting of overschatting, ...) of wat ondernomen is om deze afwijking weg te werken, ter beschikking te stellen aan de opdrachtgever.

[M.b.t. het wegwerken van dergelijke afwijking wordt vooropgesteld dat een 'redelijke' extra inspanning vanwege het erkende laboratorium (= 1 heranalyse) volstaat, mits hierbij voldoende bijkomende technische voorzorgen werden getroffen (bv. toepassing van een bijkomende zuiveringstechniek, gebruik van een aangepaste hoeveelheid monster, ...).

Indien, op het ogenblik dat de afwijking wordt vastgesteld, de houdbaarheidstermijn van het monster reeds verstreken is hoeft geen heranalyse met bijkomende voorzorgen meer opgestart te worden.]

- c) indien een **hogere dan de volgens de regelgeving of door de klant vereiste rapportagegrens** als resultaat wordt doorgegeven.

In dit geval dient gespecificeerd te worden dat de rapportagegrens werd verhoogd.

Het laboratorium dient op verzoek bijkomende informatie, zoals de reden (verdunding omwille van niet te elimineren matrixeffecten, te hoge blanco waarde, ...) of wat ondernomen is om deze afwijking weg te werken (zie punt b)), ter beschikking te stellen aan de opdrachtgever.

[Het verdund inzetten van monsters met het oog op minder matrixeffecten is enkel aanvaardbaar indien dit de 'fitness for purpose' van het analyseresultaat niet in het gedrang brengt. Dit mag bijgevolg geen aanleiding geven tot een te hoge rapportagegrens als resultaat,

tenzij wanneer andere technische mogelijkheden om de matrixeffecten te beperken (cfr. compendium of andere vereiste methode) onvoldoende zijn gebleken voor het betreffende monster.

Indien van één of meerdere van de via een specifieke analysemethode te bepalen reeks componenten extreem hoge gehalten in het monster aanwezig zijn, mogen de rapportagegrenzen voor de overige componenten in de regel niet hoger liggen dan de richt- of grenswaarde voor het gehalte van deze componenten volgens de van toepassing zijnde regelgeving.]

- d) *indien bij de uitvoering van de monstervoorbehandeling, analyse of bij de berekening van het gehalte **afgeweken** diende te worden **van het compendium** of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL.*

In dit geval dient de afwijking duidelijk omschreven te worden, evenals de reden van de afwijking.

- e) *indien **somgehalten of verschilgehalten** worden gerapporteerd waarbij minstens één van de componenten een meetwaarde kleiner dan de rapportagegrens (<RG) heeft **en** de toe te passen **werkwijze niet vastgelegd** is in de betreffende regelgeving, het betreffende compendium of de andere vereiste methode volgens art. 45 van het VLAREL.*

In dit geval dient duidelijk toegelicht te worden op welke wijze is omgegaan met de <RG-meetwaarden.

- f) *indien **meer dan één resultaat voor een te bepalen parameter** gerapporteerd wordt en deze resultaten significant verschillen, rekening houdend met de context van de analyse.*

In dit geval dient het verschil tussen de resultaten nader toegelicht te worden en dient aangegeven te worden welk resultaat het laboratorium het meest betrouwbaar acht.

Het vermelden van opmerkingen m.b.t. houdbaarheidstermijnen (cfr. punt 6.3) of analyses (cfr. punt 7.4) mag niet leiden tot het weglaten van de verwijzing naar de erkenning en ontslaat het erkende laboratorium dus niet van de overige vereisten in deze procedure.

8 RAPPORTERING IN GEVAL VAN (GEDEELTELIJKE) UITBESTEDING

Indien monsternemingen of analyses, welke volgens het VLAREL uitgevoerd dienen te worden door een erkend laboratorium, uitbesteed worden aan een ander erkend laboratorium, gelden volgende richtlijnen voor de rapportering (voor de definitie van de term eindverslag wordt verwezen naar punt 2):

- het monsternamen- of analyseverslag van het uitvoerend laboratorium wordt integraal als bijlage opgenomen bij het eindverslag, d.w.z. eindverslag en bijhorende bijlagen vormen steeds één geheel;
- bij de erkenningsstatus voor de uitbesteede monsternemingen of analyses wordt via een code/symbool naar keuze aangegeven dat het uitbesteede verrichtingen betreft; de gebruikte code of het gebruikte symbool moet toegelicht worden, bv. in een voetnoot van het eindverslag;

- de methodeverwijzing voor de uitbestede monsternemingen of analyses in het eindverslag wordt vervangen door de term 'uitbesteed' of door de methodeverwijzing van het uitvoerend laboratorium.

Een opdrachtnemer die een deel van de opdracht uitbesteedt, draagt de eindverantwoordelijkheid voor het geheel, conform de bepalingen van de ISO/IEC 17025 norm, en is dus aansprakelijk voor zowel de correcte overdracht van de monsters naar/vanuit het ander uitvoerend laboratorium als voor de door dit laboratorium verstrekte resultaten/gegevens.

9 WORKFLOW EN RAPPORTERING BIJ ZELFANALYSE VOOR GRONDSTOF MET GRONDSTOFVERKLARING

VLAREMA artikel 2.3.1.3/2 §2 bepaalt dat

grondstoffen minstens eenmaal per jaar bemonsterd en geanalyseerd worden door een erkend laboratorium in de discipline afvalstoffen en andere materialen als vermeld in artikel 6, 5°, e), van het VLAREL van 19 november 2010, tenzij anders bepaald in de grondstofverklaring.

De grondstoffenproducent of in afwijking daarvan, de persoon die in zijn naam optreedt, geeft bij het plaatsen van de opdracht voor de monsternamen en analyse van de voormelde materialen het nummer van de grondstofverklaring door aan het voormelde erkende laboratorium, met de vraag om dit nummer in het monsternemingsverslag en het analyseverslag op te nemen.

Artikel 2.3.1.3/2 §3 bepaalt dat

Het erkende laboratorium dat de analyse vermeld in §2 heeft uitgevoerd, bezorgt die analysegegevens, inclusief het monsternemingsverslag, onmiddellijk na de analyse op elektronische wijze aan de OVAM. De uitwisseling van deze gegevens gebeurt volgens de specificaties opgenomen in voormelde standaardprocedure.

Om commerciële redenen wordt in de rapportering gewerkt met een unieke opdrachtreferentie die gekoppeld is aan het nummer van de grondstofverklaring.

Betrokken partijen:

- **Opdrachtnemer:** erkend laboratorium dat de opdracht krijgt voor de zelfanalyse van de grondstoffenproducent of van degene die in zijn naam optreedt en minstens de monsternamen of een deel van de analyse uitvoert. Van voormelde voorwaarde kan alleen worden afgeweken indien gedurende een lange tijd een essentieel apparaat ontbreekt of de enige bevoegde uitvoerder afwezig is en mits akkoord van OVAM.
- **Erkend laboratorium:** erkend voor de monsternamen, voor de analyse of voor beide activiteiten

1) De opdrachtnemer start de opdracht voor zelfanalyse bij de OVAM (manueel of via API, beide systemen zullen worden aangeboden) ten laatste 72 uur nadat de monsternamen is uitgevoerd.

Bij de start van de opdracht moet de volgende informatie ingevuld worden: eigen labo ID; nummer grondstofverklaring, reden monsternamen, info over monsternamen (datum, uitvoerder=labo ID, monsternummer(s) en monsternamensverslag in pdf – eigen monsternamereferentie is optioneel).

Na het invullen van voormelde gegevens krijgt de opdrachtnemer van OVAM de unieke OVAM-opdrachtreferentie en is hij ook eindverantwoordelijke om de opdracht te stoppen.

2) Na staalname wordt staal/stalen geanalyseerd door één of meerdere erkende laboratoria. Andere betrokken laboratoria dan de opdrachtnemer krijgen van de opdrachtnemer met staal/stalen enkel de unieke OVAM-opdrachtreferentie mee. Ze hebben dus geen inzage in het nummer van de grondstofverklaring waarop de zelfanalyse betrekking heeft. Ook de identificatie van de grondstoffenproducent is niet gekend.

3) Elk erkend laboratorium voor analyse kan parameters uitbesteden aan andere erkende laboratoria met vermelding van de unieke OVAM-opdrachtreferentie.

4) Elk analyselaboratorium is inhoudelijk verantwoordelijk voor zijn analyses en kan de resultaten zelf in XML opladen bij de OVAM (manueel of via API, beide systemen zullen worden aangeboden), gekoppeld aan de unieke OVAM-opdrachtreferentie.

Indien de analyses uitbesteed worden aan een ander erkend labo, kunnen de analyseresultaten eventueel ook doorgegeven worden aan het erkend labo dat de analyse uitbesteed heeft. Dit laatste labo kan de analyseresultaten in onderaanneming dan ofwel in zijn eigen XML bestand invoegen, of kan opteren om het door de onderaannemer opgemaakt XML bestand integraal bij de OVAM op te laden. Bemerk wel dat bij de analyseresultaten éénduidig het labo dient vermeld te worden dat effectief de analyse heeft uitgevoerd.

5) De opdrachtnemer controleert of voor de unieke OVAM-opdrachtreferentie alle analyseresultaten zijn opgeladen en sluit dan de opdracht af manueel of via API door zijn eigen systeem.

6) Indien een opdracht na een bepaalde tijd door de opdrachtnemer niet wordt afgesloten, zal de OVAM een mail sturen ter herinnering dat de opdracht nog altijd open staat. De OVAM gaat de resultaten van de zelfanalyse beoordelen nadat de opdracht is afgesloten.

Acid volatile sulfide (AVS) - simultaneously extracted metals (SEM)

INHOUD

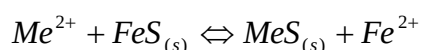
1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	PRINCIPE	3
3	OPMERKINGEN	4
4	MONSTERBEHANDELING	4
5	APPARATUUR EN MATERIAAL	4
6	REAGENTIA EN OPLOSSINGEN	5
7	ANALYSEPROCEDE	5
7.1	<i>Aanmaken van een zuurstofvrij destillatieapparaat</i>	5
7.2	<i>AVS vrijzetting</i>	5
7.3	<i>Fotometrische bepaling</i>	6
7.3.1	Opstellen van de kalibratiecurve	6
7.3.2	Metten van onbekenden	6
8	Controleanalysen	6
9	BEREKENINGEN	6
9.1	<i>Sulfide concentratie in de vloeistof</i>	6
9.2	<i>Sulfide concentratie in het slib</i>	7
10	Standaardisatie van de sulfideoplossing	7
10.1	<i>Principe</i>	7
10.2	<i>Reagentia</i>	7
10.3	<i>Werkwijze</i>	7
10.4	<i>Berekening</i>	7
11	STANDAARDISATIE VAN EEN THIOSULFAATOPLOSSING	8
11.1	<i>Standaardisatie</i>	8
11.2	<i>Berekening</i>	8
12	STANDAARDISATIE VAN EEN JOODOPLOSSING	8
12.1	<i>Standaardisatie</i>	9
12.2	<i>Berekening</i>	9
13	REFERENTIE	9

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Bepaling van het AVS-gehalte in pasteuze onderwaterbodems. Het beschreven analyseprocédé is toepasbaar indien het sulfide gehalte in het te analyseren monster hoger is dan 5 µg sulfide met een maximum af te wegen hoeveelheid monster van 10 g.

2 PRINCIPE

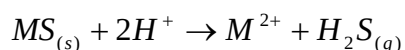
Om de toxiciteit van metalen (Cd, Cu, Ni, Pb en Zn) met betrekking tot sedimentkwaliteit te voorspellen wordt gebruik gemaakt van AVS (acid volatile sulfide) methode. Het achterliggend idee van deze theorie is dat (spoor)metalen reageren met FeS (de belangrijkste component van AVS) met vorming van metaalsulfide (MeS) volgens:



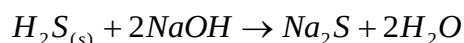
Volgens het AVS model, zullen geen merkbare concentraties van Cd, Cu, Ni, Pb en Zn worden geobserveerd in het poriënwater zolang het “FeS-reservoir” niet is uitgeput. Omdat de oplosbaarheid van de metaalsulfides zeer laag is, wordt verondersteld dat sedimenten met een overmaat aan FeS (AVS) niet toxisch zijn voor biota. Daar waar de som van de zuur extraheerbare metalen (Cd, Cu, Ni, Pb en Zn) groter is dan het AVS gehalte, en in afwezigheid van andere bindingsfasen, kan de metaal concentratie in het poriënwater wel hoog zijn en kan toxiciteit verwacht worden.

De toegepaste analyse methode voor de extractie van AVS is gebaseerd op de methode gehanteerd door EPA-US (Environmental Protection Agency) in de Verenigde Staten en door het RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne) in Nederland.

Door aanzuring zullen de aanwezige metaalsulfiden dissociëren in metaalionen en H₂S gas. In het zure supernatans worden na filtratie de zware metalen bepaald. (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn). De molaire som ervan vormt het SEM gehalte (Simultaneously Extracted Metals). De zware metalen worden gemeten met ICP-AES (inductief gekoppeld plasma - atoom emissie spectrometrie).



Het H₂S-gas wordt doorheen een NaOH oplossing geleid waar zich Na₂S vormt. Het sulfidegehalte wordt spectrometrisch bepaald met dimetyl-p-fenyleendiaminehydrochloride als kleurreagens. De meting gebeurt bij een golflengte van 660 nm.



Indien de verhouding van SEM over AVS kleiner is dan 1 wordt volgens de hypothese verondersteld dat de zware metalen in gebonden toestand voorkomen in de anaerobe waterbodem en dus niet biobeschikbaar zijn.

Tien gram gehomogeniseerd nat staal (overeenstemmend met 5 g droge stof) wordt samen met 100 ml gedemineraliseerd water in de centraal opgestelde reactiekolf gebracht. Vervolgens wordt de afgesloten opstelling gedurende 5 min met N₂ gas doorgeblazen. Twintig ml 6M HCl wordt via

de drukcompenserende toevoegtrechter aan het staal toegevoegd. Het staal wordt gedurende 90 min, bij kamertemperatuur omgeroerd, onder continu doorblazen met N_2 -gas. Het vrijgestelde H_2S wordt geabsorbeerd in 50 ml 0.5 N NaOH.

3 OPMERKINGEN

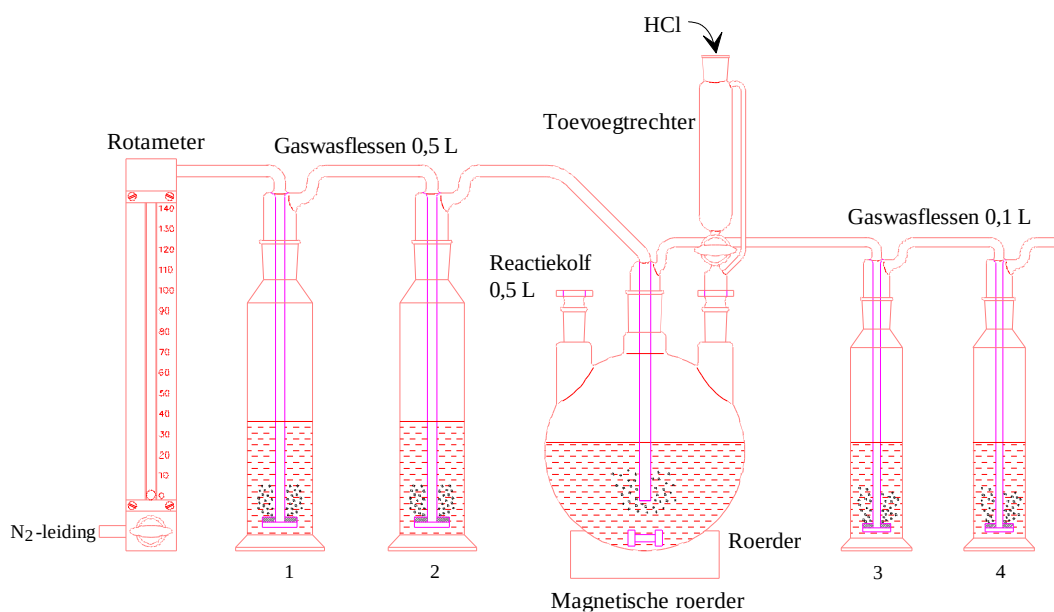
Sulfiden worden omgezet als ze in contact komen met zuurstof. Om contact met zuurstof te vermijden wordt aanbevolen om zoveel mogelijk in een zuurstofvrije kast te werken onder stikstofatmosfeer. Indien dit niet mogelijk is moet de contacttijd met zuurstof zo kort mogelijk gehouden worden.

4 MONSTERBEHANDELING

De stalen moeten bewaard onder stikstofatmosfeer en afgesloten van de lucht.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 5.1.1 droogoven $105^{\circ}C$
- 5.1.2 analytische balans (0.1 mg)
- 5.1.3 maatkolf 100 ml
- 5.1.4 destillatietoestel (Figuur 1)
- 5.1.5 variopipet tot 5000 μl
- 5.1.6 maatkolven 50 ml
- 5.1.7 fotometer (660 nm)



Figuur 1: Destillatie opstelling

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 6.1.1 NaOH 0.5 N
- 6.1.2 HCl 6N
- 6.1.3 stikstofgas
- 6.1.4 stikstofreinigingsoplossing (zuurstoffiltrerende oplossing)
50 ml HCl conc. en 5 g ammoniummetavanadaat (kook de oplossing tot alles is opgelost) leng aan met N₂-uitgeblazen ultra puur water tot 500 ml.
weeg 15 g zinkpoeder in de wasfles, zet juist onder water voeg 3 druppels HCl conc toe en 4 druppels kwik giet de 500 ml vanadium-oplossing bij in de wasfles.
- 6.1.5 zinkacetaat Zn(CH₃COO)₂·2H₂O p.a.
- 6.1.6 zinkacetaatoplossing: 2 g zinkacetaat wordt opgelost in 100 ml ultra puur water
- 6.1.7 dimethyl-p-phenyleendiaminehydrochloride C₈H₁₄Cl₂N₂ p.a.
- 6.1.8 zwavelzuur H₂SO₄ (1,84 g/ml p.a.)
- 6.1.9 amine-oplossing: 2 g dimethyl-p-phenyleendiaminehydrochloride wordt opgelost in 200 ml ultra puur water in een maatkolf van 1 l, vervolgens wordt voorzichtig 200 ml H₂SO₄ (1,84 g/ml) toegevoegd en na afkoelen wordt aangelengd met ultra puur water tot aan de maatstreep
- 6.1.10 ijzer(III)ammoniumsulfaat, NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O p.a.
- 6.1.11 ijzeroplossing: 50 g ijzer(III)ammoniumsulfaat wordt in een maatkolf van 500 ml gebracht en er wordt 10 ml H₂SO₄ (1,84 g/ml), aan toegevoegd, de oplossing wordt aangelengd met ultra puur water tot aan de maatstreep.
- 6.1.12 natriumsulfide (stockoplossing) ± 1 g Na₂S·9H₂O (afgedroogde kristallen) oplossen in N₂-uitgeblazen water en aanlengen tot 1 liter. De lucht boven de vloeistof vervangen door stikstof (houdbaarheid min 3 maanden).

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 AANMAKEN VAN EEN ZUURSTOFVRIJ DESTILLATIEAPPARAAT

Het destillatieapparaat vullen met 100 ml ultra puur water in de kolf en 50 ml NaOH 0.5N in de wasflessen en 20 ml HCl in de toevoegtrechter. De zuurstofvrije stikstof gedurende 15 minuten doorheen het destillatietoestel laten borrelen, zodat alle lucht vervangen is door de stikstof.

7.2 AVS VRIJZETTING

Tussen de 5 à 10 g nat staal op parafilm in het destillatietoestel brengen. Na 5 minuten doorborrelen van het stikstofgas, HCl 6N via de toevoegtrechter in de kolf laten vloeien. Verder 1 à 1,5 uur laten stikstof doorborrelen onder constant roeren in de kolf. Na de proef de wasfles naspoelen met ongeveer 45 ml water en aanlengen tot 100 ml. De vloeistof in de kolf filtreren over een 0.45 µm membraanfilter. Deze oplossing wordt gebruikt voor de bepaling van SEM (simultaan extraheerbare metalen).

7.3 FOTOMETRISCHE BEPALING

7.3.1 OPSTELLEN VAN DE KALIBRATIECURVE

De kalibratie wordt opgesteld aan de hand van 6 meetwaarden gelegen in het werkgebied van 0 tot 0.80 mg/l. De gebruikte natriumsulfideoplossing is geen primaire standaard en is onstabiel vanwege luchtoxidatie. Deze standaardoplossing moet gesteld worden via de jodimetrische methode (zie 10). In maatkolven van 50 ml wordt achtereenvolgens toegevoegd:

- 5 ml zinkacetaat oplossing;
- 0, 25, 50, 100, 200 en 300 µl natriumsulfide standaard (~ 140 mg/l);
- aanlengen tot ongeveer 40 ml met ultra puur water;
- 5 ml amineoplossing toevoegen langs de wand van de kolf;
- voorzichtig omschudden;
- 0.25 ml ijzeroplossing toevoegen;
- omschudden;
- aanlengen tot de maatstreep met ultra puur water;
- 15 minuten wachten en meten bij 660 nm.

7.3.2 METEN VAN ONBEKENDEN

In maatkolven van 50 ml wordt achtereenvolgens toegevoegd:

- 5 ml zinkacetaat oplossing;
- x ml absorptievloeistof van het monster (aantal ml in functie van het meetbereik van de ijking);
- aanlengen tot ongeveer 40 ml met ultra puur water;
- 5 ml amineoplossing toevoegen langs de wand van de kolf;
- voorzichtig omschudden;
- 0.25 ml ijzeroplossing toevoegen;
- omschudden;
- aanlengen tot de maatstreep met ultra puur water;
- 15 minuten wachten en meten bij 660 nm

8 CONTROLEANALYSEN

Ter controle kan bij een reeks metingen een rendementsbepaling uitgevoerd op mangaansulfide standaard. Het rendement moet zich tussen de 90 en 100 % bevinden. De gegevens worden bijgehouden in een controlekaart.

9 BEREKENINGEN

9.1 SULFIDE CONCENTRATIE IN DE VLOEISTOF

De sulfide concentratie in de absorptievloeistof kan direct uit de kalibratiecurve worden afgeleid; rekening houdend met de verdunning.

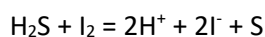
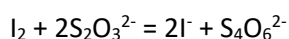
9.2 SULFIDE CONCENTRATIE IN HET SLIB

$$\frac{\text{concentratie in het absorptievat} \left(\frac{\text{mgS}^{2-}}{\text{l}} \right) \times \text{totaal volume absorptievat in ml (100 ml)}}{\text{massa monster (nat)} \times \frac{(100 - \% \text{water})}{100}} = \text{X} \left(\frac{\text{mgS}^{2-}}{\text{kg.ds}} \right)$$

Formule 1

10 STANDAARDISATIE VAN DE SULFIDEOPLOSSING

10.1 PRINCIPE



10.2 REAGENTIA

- 10.2.1 Zoutzuur: HCl 6M: 51 ml geconcentreerd HCl 36 % wordt aangelengd tot 100 ml met ultra puur water.
- 10.2.2 Standaard joodoplossing: 20 à 25 g KI wordt opgelost in ultra puur water. Ongeveer 3,2 g jood wordt toegevoegd. Nadat het jood is opgelost wordt de oplossing aangelengd tot 1 l met ultra puur water. Deze oplossing wordt gestandaardiseerd t.o.v. een standaard thiosulfaatoplossing 0,0250 M met zetmeel als indicator.
- 10.2.3 Standaard thiosulfaatoplossing ($\pm 0,025$ M): ongeveer 6,205 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wordt opgelost in ultra puur water. 0,4 g NaOH wordt toegevoegd en de oplossing wordt aangelengd tot 1 l met ultra puur water.
- 10.2.4 Zetmeeloplossing: 2 g oplosbaar zetmeel en 0,2 salicylzuur worden opgelost in 100 ml kokend ultra puur water (houdbaar ± 1 maand).

10.3 WERKWIJZE

In een erlenmeyer van 250 ml achtereenvolgens 20 ml joodoplossing, 20 ml van de sulfidenoplossing en 2 ml 6N HCl toevoegen. De overmaat aan jood wordt getitreerd met een standaard thiosulfaatoplossing. Een paar druppels zetmeeloplossing toevoegen op het einde van de titratie. De kleuromslag is van blauw naar kleurloos.

10.4 BEREKENING

$$\text{mg S}^{-2} / \text{l} = \frac{([A \times B] - [C \times D] \times S.F.) \times MM_s \times C.F.}{E}$$

Formule 2

waarin

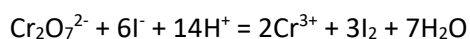
A	= hoeveelheid joodoplossing (in liter)
B	= molariteit joodoplossing (in mol/l)
C	= hoeveelheid thiosulfaatoplossing (in liter)
D	= molariteit thiosulfaatoplossing (in mol/l)
E	= hoeveelheid staal (in liter)
S.F.	= stoichiometrische factor = 1/2
C.F.	= correctiefactor = 1000 (omzetting van g naar mg)
MM _s	= 32,066 g/mol

11 STANDAARDISATIE VAN EEN THIOSULFAATOPLOSSING

De oplossing moet gesteld worden vermits ze niet stabiel is .

11.1 STANDAARDISATIE

0,0200 tot 0,0400 g K₂Cr₂O₇ p.a. (2 u drogen in droogstoof op 105°C en afkoelen in exsicator) wordt opgelost in 80 ml ultra puur water in een erlenmeyer. 0,2 g KI wordt al schuddend toegevoegd. Als alles opgelost is brengt men 20 ml HCl 1M in de oplossing. De erlenmeyer wordt gedurende 15 minuten in het donker gezet. Ondertussen treedt volgende reactie op:



Na deze 15 min wordt getitreerd met Na₂S₂O₃. Op het einde van de titratie (bij lichtgele kleur) worden enkele druppels zetmeelindicator toegevoegd. De kleuromslag is van blauw naar kleurloos.

11.2 BEREKENING

$$\text{conc } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{mol/l}) = \frac{m \times S.F.}{V \times MM}$$

Formule 3

waarin

m	= massa K ₂ Cr ₂ O ₇ (in g)
V	= volume S ₂ O ₃ ²⁻ (in l)
MM	= molaire massa K ₂ Cr ₂ O ₇ = 293,99 g/mol
S.F.	= 6

12 STANDAARDISATIE VAN EEN JOODOPLOSSING

Joodoplossingen zijn weinig stabiel en moeten gestandaardiseerd worden voor gebruik. Jood is zeer vluchtig zelfs in een I₃⁻-oplossing.

12.1 STANDAARDISATIE

10,0 ml joodoplossing wordt in een erlenmeyer gepipetteerd en 2 ml HCl 6M wordt toegevoegd. De oplossing wordt getitreerd met standaard $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Zetmeelindicator wordt toegevoegd als de oplossing licht geel gekleurd is. Titreer tot de blauwe kleur verdwijnt.

12.2 BEREKENING

$$M_{I_2} (\text{mol/l}) = \frac{M_{S_2O_3^{2-}} \times V_1}{V_2 \times S.F.}$$

Formule 4

waarin

$M_{S_2O_3^{2-}}$ = molariteit $S_2O_3^{2-}$

V_1 = volume $S_2O_3^{2-}$ (in ml)

V_2 = volume I_2 (in ml)

S.F. = 2

13 REFERENTIE

- Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 12, pp. 1441-1453, 1993
- ALLEN H.E., FU G., BOOTHMAN W., DI TORO D.M., and MAHONY J.D. (1991). Determination of acid volatile sulfide and selected simultaneously extractable metals in sediments. EPA ,Office Water, 1-18.
- DEN HOLLANDER H.A., en VAN DEN HOOP M.A.G.T. (1994). Meetprocedure voor de bepaling van Acid Volatile Sulfide en Simultaneously Extracted Metals in sediment en bodem. RIVM rapport n° 719101017, 1-36.

Verzadigde hydraulische geleidbaarheid

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Definities	3
3	Principe	4
3.1	<i>Constant head method</i>	4
3.2	<i>Falling head method</i>	4
4	Opmerkingen	4
5	Monsterbehandeling	5
6	Apparatuur	5
7	Reagentia	5
8	Procedure	6
9	Berekeningen	6
9.1	<i>Doorlatendheidsbepaling met constant hoogteverschil</i>	6
9.2	<i>Doorlatendheidsbepaling met een afnemend hoogteverschil</i>	6
9.3	<i>Temperatuurscorrectie</i>	7
10	Referenties	7

1 TOEPASSINGSGEBIED

De verzadigde doorlatendheid van de bodem wordt bepaald bij geohydrologisch onderzoek dat vaak voorafgaat aan de planning en uitvoering van waterbouwkundige en cultuurtechnische projecten (bijvoorbeeld drainage en irrigatie). De waterdoorlatendheid van een bodem bepaalt in belangrijke mate hoe efficiënt een irrigatie- of drainagesysteem functioneert. Ook op het gebied van milieubescherming en natuurbeheer is het van groot belang inzicht te hebben in de heersende hydrologische omstandigheden. Het bepalen van de verzadigde waterdoorlatendheid (zowel horizontaal als verticaal) kan direct in het veld worden uitgevoerd of in het laboratorium. Hierbij wordt gebruik gemaakt ongeroerde grondmonsters in grondmonsterringen. De doorlaatfactor (k-faktor) verstrekt nauwkeurige gegevens omtrent:

- snelheid waarmee grondwater stroomt;
- de aanwezigheid van storende lagen, die een snelle afvoer van neerslag verhinderen;
- de samenhang tussen doorlatendheid en diverse bodemkundige eigenschappen zoals poriënvolume, granulaire samenstelling, enz.;
- de verticale en horizontale doorlatendheid.

Met behulp van deze gegevens kunnen onder andere berekeningen worden uitgevoerd ten behoeve van:

- irrigatie- en drainagesystemen;
- bronbemalingen;
- zettingsverschijnselen;
- milieuonderzoek, zoals de verplaatsing van milieu-verontreinigende oplossingen, meststoffen of radioactieve afvalstoffen in het grondwater;
- drinkwaterwinning;
- weg- en waterbouw, zoals aanleg en verzwaring van dammen en dijken;
- cultuurtechniek;
- ecologische studies en natuurbeheer;
- land- en tuinbouw;
- grondverbeterings- en onderhoudsadviezen.

Deze procedure is een richtlijn met betrekking tot de bepaling van de verzadigde hydraulische geleidbaarheid in afzonderlijke bodemlagen door middel van laboratoriumproeven. Afhankelijk van de manier waarop het monster is gestoken wordt de verticale of horizontale doorlatendheid bepaald. De doorlatendheids-coëfficiënt of “K-faktor” kan worden bepaald voor vrijwel alle grondsoorten, behalve zeer goed doorlatende of zwel-/krimpgevoelige gronden.

2 DEFINITIES

- De waterdoorlatendheid of “permeabiliteit” is het vermogen van de grond om water door te laten. De waterdoorlatendheidscoëfficiënt (K-factor) is een maat voor de waterdoorlatendheid en wordt bepaald door enerzijds de geometrie van het poriënstelsel, afhankelijk van de textuur en structuur van de bodem, en anderzijds door intrinsieke eigenschappen van de bodemoplossing (viscositeit en dichtheid). De doorlatendheid wordt bovendien beïnvloed door het bodemvochtgehalte. Bij een verzadigde grond spreekt men over de verzadigde doorlatendheid.

- Bodemcompactie, zwel en krimp en de bezetting van het adsorptiecomplex van de bodemmineralen hebben invloed op de doorlatendheid van een bodem. Een heterogene bodem kan in verticale richting een andere doorlatendheid hebben dan in horizontale richting. Dit wordt anisotropie genoemd.

3 PRINCIPE

De waterdoorlatendheid van een bodemmonster wordt bepaald door aan beide uiteinden van een verzadigd monster een verschillende waterdruk (waterhoogte) te creëren en de daardoor ontstane waterstroming te meten. Door het water, dat door het monster stroomt, gedurende een bepaald tijdstraject op te vangen in een buret kan men met behulp van De Wet van Darcy de waterdoorlatendheidscoëfficiënt (K-factor) berekenen. De bepalingen kunnen gebeuren met een constant of variabel (afnemend) drukhoogteverschil.

3.1 CONSTANT HEAD METHOD

Water wordt bovenaan of onderaan de grondkolom toegevoegd en de waterhoogte wordt constant gehouden. De waterdoorlatendheidswaarde kan het best worden bepaald bij een zo klein mogelijk hoogteverschil. Na het doorlopen van het grondmonster (neerwaartse en opwaartse stroming) wordt het water respectievelijk onderaan of bovenaan afgevoerd zodat de drukhoogte er constant gehouden wordt (hier atmosferische druk). De hoeveelheid water die door de grondkolom stroomt wordt gemeten in functie van de tijd.

Bij opwaartse stroming worden luchtbellen beter uit het bodemmonster verdreven. Bij neerwaartse stroming worden de monsters best vooraf verzadigd ten einde lucht-insluitingen zoveel mogelijk te verwijderen.

Deze methode is toepasbaar op vrijwel de meeste bodems, uitgezonderd de zeer slecht doorlatende bodems zoals klei en veen.

3.2 FALLING HEAD METHOD

Deze meetmethode wordt toegepast bij het meten van lage doorlatendheden in bijvoorbeeld klei- of veenmonsters. Het principiële verschil van deze methode ten opzichte van de onder § 3.1 genoemde methode bestaat hieruit dat niet de afgevoerde hoeveelheid water wordt gemeten, maar de verandering in waterhoogteverschil in een bepaald tijdsinterval.

4 OPMERKINGEN

- De gemeten waarden voor de verzadigde waterdoorlatendheid zullen altijd afwijken van de veldomstandigheden. Dit verschil wordt veroorzaakt door onnauwkeurigheden in monsternamen en de ruimtelijke variabiliteit in het veld.
- De meetresultaten geven de doorlatendheid weer op de plaats waar het monster is genomen (puntmeting). Om een beeld te krijgen van de omgeving zal een groot aantal metingen verricht moeten worden.
- De gebruikte methodes zijn gebaseerd op de Wet van Darcy. De Wet van Darcy is echter gebaseerd op homogene bodems en eendimensionale stroming. In werkelijkheid zal een bodem altijd heterogeen zijn en soms scheuren of andere macroporiën bevatten, waardoor soms de aanname dat de monsters voldoen aan de Wet van Darcy niet rechtvaardig is.

- Het formaat van de monsters is te klein om scheuren en macroporiën te bemonsteren. De gemeten doorlatendheid in kleigronden zal dus meestal lager zijn dan de reële waarden in het veld. De bijdrage van macroporiën aan watertransport is veel groter dan de bijdrage van het volume equivalent aan kleine poriën. Hierdoor zijn beide methodes minder geschikt voor zware klei monsters.
- De besproken methodes zijn niet geschikt voor zeer goed doorlatende gronden, daar het eenvoudig weg niet mogelijk is een waterniveau op de monsters te handhaven. Het water zal sneller afgevoerd worden dan het aangevoerd kan worden.
- Er kan niet worden voorkomen dat er in het water, waarmee de waterdruk wordt aangelegd, opgeloste gassen vrij komen en zich in de poriën van het monster ophopen. De onnauwkeurigheid die hierdoor ontstaat (er wordt een iets lagere doorlatendheid gemeten) valt echter binnen de marges van de overige onnauwkeurigheden, zoals door bemonstering. Gebruik eventueel ontgast water.
- Er wordt aanbevolen een meetoplossing te gebruiken die zoveel mogelijk overeenkomt met de originele bodemoplossing. Bij monsters uit een zout milieu bijvoorbeeld, moet een zoute oplossing gebruikt worden om te voorkomen dat uitwisseling van kationen aan het uitwisselingscomplex van de bodemdeeltjes plaatsvindt. De doorlatendheid van een bodemonster zal afnemen bij een verlaging van de elektrolytconcentratie. Bij een hoge concentratie van Na^+ -ionen kunnen kleideeltjes in dispersie gaan waardoor poriën verstopt kunnen raken en de waterdoorlatendheid zal afnemen. In alle gevallen wordt afgeraden om gedemineraliseerd of gedestilleerd water te gebruiken.

5 MONSTERBEHANDELING

Voor de bepaling van de waterdoorlatendheid van bodemonsters in het laboratorium wordt gebruik gemaakt van onverstoorde bodemonsters in roestvrij stalen monsterringen (pF-ringen) of monsterbussen. Bemonstering kan plaats vinden aan het bodemoppervlak, in boorgaten en in profielkuilen. Steek de ringmonster zorgvuldig. Zorg er voor dat het monster aan de snijvlakken niet dichtgesmeerd is. Verstoorde monsters kunnen niet gebruikt worden bij de metingen. Voor het verkrijgen van representatieve gegevens, is het noodzakelijk een voldoende aantal monsters te nemen. In homogene zandige afzettingen kan men volstaan met bemonstering in drievoud. In zware kleigronden daarentegen, waarin de bodemstructuur een grote rol speelt, kunnen door zwel- en krimpverschijnselen scheuren in de bodem ontstaan waardoor de plaatselijke variatie in de doorlatendheid groot kan zijn. Hierdoor dient in kleigronden de bemonstering in twintig- tot dertigvoud uitgevoerd te worden. Ook de vochttoestand tijdens de bemonstering is van grote betekenis. Bij een hoog vochtgehalte kan versmering van het kleimonster optreden, waardoor poriën en scheuren verstopt raken. In een droge toestand worden zware kleigronden hard en brokkelig.

6 APPARATUUR

Zie fabrikant.

7 REAGENTIA

Zie fabrikant.

8 PROCEDURE

Zie fabrikant.

9 BEREKENINGEN

9.1 DOORLATENDHEIDSBEPALING MET CONSTANT HOOGTEVERSCHIL

Bij toepassing van deze meetmethode met een constant hoogteverschil kan de K-factor met behulp van de Wet van Darcy worden berekend. Volgens de wet van Darcy geldt:

$$K = \frac{V \times L}{A \times t \times h}$$

Formule 1

waarin

K	doorlatendheidscoëfficiënt of “K-factor” [cm/d]
V	volume water dat door monster stroomt [cm ³]
L	lengte van het bodemonmonster in de stromingsrichting van het water [cm]
A	oppervlak van de dwarsdoorsnede van het monster [cm ²]
t	tijd die gebruikt is voor de doorstroming van het watervolume [d] (d = de tijdsdimensie dag)
h	waterhoogteverschil [cm]

Let er bij het invullen van de formules op dat de eenheden van de verschillende parameters overeenkomen. Aanbevolen wordt om K uit te drukken in [cm/d] of in [m/d].

9.2 DOORLATENDHEIDSBEPALING MET EEN AFNEMEND HOOGTEVERSCHIL

Bij toepassing van deze meetmethode met een afnemend hoogteverschil kan de K-factor met behulp van de Wet van Darcy worden berekend. Echter, aangezien zowel de stijghoogte als het debiet in de tijd veranderen, wordt een aangepaste vorm van de Wet van Darcy gebruikt waarin:

$$K = \frac{a \times L}{A \times (t_2 - t_1)} \times \ln \frac{h_1}{h_2} + \frac{a \times L}{A \times \sqrt{(h_1 \times h_2)}}$$

Formule 2

waarin

K	doorlatendheidscoëfficiënt of “K-factor” [cm/d]
V	volume water dat door monster stroomt [cm ³]
L	lengte van het bodemonmonster in de stromingsrichting van het water [cm]
A	oppervlak van de dwarsdoorsnede van het monster [cm ²]
a	oppervlakte van de dwarsdoorsnede van ringhouder of monsterbus [cm ²] bij een monsterbus geldt: A = a
t	tijd die gebruikt is voor de doorstroming van het watervolume [d] (d = de tijdsdimensie dag) tijd tussen het begin en einde van de meting (t ₂ -t ₁)

- h_1 waterhoogteverschil op tijdstip t_1 [cm]
 h_2 waterhoogteverschil op tijdstip t_2 [cm]

Let er bij het invullen van de formules op dat de eenheden van de verschillende parameters overeenkomen. Aanbevolen wordt om K uit te drukken in [cm/d] of in [m/d].

9.3 TEMPERATUURSCORRECTIE

Zoals reeds in de inleiding vermeld wordt de doorlatendheid van de bodem mede bepaald door de viscositeit van de bodemoplossing. De viscositeit (stroperigheid) hangt af van de temperatuur (zie tabel). De temperatuur van water in het laboratorium schommelt tussen de 18 en 22 °C, terwijl de temperatuur van grondwater gemiddeld 10 °C bedraagt. In de winter kan de temperatuur van grondwater dalen tot circa 5°C. Voor bepaalde toepassingen zal de waterdoorlatendheid dus gecorrigeerd moeten worden voor de viscositeit van de bodemoplossing (meestal water). Corrigeer de K -factor voor de viscositeit met de volgende formule (Wit 1963):

$$k_{10} = k_T \times \frac{h_{10}}{h_T}$$

Formule 3

waarin

- k_{10} gecorrigeerde K -factor bij 10 °C (onder natuurlijke omstandigheden) [cm/d]
 k_T K -factor bij gebruikte temperatuur [cm/d]
 h_{10} dynamische viscositeit van water bij 10 °C [Pa. s]
 h_T dynamische viscositeit van water bij T °C [Pa. s]

Temperatuur (°C)	Viscositeit water (10 ⁻¹ Pa.s)
5	1,52
10	1,31
15	1,14
18	1,05
20	1,01
22	0,96
25	0,89
30	0,81

Figuur 1: Dynamische viscositeit van water in functie van de temperatuur.

10 REFERENTIES

- Klute, A. Methods of soil analysis, Part 1: Physical and mineralogical methods. SSSA Book Series:5. 1986
- "Gebruiksaanwijzing 09.02 Laboratorium permeameters" Eijkelkamp, maart 2003

Vochtkarakteristiek (pF-curve)

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Definities	4
3	Principe	5
4	Monsterbehandeling	6
5	Apparatuur	7
6	Reagentia	7
7	Procedure	7
8	Berekeningen	7
9	Referenties	9

1 TOEPASSINGSGEBIED

Een bodem is samengesteld uit drie fasen, een vaste fase (mineralen en organisch materiaal), een vloeibare fase (bevat opgeloste bestanddelen) en een gasvormige fase. Afhankelijk van de bodemtextuur en de bodemstructuur kan de verhouding tussen deze fasen sterk variëren. De onderlinge verdeling van deze fasen zal in belangrijke mate het fysisch gedrag van de bodem bepalen. Dit fysisch gedrag omvat o.a. de draagkracht, drainage en vochthoudend vermogen, verluchting, doordringbaarheid voor de wortels, enz. Tevens zal het ook de migratie van voedingselementen in het bodemprofiel beïnvloeden.

Een volledige beschrijving van het water in de bodem vraagt de kwantificering van twee verschillende grootheden. Enerzijds de hoeveelheid water per eenheid van massa of volume van de bodem (ook het vochtgehalte genoemd), en anderzijds de energietoestand (ook wel de potentiaal van het bodemwater genoemd) van het water in de bodem. Beide factoren zijn van het grootste belang voor de plantengroei. Het vochtgehalte zegt niet per definitie iets over de beschikbaarheid van het water voor de planten. Het brengt ons ook niets bij over de manier waarop het water in de bodem wordt getransporteerd. De enige informatie die het vochtgehalte ons geeft is de relatieve hoeveelheid water aanwezig in de bodem. De potentiaal van het bodemwater wordt gedefinieerd als de energie die noodzakelijk is om het bodemwater uit de bodem te kunnen verdrijven. Deze potentiaal geeft ons ook geen directe waarde voor de hoeveelheid water beschikbaar voor de planten. Om een idee te krijgen over de hoeveelheid beschikbaar water in de bodem met betrekking tot de plantengroei en irrigatie moeten zowel het vochtgehalte als de potentiaal van het bodemvocht in rekening gebracht worden. Deze grootheden zijn aan elkaar gerelateerd, de vochtkarakteristiek is een grafische voorstelling van deze verhouding.

In een verzadigde bodem in evenwicht met vrij water is de actuele druk in deze laatste gelijk aan de atmosferische druk en dus de matrixpotentiaal of drukhoogte gelijk aan nul. Van zodra er water uit de bodem vrij wegdraineert of verdampt zal het overblijvende water in steeds kleinere bodem capillairen worden vastgehouden waardoor de matrixpotentiaal of drukhoogte steeds maar zal afnemen. De relatie tussen het vochtgehalte en de matrixpotentiaal (drukhoogte) wordt meestal experimenteel bepaald en grafisch voorgesteld door wat men de “vochtkarakteristiek” noemt.

De adsorptie van water aan de bodemdeeltjes en de poriëngeometrie zijn te complex om de vochtkarakteristiek door een model te laten beschrijven. Om dit traject in één grafiek te kunnen weergeven wordt de vochtkarakteristiek vaak semi-logaritmisch uitgezet, of de $^{10}\log(-h \text{ cm waterhoogte})$ ten opzichte van het vochtgehalte. De grootte $^{10}\log(-h \text{ cm waterhoogte})$ wordt de pF-waarde genoemd en de grafische voorstelling de pF-curve.

De vochtkarakteristiek van een bodem is afhankelijk van zijn fysische eigenschappen, textuur en structuur.

Bodemtextuur verwijst naar de korrelgrootteverdeling. De textuur van een bodem wordt bepaald door het gehalte aan klei, leem en zand. Bovendien bevatten bijna alle bodems een deel organisch materiaal, hoofdzakelijk in de toplaag. Dit organisch materiaal samen met de fijne bodemdeeltjes, dragen bij tot aggregaatforming wat resulteert in de verbetering van de bodemstructuur.

Onder bodemstructuur wordt de onderlinge schikking van de bodemdeeltjes, zowel enkelvoudig als onder aggregaatform, verstaan. Deze schikking kan de invloed van de textuur op lucht en vochthuishouding, beschikbaarheid van nutriënten, wortelgroei, microbiële activiteit, enz., wijzigen. De grootte, de vorm en de schikking van de bodempartikels en de daardoor gevormde leegtes bepalen de capaciteit van de bodem om water vast te houden. Grote poriën zijn in staat om meer water sneller te geleiden dan kleine poriën en bovendien zal het verwijderen van water uit grote poriën makkelijker zijn en minder energie vragen dan wanneer men water uit kleine poriën wil verdrijven.

De hoeveelheid water door de bodem vastgehouden bij hoge drukhoogten hangt in de eerste plaats af van de geometrie van de bodem en wordt aldus in hoge mate beïnvloed door de bodemstructuur. Bij lagere drukhoogten wordt het water hoofdzakelijk vast gehouden door adsorptiefenomenen en zal dus voornamelijk beïnvloed worden door de textuur en het specifiek oppervlak van het bodemmateriaal. Hieruit mag duidelijk blijken dat de vocht karakteristiek in hoge mate zal bepaald worden door de textuur. Hoe groter het kleigehalte hoe groter het vochtgehalte bij een welbepaalde drukhoogte en hoe geleidelijker het verloop van de curve. In een zandige bodem zijn de meeste poriën relatief groot en vaak heel wat van gelijke diameter. Eens deze geledigd bij een welbepaalde drukhoogte blijft er maar een geringe hoeveelheid water achter. In een kleigrond is de poriënverdeling uniformer zodat bij afnemende drukhoogte er slechts een geleidelijke afname in vochtgehalte optreedt. Zoals we verder zullen zien wordt in de kleigronden meer dan de helft van het water zo sterk vastgehouden dat het niet door de planten kan opgenomen worden. Stel tijdens een hevige regenbui of irrigatie wordt de bodem verzadigd met water terwijl er terzelfder tijd drainage optreedt. Op dat ogenblik bereikt de bodem zijn maximale waterophoudend vermogen. De drukhoogte is hoog en benadert deze van zuiver en vrij water t.t.z. een waarde gelijk aan nul. Na de regenbui of irrigatie en waarbij evaporatie verhinderd wordt zal drainage van water verder doorgaan in gevolge de hydraulische potentiaalgradiënt, hoofdzakelijk van gravitaire aard. Na twee tot drie dagen wordt deze drainage verwaarloosbaar en de bodem bereikt dan een vochttoestand welke gekenmerkt wordt als veldcapaciteit. Op dat ogenblik is het water uit de macroporiën weg gedraineerd en vervangen door lucht. Het water dat nu nog in de bodem aanwezig is wordt vastgehouden tegen de zwaartekracht in, in wat men de microporiën noemt. Deze poriën bergen het voor de planten nodige water. De heersende matrixpotentiaal bij veldcapaciteit kan variëren van bodem tot bodem maar schommelt meestal tussen -0,1 bar (zandgrond) tot -0,3 bar (leemgrond). Waterbeweging zal verder plaats hebben doch de snelheid waarmee deze optreedt in de microporiën is zeer langzaam. In gevolge optredende evapo(transpi)ratie kan de bodem verder uitdrogen en zal tegelijkertijd de drukhoogte van het overblijvende bodemwater afnemen. Deze drukhoogte kan met de tijd zo laag komen dat de plant blijvend gaat verwelken en dus afsterven. Het water is zo sterk door de bodem vastgehouden dat dit niet meer voor de plant beschikbaar is. De matrixpotentiaal onder deze omstandigheden vertoont voor de meeste gewassen een waarde van ongeveer -18 bar. Het vochtgehalte bij deze potentiaal wordt het verwelkingspunt genoemd. Het water bevindt zich voornamelijk als waterfilmen rond de individuele bodemdeeltjes. In sommige bodems blijkt nog heel wat water bij het verwelkingspunt aanwezig te zijn in de bodem, doch is het voor de planten niet meer beschikbaar. De hoeveelheid vocht aanwezig tussen de veldcapaciteit en het verwelkingspunt wordt vaak het beschikbaar vocht genoemd. Echter is het meestal zo dat dit water niet allemaal even gemakkelijk beschikbaar is voor de planten. In de meeste situaties zal een optimale groei van de gewassen slechts verzekerd zijn bij vochtgehalten tussen veldcapaciteit en dit bij een matrixpotentiaal van -1 bar.

2 DEFINITIES

- vochtgehalte: de hoeveelheid water per eenheid van massa (gravimetrisch vochtgehalte) of volume (volumetrisch vochtgehalte) van de bodem.
- bodempotentiaal: de potentiaal van het bodemwater wordt gedefinieerd als de energie die noodzakelijk is om het bodemwater uit de bodem te kunnen verdrijven. De totale potentiaal van het bodemwater t.o.v. deze op het referentieniveau wordt gegeven door de som van de deelpotentialen, namelijk door de som van de matrixpotentiaal, de zwaartekrachtepotentiaal, de osmotische potentiaal, de externe gasdrukpotentiaal en de hydrostatische drukpotentiaal. Voor de studie van de waterbeweging in een onverzadigde bodem zal de osmotische potentiaal nooit als compensatie voor een verschil in één van de andere deelpotentialen optreden gezien

het verschil in osmotische potentiaal door diffusie zal te niet gedaan worden. De externe gasdrukpotentiaal in het bodemprofiel mag gelijk genomen worden aan de heersende atmosferische druk en de hydrostatische drukpotentiaal treedt slechts op onder de grondwatertafel. Dit alles maakt dat voor het bepalen van de bodempotentiaal slechts rekening dient gehouden te worden met de matrix- en de zwaartekrachtpotentiaal. De som van beide deelpotentialen wordt de hydraulische potentiaal (of hydraulische hoogte) genoemd. Ze wordt uitgedrukt als de som van de drukhoogte (h) en de plaatshoogte (z) in meters waterhoogte (m).

- Zwaartekrachtpotentiaal: Ieder lichaam op aarde is onderhevig aan de zwaartekracht. De zwaartekrachtpotentiaal van een watermassa wordt bepaald door de verticale afstand tussen het referentiepunt (meestal het maaiveld) en het punt onder beschouwing en is dus onafhankelijk van de bodemeigenschappen. Ze wordt uitgedrukt als de plaatshoogte (z) in meters waterhoogte (m).
- matrixpotentiaal: Het gedrag van het water in de bodem wordt in sterke mate bepaald door de bindingskrachten welke optreden tussen het water en de vaste bodembestanddelen. Dit is van groot belang omdat hierdoor de bodem water kan vasthouden tegen de werking van de zwaartekracht in. Naast de directe adsorptie binding van het water aan de vaste oppervlakten en de osmotische binding van het water in de elektrische dubbellaag zijn het voornamelijk de capillaire bindingen die instaan voor het vasthouden van het water in de bodemporiën. De matrixpotentiaal wordt uitgedrukt als de drukhoogte (h) in meters waterhoogte (m).
- vochtkarakteristiek: De vochtkarakteristiek is een grafische voorstelling van de verhouding tussen het vochtgehalte en de bodempotentiaal.
- pF-curve: De pF-curve is een grafische voorstelling van de verhouding tussen het vochtgehalte en de logaritmische functie van de bodempotentiaal.
- maximaal waterophoudend vermogen: De volledige verzadiging van de bodem, het punt waarbij drainage optreedt.
- veldcapaciteit: dit is de vochttoestand van de bodem waarbij al het water uit de macroporiën weg gedraineerd en vervangen is door lucht onder invloed van de zwaartekrachtpotentiaal. Het water dat nog in de bodem aanwezig is wordt vastgehouden in wat men de microporiën noemt onder invloed van de matrixpotentiaal. Deze poriën bergen het voor de planten nodige water. De heersende matrixpotentiaal bij veldcapaciteit kan variëren van bodem tot bodem maar schommelt meestal tussen -0,1 bar (zandgrond) tot -0,3 bar (leemgrond).
- verwelkingspunt: Het water dat bij deze matrixpotentiaal nog aanwezig is in de bodem wordt zo sterk vastgehouden dat dit niet meer voor de plant beschikbaar is. Het water bevindt zich voornamelijk als waterfilmen rond de individuele bodemdeeltjes. De matrixpotentiaal onder deze omstandigheden vertoont voor de meeste gewassen een waarde van ongeveer -18 bar.
- beschikbaar vocht: De hoeveelheid vocht aanwezig tussen de veldcapaciteit en het verwelkingspunt.

3 PRINCIPE

Het bepalen van de vochtkarakteristiek (pF-curve) is noodzakelijk bij de studie naar de beschikbare hoeveelheid water in de grond voor planten en bomen. Afhankelijk van het gewenste meetbereik wordt gebruik gemaakt van onderdruk of overdruk. Voor de bepaling van de vochtkarakteristiek met behulp van onderdruk zijn ongestoorde monsters nodig. Deze worden gestoken in roestvrij stalen grondmonsterringen. Het volsteken van deze ringen gebeurt met monsterringhouders. In het laboratorium worden de monsters verzadigd en achtereenvolgens bij oplopende vochtspanningswaarden in evenwicht gebracht. De vochtspanningen worden verkregen door het aanleggen van een reeks onder- en overdrukken. Weging van het monster na iedere

evenwichtsinstelling geeft bij elke vochtspanning het bijbehorende vochtgehalte. In Figuur 1 worden enkele pF-curven voor verschillende bodems uitgezet.

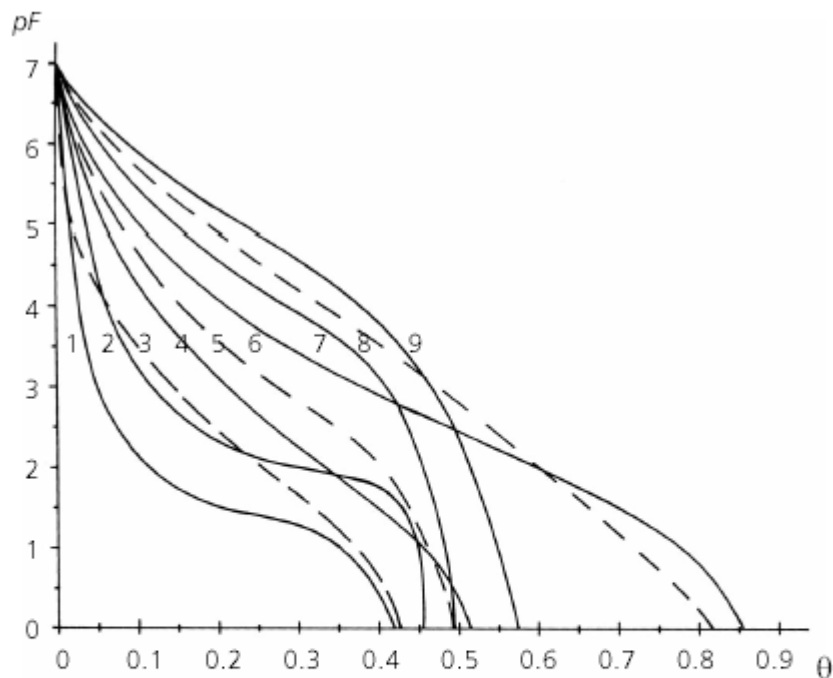


Figure 10. pF-curves of several Dutch soil types.

- | | |
|-------------------------------|----------------------------------|
| 1: dune sand | 6: young oligotrophous peat soil |
| 2: loamy sand | 7: marine clay |
| 3: calcareous fine sandy loam | 8: eutrophous peat soil |
| 4: calcareous loam | 9: river basin clay |
| 5: silt derived from loess | |

Figuur 1: pF-curves of several Dutch soil types.

4 MONSTERBEHANDELING

Voor de bepaling van de vocht karakteristiek van bodemonsters in het laboratorium wordt gebruik gemaakt van onverstoorde bodemonsters in roestvrij stalen monsterringen (pF-ringen) of monsterbussen. Bemonstering kan plaats vinden aan het bodemoppervlak, in boorgaten en in profielkuilen. Steek de ringmonster zorgvuldig. Zorg er voor dat het monster aan de snijvlakken niet dichtgesmeerd is. Verstoorde monsters kunnen niet gebruikt worden bij de metingen. Voor het verkrijgen van representatieve gegevens, is het noodzakelijk een voldoende aantal monsters te nemen. In homogene zandige afzettingen kan men volstaan met bemonstering in drievoud. In zware kleigronden daarentegen, waarin de bodemstructuur een grote rol speelt, kunnen door zwel- en krimpverschijnselen scheuren in de bodem ontstaan waardoor de plaatselijke variatie in de doorlatendheid groot kan zijn. Hierdoor dient in kleigronden de bemonstering in twintig- tot dertigvoud uitgevoerd te worden. Ook de vochttoestand tijdens de bemonstering is van grote betekenis. Bij een hoog vochtgehalte kan versmering van het kleimonster optreden, waardoor poriën en scheuren verstopt raken. In een droge toestand worden zware kleigronden hard en brokkelig.

5 APPARATUUR

Zie fabrikant.

6 REAGENTIA

Zie fabrikant.

7 PROCEDURE

Zie fabrikant.

8 BEREKENINGEN

In Tabel 1 wordt een voorbeeld weergegeven van de nodige berekeningen die men moet uitvoeren voor het opstellen van een pF-curve.

[illegible]

Tabel 1: Voorbeeld berekenen en opstellen van een pF-curve

9 REFERENTIES

- Klute, A. Methods of soil analysis, Part 1: Physical and mineralogical methods. SSSA Book Series:5. 1986
- “Gebruiksaanwijzing P1.80 “pF-bepaling meters zandbakmethode” Eijkelkamp, 1997
- Prof. Dr. Ir. G. Hofman, Agrarische bodemkunde, Universiteit Gent, Faculteit van de Landbouwkundige en Toegepaste Biologische Wetenschappen, Vakgroep Bodembeheer en –hygiëne.

Ionenbalans

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Opstelling van de ionenbalans	3
3.1	<i>Algemeen</i>	3
3.2	<i>Procedures</i>	4
3.3	<i>Foutenanalyse van de ionenbalans</i>	4
3.3.1	De eerste fout	5
3.3.2	De tweede fout	5
4	Referenties	5

1 TOEPASSINGSGEBIED

De norm is van toepassing op alle soorten water, waarin van de meest voorkomende ionen de concentratie gekend zijn.

2 PRINCIPE

De ionenbalans is een eenvoudige, maar zeer doeltreffende controle om de kwaliteit van de analyseresultaten te bepalen. In water moet de som van de positieve ladingen gelijk zijn aan de som van de negatieve ladingen. Daarom moet de som van de kationenconcentraties altijd gelijk zijn aan die van de anionenconcentraties, de anionen zijn dus in evenwicht met de kationen.

De ionenbalans is de algebraïsche som van de ladingen van de kationen en de anionen.

Als de concentratie van alle ionen bekend zijn, moet

$$\sum c_i \cdot z_i = 0$$

formule 1

waarin

c_i is de concentratie van het ion i

z_i is het ladingsgetal van het ion i

Een te grote afwijking van de nulwaarde wijst op een fout in één of meer van de analyses en/of op de aanwezigheid van één of meer ionen die niet in de berekening werden opgenomen.

3 OPSTELLING VAN DE IONENBALANS

3.1 ALGEMEEN

Bereken de ionenbalans uit de concentraties en de ladingsgetallen van de meest voorkomende ionen. Voor de meeste watersoorten is de opgave van de concentratie in mmol/l aan te bevelen. De ionen van calcium, magnesium, natrium, kalium, waterstofcarbonaat, chloride, sulfaat en nitraat leveren bijna altijd de belangrijkste bijdragen voor de balans. Kleine bijdragen kunnen afkomstig zijn van de ionen ammonium, ijzer(II), mangaan, carbonaat, fluoride, nitriet,.... Stoffen die in ongeladen toestand voorkomen zoals koolstofdioxide, kiezelzuur (voornamelijk H_4SiO_4) en ijzer(III)hydroxide leveren geen bijdrage. De bijdrage van de ionen van zwakke zuren en basen zoals fosforzuur en aluminiumion is afhankelijk van de pH en is te berekenen als de pH en de protolyseconstanten gekend zijn. Vorming van complexen of ionenparen van geanalyseerd bestanddelen heeft, mits geen hydronium- en hydroxide-ionen daarin voorkomen, geen invloed op de ionenbalans daar de vermindering van het aantal positieve ladingen gelijk is aan de vermindering van het aantal negatieve ladingen. Wel moeten de totale concentraties van de componenten die het complex of ionenpaar vormen in de balans worden opgenomen. De aanwezigheid van organische verbindingen zoals humusstoffen en ander polyelektrolyten maken een nauwkeurige meting onmogelijk, daar de evenwichtsconstanten niet bekend zijn.

3.2 PROCEDURES

- 3.2.1 Ammonium
CMA/2/I/B.4.1 en CMA/2/I/B.4.2
- 3.2.2 Calcium
CMA/2/I/B.1
- 3.2.3 Chloride
CMA/2/I/C.3
- 3.2.4 Fluoride
CMA/2/I/C.1.1 en CMA/2/I/C.1.2
- 3.2.5 IJzer(II)
CMA/7/A
- 3.2.6 Kalium
CMA/2/I/B.1
- 3.2.7 Magnesium
CMA/2/I/B.1
- 3.2.8 Mangaan
CMA/7/A
- 3.2.9 Natrium
CMA/2/I/B.1
- 3.2.10 Nitraat
CMA/2/I/C.3 en CMA/2/I/C.6
- 3.2.11 Nitriet
CMA/2/I/C.3 en CMA/2/I/C.6
- 3.2.12 Sulfaat
CMA/2/I/C.3
- 3.2.13 Waterstofcarbonaat/carbonaat

- De gehalten aan koolstofdioxide/waterstofcarbonaat/carbonaat kunnen berekend worden uit het DIC gehalte, de geleidbaarheid en de pH.
- De gehalten aan koolstofdioxide/waterstofcarbonaat/carbonaat kunnen berekend worden uit de alkaliniteit, de geleidbaarheid en de pH.

3.3 FOUTENANALYSE VAN DE IONENBALANS

Als een laboratorium grote aantallen analyses met dezelfde methoden aan eenzelfde watersoort heeft verricht komen twee soorten fouten tot uiting, namelijk systematische en toevallige fouten.

Opmerking:

Worden vele soorten water herhaaldelijk geanalyseerd met dezelfde methoden, dan kunnen de navolgende beschouwingen globaal ook worden toegepast op een groep van verwante watersoorten. Worden de analysemethoden gewijzigd, dan moet een en ander voor de nieuwe situatie opnieuw worden beschouwd.

Beschouw hiertoe eerst alle uitkomsten van ionenbalansen X_i , verkregen uit de individuele berekeningen van $\sum c_i \cdot Z_i = X_i$ en bereken het gemiddelde $\bar{x}$, de standaardafwijking s en de grenzen van het betrouwbaarheidsinterval $(\bar{x} - ts)/\sqrt{n}$ en $(\bar{x} + ts)/\sqrt{n}$, waarin n het aantal uitkomsten X_i is en t de factor van Student bij de gekozen betrouwbaarheid en $n-1$ vrijheidsgraden (zie hiervoor verder NEN 3114 en eventueel NEN 1047).

Opmerking:

meestal wordt voor een betrouwbaarheid van 95 % gekozen.

Opmerking:

de standaardafwijking s geeft een schatting van de wortel uit de som der kwadraten van de standaardafwijkingen der afzonderlijke analyses.

3.3.1 DE EERSTE FOUT

De eerste soort fout treedt op als de verwachtingswaarde van het gemiddelde, namelijk nul, niet binnen het betrouwbaarheidsinterval ligt. Men zegt dan dat het gemiddelde significant van nul verschilt. De systematische fout kan worden veroorzaakt door:

- het ontbreken van de analyses van één of meer ionen
- systematische fouten in de analyses van één of meer ionen
- een onbekende bijdrage van humuszuren of andere polyelektrolyten

Opmerking:

Als het gemiddelde niet significant van nul verschilt, geeft dit geen garantie dat de bovengenoemde oorzaken niet aanwezig zijn, daar interne compensatie van de systematische fouten kan zijn opgetreden.

3.3.2 DE TWEDE FOUT

De tweede soort fout kan worden gevonden in waarden van afzonderlijke ionenbalansen, die buiten het berekende betrouwbaarheidsinterval liggen, de zogenaamde uitschieters. Deze wijzen op een toevallige fout in de analyses of een toevallige afwijking van het monster.

Opmerking:

Het niet voorkomen van uitschieters geeft eveneens geen garantie, dat er geen toevallige afwijkingen zijn opgetreden.

4 REFERENTIES

- NEN 6530:1986 Water – de ionenbalans.

Redoxpotentialiaal (veldmeting)

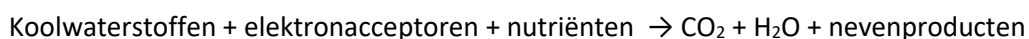
INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Theorie	5
3	Apparatuur	6
4	Reagentia en oplossingen	6
4.1	<i>Referentie oplossingen voor redoxpotentiaalmeting</i>	6
4.2	<i>Reinigingsmateriaal voor de elektroden</i>	7
5	Bemonstering	7
6	Meting	7
6.1	<i>Controle van de gebruikte elektroden</i>	7
6.2	<i>Veldmeting</i>	8
7	Rapportering	9
8	Referenties	9
BIJLAGE A		10
A.1	Bereiding van verschillende referentie oplossingen	10
A.1.1	Light's oplossing (ferro – ferri referentie oplossing)(ASTM en SM)	10
A.1.2	ZoBells oplossing (DIN)	10
A.1.3	Quinhydrone oplossingen (ASTM en ISO)	10
A.1.4	Triiodide/iodide oplossing (ASTM)	11
A.1.5	Omrekening van de meetwaarde naar de standaard waterstof elektrode waarde	11

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

In deze nieuwe CMA procedure wordt ingegaan op de bepaling van de redoxpotentiaal (E_h) voor het opvolgen van processen die een rol kunnen spelen bij natuurlijke attenuatie van petroleumkoolwaterstoffen.

Bij de biodegradatie van verontreinigingen door middel van biologische gekatalyseerde oxidatie wordt de vervuiling door de micro-organismen gebruikt als brandstof om energie te winnen voor de metabolische processen en celopbouw. Hierbij worden elektronen overgedragen van energierijke elektrondonoren (bvb koolwaterstoffen) die worden geoxideerd naar elektronacceptoren die worden gereduceerd. De afbraak van koolwaterstoffen door micro-organismen kan worden voorgesteld als de volgende chemische reactie:



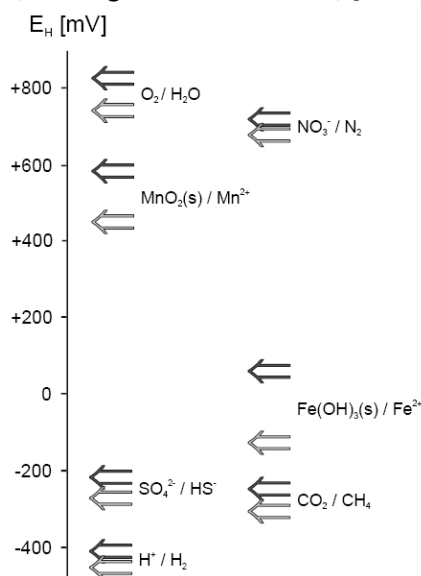
In de ondergrond komen verschillende stoffen voor die dienst kunnen doen als elektronacceptor. Deze kan zowel een organische als een anorganische stof zijn. Vele bacteriën gebruiken moleculaire zuurstof (O_2) als terminale elektronacceptor (aërobe respiratie). In afwezigheid van zuurstof kunnen bepaalde verontreinigingen nog wel worden afgebroken door facultatief anaërobe bacteriën (kunnen zuurstof én alternatieve elektronacceptoren gebruiken) en obligaat anaërobe bacteriën (groeien enkel in afwezigheid van zuurstof). Hierbij worden er minder geoxideerde, anorganische elektronacceptoren gebruikt (anorganische respiratie), waaronder nitraat (NO_3^-), ijzer (Fe(III)), mangaan (Mn(IV)), sulfaat (SO_4^{2-}) en kooldioxide (CO_2). Ook organische stoffen kunnen dienst doen als elektronacceptor (fermentatie). Bij "halorespiratie" worden VOCl 's gebruikt door bacteriën als electronacceptor, waarbij de VOCl 's worden gereduceerd (gedechloreerd), bvb tetrachlooretheen naar trichlooretheen. De electronendonor is in dat geval waterstofgas, en er ontstaan Cl^- en H^+ als nevenproducten.

De oxidatie van verontreinigingen verloopt het snelst in aanwezigheid van zuurstof omdat de bacteriën de meeste energie winnen uit de reductie van zuurstof. Zuurstof is daarom de elektronacceptor die het eerst zal worden opgebruikt. Aërobe bacteriën kunnen enkel zuurstof gebruiken als elektronacceptor. Bij anaërobe respiratie verloopt het afbraakproces trager omdat er minder energie vrijkomt bij de oxidatie van de elektrondonor. De reductie van deze elektronacceptoren vereist redoxpotentialen die meer negatief worden gaande van nitraat over Mn(IV) , Fe(III) , sulfaat tot kooldioxide. Nitraatreductie komt enkel voor bij zuurstofgehalten kleiner dan 0,5 mg/l. Sulfaat en kooldioxide worden laatst opgebruikt omdat ze de minste energie opleveren voor substraatoxidatie. Tabel 1 geeft een overzicht van de halfreacties en de vereiste redox-omstandigheden bij reductie van de voornaamste elektronacceptoren. Hierbij wordt opgemerkt dat dit een theoretische opsomming is van voor bodems relevante redoxsystemen; in werkelijkheid is er steeds sprake van interacties tussen vele redox-gevoelige species waarvoor enkel op basis van redox-metingen geen volledige karakterisatie mogelijk is.

Tabel 1 : Elektronacceptoren (Code van goede praktijk – OVAM)

Elektronacceptor	Beschikbaar in bodem	Redox-koppel	Redox potentiaal (mV)
Zuurstof	Mogelijk	O_2 / H_2O	+ 820
Ijzer (III) - opgelost	Mogelijk	Fe^{3+} / Fe^{2+}	+ 770
Nitraat	Mogelijk	NO_3^- / NO_2^-	+ 430
Mangaan (IV) – vast	Mogelijk	MnO_2 / Mn^{2+}	+ 380
Nitriet	(Mogelijk)	NO_2^- / NO	+ 350
Fumaraat	(Mogelijk)	Fumaraat/succinaat	+ 33
Ijzer (III) – vast	(Mogelijk)	Fe^{3+} / Fe^{2+}	+ 0
Sulfiet	(Mogelijk)	HSO_3^- / HS^-	- 110
Sulfaat	Mogelijk	SO_4^{2-} / HS^-	- 230
Kooldioxide	Mogelijk	CO_2 / CH_4	- 240

Het is van essentieel belang te erkennen dat de redoxpotentiaal gebaseerd is op de concepten van thermodynamische evenwichten en dat ze slechts adequaat kunnen worden gemeten bij evenwicht. De redoxpotentiaal in natuurlijk water (stabiliteitsgebied) wordt beperkt door de reductie van H_2O tot $H_2(g)$ enerzijds en door de oxidatie van H_2O tot $O_2(g)$ anderzijds. Bij een pH van 7 tot 8, strekt het potentiële bereik van de redoxpotentiaal zich ongeveer van -400 mV tot +800 mV. De redoxpotentiaal van een aantal redoxreacties in natuurlijk water bij een pH van 7 (zwarte pijlen) en pH 8 (lichte pijlen) zijn weergegeven in Figuur 1 (de redoxpotentiaal is berekend voor activiteiten $[Red] = 1$ en $[Ox] = 1$; in het geval van Mn en Fe, $[Mn^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6} M$ en $[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-6} M$).



Figuur 1: Redoxpotentiaal van een aantal redoxreacties in natuurlijk water (pH = 7 (zwarte pijlen) en pH = 8 (lichte pijlen)).

Een meting van de redoxpotentiaal kan dus gebruikt worden als indicator van het voorkomen van de oxidatie van koolwaterstoffen en mogelijk ook van de overheersende redoxprocessen. Er zijn een aantal belangrijke beperkingen bij het gebruik van E_h-metingen (Christensen et al.):

- Ten eerste wordt de redoxpotentiaal bepaald door de simultane activiteit van vele redoxkoppels. Slechts een aantal daarvan kunnen worden gemeten aan de indicatorelektrode, waaronder de Fe(III)/Fe(II) en Mn(IV) en Mn(II) koppels. De redoxkoppels sulfaat/sulfide en kooldioxide/methaan kunnen niet goed worden gemeten met een platinelektrode.
- De stabiliteit van het signaal is een tweede belangrijk probleem. Wanneer de elektrodecombinatie in grondwater wordt gebracht zal het waargenomen voltage vaak een

drift vertonen die kan veroorzaakt zijn door polarisatie of vergiftiging van de indicatorelektrode.

- Een derde probleem is het gebrek aan thermodynamisch evenwicht in de meeste grondwaterstalen.

De resultaten van redoxmetingen dienen dus met de nodige omzichtigheid te worden beschouwd. Ze zijn vooral nuttig als een algemene indicator, bijvoorbeeld voor het lokaliseren van een pluim van petroleumkoolwaterstoffen (indien de achtergrondconcentratie van organische koolstof gering is).

De combinatie van redoxmetingen met analytische gegevens over gereduceerde en geoxideerde stoffen kan bijdragen tot een beter inzicht in de elektronacceptoren die worden gebruikt bij biodegradatie van verontreinigingen.

Een redoxmeting wordt uitgevoerd met een combinatie elektrode (galvanische cel) die bestaat uit een referentie-elektrode (bvb kalomel) en een indicatorelektrode (bvb platina). Vermits een redoxelektrode niet kan worden gekalibreerd over een redoxpotentiaalgebied dient de goede werking ervan te worden gecontroleerd met standaardoplossingen. Er kunnen meetproblemen ontstaan door sorptie aan en vergiftiging van de elektroden, waaronder drift, geringe respons en afwijkende meetresultaten. Dit kan ondermeer veroorzaakt worden door sulfiden, bromiden en organische stoffen, vooral bij langdurig gebruik van de elektroden.

Deze procedure heeft als doel een methodiek en richtlijn weer te geven die toepasbaar is voor redoxmetingen ten velde (zie ook CMA/I/A.2 monsterneming grondwater) en is gebaseerd op volgende normen ASTM D 1498-00, Standard Methods 2580 en DIN 38404 C6.

2 THEORIE

De oxidatie-reductiepotentiaal (ORP) is de elektromotorische kracht die ontwikkeld wordt tussen een edelmetaal elektrode en een standaard referentie-elektrode. Deze oxidatie-reductiepotentiaal is gerelateerd aan de samenstelling van de oplossing door:

$$E_m = E^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{A_{ox}}{A_{red}}$$

waarbij :

E_m = ORP

E^0 = constante die afhankelijk is van de keuze van de referentie-elektrode

F = constante van Faraday

R = gasconstante

T = absolute temperatuur, ° C + 273,15

n = aantal elektronen betrokken bij procesreactie

A_{ox} en A_{red} = activiteiten van de reactanten in het proces.

De ORP elektroden zijn doorgaans niet onderhevig aan interferentie van kleur, troebelheid, colloïdale en zwevende materie. De ORP van een waterige oplossing is wel gevoelig voor verandering in de temperatuur van de oplossing, maar temperatuur correctie wordt zelden uitgevoerd vanwege zijn minimaal effect en de complexe (onbekende) reacties. Daarnaast is de ORP van een waterige oplossing bijna altijd gevoelig voor pH-schommelingen. Reproduceerbare oxidatie-reductie potentialen kunnen niet worden bekomen voor chemische systemen die niet reversieel zijn. De meeste natuurlijke en grondwaters bevatten geen reversiebele chemische systemen, of kunnen systemen omvatten die verschuiven door de aanwezigheid van lucht. De ORP

resultaterend uit interacties tussen verschillende chemische systemen aanwezig in een oplossing kan meestal niet worden toegewezen aan een enkele chemische stof.

De ORP meetwaarde (in mV) moet steeds uitgedrukt worden als de redoxpotentiaalwaarde tov de standaard waterstof elektrode met de vermelding van de meettemperatuur. De meetwaarde voor de redoxpotentiaal kan zowel positief als negatief zijn.

3 APPARATUUR

- 3.1 Draagbaar meettoestel voor het meten van potentialen. Meettoestellen kunnen onderhevig zijn aan elektronische interferenties. Omdat redox als een mV-sigitaal wordt gemeten kunnen deze elektronische interferenties een invloed hebben op het resultaat. Daarom is het van belang om het meettoestel en zeker de aansluitingen van de elektrodes droog en zuiver te houden, vocht en zoutophopingen op de aansluitpunten kunnen fouten genereren. Ook wanneer een zuurstofmeting gelijktijdig wordt uitgevoerd met een pH- en redoxmeting, en de elektrode op hetzelfde meettoestel is aangesloten, kan dit aanleiding geven tot elektronische interferenties. Gelijktijdige metingen van pH/redox en zuurstof kunnen als de zuurstofelektrode aan een ander meettoestel is aangesloten dan de pH- of redox-elektrode.
- 3.2 Elektrodes, commercieel meestal verkrijgbaar als combinatie elektrodes bestaande uit :
- Referentie-elektrode, bv.
 - Ag/AgCl elektrode met vulling 1 M KCl, 3 M KCl of verzadigde KCl oplossing
 - Verzadigde kalomel elektrode (niet aan te bevelen wegens schadelijk voor het milieu)
 - Meetelektrode, bv.
 - Platina elektrode (meest gebruikt)
 - Goud elektrode (betere resultaten voor metingen van sterk oxiderende milieus)
- 3.3 Elektrolytoplossing om de elektroden in te stockeren en eventueel de vulvloeistof bij te vullen.
- 3.4 Materiaal om de elektroden te reinigen.
- 3.5 Thermometer (nauwkeurigheid: 0.1 °C).
- 3.6 Doorstroomcel waarin de elektroden gemonteerd worden om het opgepompte grondwater te kunnen meten (luchtdicht! Zie ook CMA/I/A.2 monsterneming grondwater).

4 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

4.1 REFERENTIE OPLOSSINGEN VOOR REDOXPOTENTIALMETING

Mogelijke oplossingen zijn:

- Light's oplossing: op basis van $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redoxkoppel. Deze oplossing is sterk zuur en onderhevig aan oxidatie. Enkele maanden houdbaar.
- ZoBells controle oplossing: op basis van equimolaire hoeveelheden $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Deze oplossing is toxisch en ook onderhevig aan oxidatie. Houdbaarheid: 1 maand.
- Quinhydrone oplossing: quinhydrone wordt aan 2 buffers toegevoegd (buffer pH = 4 en buffer pH = 7). Quinhydrone is héél toxisch en de oplossing is ook heel onstabiel (slechts 8 uren bruikbaar).

- Triiodide/iodide oplossing: deze oplossing is heel stabiel (minstens 1 jaar) en niet toxisch. Deze oplossingen zijn zelf te bereiden (zie Annex A) of commercieel verkrijgbaar.

4.2 REINIGINGSMATERIAAL VOOR DE ELEKTRODEN

- 4.2.1 Polijstmateriaal: glasvezelborstel, alumina (Al_2O_3), tandpasta
- 4.2.2 Zeepoplossing
- 4.2.3 Aceton om organisch materiaal te verwijderen
- 4.2.4 HCl- (10/1) of HNO_3 -oplossing 1/1
- 4.2.5 Aqua regia oplossing: HNO_3/HCl 1/3. Deze oplossing 2x verdunnen
- 4.2.6 Bleekoplossing hypochloriet 10 – 15 % (javel): enkele minuten onderdompelen
- 4.2.7 KCl-oplossing 3 M om de elektrode in te bewaren (vermindert luchtoxidatie)
- 4.2.8 Ultra puur water of vergelijkbaar

5 BEMONSTERING

Zie CMA/1/A.2. Het is absoluut noodzakelijk dat de bemonstering en meting (in een doorstroomcel) luchtdicht gebeurt. Er mogen tijdens het bemonsteren geen luchtballen ontstaan en pas, indien nodig, het debiet van de bemonsteringspomp aan.

6 METING

De meetwaarden worden altijd gerapporteerd ten opzichte van de standaard waterstof elektrode met de vermelding van de meettemperatuur ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). De controlemeting van de referentie oplossing wordt best uitgevoerd bij dezelfde temperatuur als de veldmeting van het grondwater.

$$E_h = E_m + E_{\text{ref}}$$

waarbij:

E_h = bekomen redoxpotentiaal verwijzend naar de standaard waterstof elektrode

E_m = meetwaarde na stabilisatie, bekomen met het gebruikte elektrodenpaar

E_{ref} = redoxpotentiaal van het gebruikte elektrodenpaar tov de standaard waterstof elektrode overeenstemmend met de temperatuur van de meting (zie Annex A: tabel 5)

Opmerking :

in sommige procedures wordt eveneens als volgt gecorrigeerd voor de afwijking van de referentiestandaard : $E_h = E_m + E_{\text{ref std}} - E_{\text{ref gemeten}}$, waarbij $E_{\text{ref gemeten}}$ maximaal 10 mV mag afwijken van de tabelwaarde ($=E_{\text{ref std}}$)

6.1 CONTROLE VAN DE GEBRUIKTE ELEKTRODEN

Een platina elektrode zal in contact met lucht worden geoxideerd en daardoor zal de potentiaalmeting afwijken. Deze oxidelaag wordt niet verwijderd door het spoelen met water. Daarom moet voor elk gebruik de juiste werking van de elektroden gecontroleerd worden door controle met één of meerdere referentie oplossingen (zie § 4.1).

Trage respons, dit wil zeggen stabilisatieduur > 30 minuten, van de elektroden kan ook veroorzaakt worden door verontreiniging of door het feit dat het membraan van de referentie-elektrode verstopt is. De volgorde van reinigen met de verschillende reinigingsmaterialen (zie § 4.2) is:

- Polijsten van de meetelektrode door zacht wrijven
 - Afwassen met een zeepoplossing
 - Afwassen met een solvent
 - Onderdompeling in verdunde anorganische zuren. Eventueel in een warme (70 °C) aqua regia oplossing. Dit laatste mag zeker niet te lang duren omdat deze zuren de platina oplossen. Na deze behandeling de elektrode voldoende lang in een elektrolietoplossing bewaren om het evenwicht met het elektroliet in de elektrode te herstellen, zuurwassingen gebeuren best niet vlak voor een meting, idem met bleekoplossingen.
 - Onderdompeling in verdunde bleekoplossing
- Voer eventueel de instructies van de fabrikant uit.

Na elke actie grondig spoelen met ultra puur water en terug controleren op de goede werking. De bekomen meetwaarde mag maximaal 10 mV (Standard Methods) tot 30 mV (ASTM) afwijken ten opzichte van de redox standaardwaarde bij de overeenstemmende meettemperatuur (zie Annex A: tabellen 1 tem 4). Als de meetwaarde meer dan 10 - 30 mV afwijkt, kan best de controle oplossing worden vervangen en de meting opnieuw worden uitgevoerd.

Opgelet: alle voorbehandelingen (reinigingen) van de elektroden heeft een invloed op de potentiaalmeting. De evenwichtsinstelling kan verder ook worden vertraagd door geheugeneffecten. Wanneer men bijvoorbeeld eerst in een oxiderend medium heeft gemeten en daaropvolgend in een reducerend medium, dan zal de evenwichtsinstelling slechts langzaam optreden. Omgekeerd is dit eveneens van toepassing. Om een snellere evenwichtsinstellingen te bekomen kan men in functie van het te verwachten resultaat (oxiderend of reducerend milieu) de meetelektrode pré-conditioneren in een overeenstemmende oplossing.

Mogelijkheid tot pré-conditioneren:

- Voor meting in een oxiderend medium: spoel met een 25 % ammoniakoplossing; of spoel de elektrode enkele minuten in een vers bereide 10-15 % hypochlorietoplossing (javel) op pH ± 7 gebracht met HCl 1 M.
- Voor meting in een reducerend medium: spoel met een Fe(II)sulfaat of Fe(III)citraat oplossing; of enkele minuten onderdompelen in Fe(II)sulfaat oplossing 0.1 M.

Vervolgens goed spoelen met water. Voer hierna een controlemeting uit met een referentie oplossing en dadelijk hierop volgend de meting van het medium.

6.2 VELDMETING

Bewaar de elektroden volgens de voorschriften van de fabrikant. Tussen de metingen in worden de elektroden best in een elektrolietoplossing (conform vulling elektrode, bv. 3 M KCl) geplaatst. Bewaring van de elektrodes in water zorgt voor een diffusief transport van het elektroliet uit de elektrode waardoor de elektrode slechter zal gaan functioneren, bewaring in elektroliet zal zorgen dat het elektroliet in de elektrode op peil blijft. Het is dat ook belangrijk dat de goede elektroliet concentratie wordt gebruikt. Na de nodige controles (zie § 6.1) worden de elektroden in een doorstroommeetcel geplaatst. De meting wordt uitgevoerd bij constant oppompen van het grondwater.

Men mag de meting als stabiel beschouwen :

- wanneer het verschil in redoxpotentiaal (bij constante temperatuur) < 1 mV / minuut bedraagt (meestal bereikt tussen 5 en 30 minuten), deze eis is in de praktijk enkel haalbaar op de referentieoplossingen.
- wanneer opeenvolgende metingen < 10 mV/10 min afwijken.

Samen met de redoxpotentiaalmeting wordt ook de overeenstemmende temperatuur ± 0.1 °C gemeten. Metingen > 30 min worden als onstabiel beschouwd.

7 RAPPORTERING

Men rapporteert E_h en gebruikt hiervoor de geschikte potentiaaltabel om E_{ref} op te zoeken (tussenliggende waarden in functie van de temperatuur worden door interpolatie berekend). Bij voorkeur wordt ook de temperatuur en de pH-waarde gerapporteerd

8 REFERENTIES

- ASTM D 1498-00: Standard Practice for Oxidation-Reduction Potential of Water
- Standard Methods 2580: Oxidation-Reduction Potential (ORP)
- DIN 38404 C6: Bestimmung der Redox-Spannung (1984)
- Code van goede praktijk - Natuurlijke attenuatie, Openbare Afvalstoffenmaatschappij voor het Vlaamse Gewest, OVAM, Januari 2003, <http://www.ovam.be>
- Thomas H. Christensen, Poul L. Bjerga, Steven A. Banwartb, Rasmus Jakobsenc, Gorm Herona and Hans-Jørgen Albrechtsen, Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes, Journal of Contaminant Hydrology, Volume 45, Issues 3-4, October 2000, Pages 165-241.

BIJLAGE A

A.1 Bereiding van verschillende referentie oplossingen

A.1.1 Light's oplossing (ferro – ferri referentie oplossing)(ASTM en SM)

Los 39,21 g ferro-ammoniumsulfaat ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 48,22 g ferri-ammoniumsulfaat ($\text{FeNH}_4\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) en 56,2 mL zwavelzuur (H_2SO_4 , sp gr 1,84) op in water en leng aan tot 1 L. Het is noodzakelijk om Reagent Grade producten te gebruiken. De oplossing kan in een glazen of plastieken recipiënt bewaard worden. Deze oplossing is enkele maanden houdbaar.

Tabel 1: Potentiaal van de platina-elektrode en verschillende referentie-elektroden bij 25 °C voor de bovenstaande referentie oplossing

Referentie-elektrode	Potentiaal tov platina in mV
Hg/Hg ₂ Cl ₂ verzadigd met KCl	+ 430
Ag/AgCl met 1 M KCl	+ 439
Ag/AgCl met 4 M KCl	+ 475
Ag/AgCl verzadigd met KCl	+ 476
Standaard waterstof elektrode	+ 675

A.1.2 ZoBells oplossing (DIN)

Los in 1 L water op:

- kaliumhexacyanoferraat (II), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	5,28 g
- kaliumhexacyanoferraat (III), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	4,11 g
- kaliumdiwaterstoffsfaat, KH_2PO_4	1,8 g
- dinatriumwaterstoffsfaat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3,9 g

Bewaar deze oplossing koel in een donkere fles. Houdbaarheid: 1 maand

Tabel 2: Redoxpotentialen van de platina-elektrode en Ag/AgCl referentie-elektrode bij verschillende temperaturen van bovenstaande oplossing

Temperatuur °C	KCl 1M	KCl 3M	KCl 3,5M	KCl verzadigd	Standaard waterstof elektrode	pH
	Gemeten redoxpotentialen in mV					
10	218	245	247	251	462	7,08
15	208	236	239	243	450	7,04
20	199	228	231	236	439	7,02
25	191	220	224	230	427	7,00
30	182	212	216	224	415	6,98
35	173	204	208	217	403	6,96
40	164	195	200	210	391	6,95
45	155	187	192	203	379	6,95
50	146	178	184	196	366	6,95

A.1.3 Quinhydrone oplossingen (ASTM en ISO)

Maak een mengsel van 1 L pH 4 bufferoplossing met 10 g quinhydrone en/of maak een mengsel van 1 L pH 7 bufferoplossing met 10 g quinhydrone. De quinhydrone moet in overmaat aanwezig

zijn met andere woorden, de kristallen mogen niet volledig in oplossing gaan. Deze referentie oplossing is slechts 8 uur stabiel.

Tabel 3: Nominaal ORP van referentie quinhedron oplossingen bij 20, 25 en 30 °C

Buffer oplossing	ORP in mV					
	pH 4			pH 7		
Temperatuur	20 °C	25 °C	30 °C	20 °C	25 °C	30 °C
Referentie-elektrode						
Ag/AgCl verzadigd met. KCl	268	263	258	92	86	79
Kalomel verzadigd met. KCl	223	218	213	47	41	34
Standaard waterstof elektrode	470	462	454	295	285	275

A.1.4 Triiodide/iodide oplossing (ASTM)

Los 664,04 g kaliumiodide (KI), 1,751 g gehersublimeerd jood (I_2), 12,616 g boorzuur (H_3BO_3) en 20 ml 1 M kaliumhydroxide (KOH) op in water en leng aant tot 1 L. Deze oplossing is minstens 1 jaar stabiel. De oplossing kan in een glazen of plastieken recipiënt bewaard worden.

Tabel 4: Nominale potentialen in mV van een platina elektrode voor bovenstaande oplossing bij 20, 25 en 30 °C

Referentie-elektrode	ORP in mV		
	20 °C	25 °C	30 °C
Ag/AgCl verzadigd met KCl	220	221	222
Hg/Hg ₂ Cl ₂ verzadigd met KCl	176	176	175
Standaard waterstof elektrode	424	420	415

A.1.5 Omrekening van de meetwaarde naar de standaard waterstof elektrode waarde

Voorbeeld:

De gemeten redoxpotentiaal is +500 mV met een platina elektrode als meetelektrode en Ag/AgCl elektrode gevuld met 3M KCl als referentie-elektrode. De temperatuur van het grondwater = 10 °C.

$$E_h = E_m + E_{ref}$$

$$E_m = +300 \text{ mV}$$

$$E_{ref} \text{ 10 °C (zie tabel 5)} = +217 \text{ mV}$$

$$E_h = (+300) + (+217) = +517 \text{ mV}$$

Er wordt dus voor ORP, $E_h = +520 \text{ mV}$ (afgerond tot 10 mV) gerapporteerd met duidelijk de vermelding dat deze waarde omgerekend is naar de standaard waterstof elektrode waarde (symbool = E_h) en de temperatuur waarbij de meting is uitgevoerd.

Men kan eveneens de omrekening uitvoeren voor de meetwaarden bekomen voor de referentie oplossingen, maar dit is niet noodzakelijk omdat de controle gebaseerd is op de afwijking van de meetwaarde ten opzichte van de tabelwaarde van de overeenkomstige referentie oplossing (afwijking maximaal 10 mV: zie § 6.1).

Tabel 5: Potentialen (in mV) van de meest gebruikte referentie-elektroden ten opzichte van de standaard waterstofelektrode bij verschillende temperaturen (ISO 11271: Soil quality – Determination of redox potential – Field method)

Temperatuur °C	Kalomel 0,1 mol KCl	Kalomel 1 mol KCl	Kalomel verzadigd KCl	Ag/AgCl 1 mol KCl	Ag/AgCl 3 mol KCl	Ag/AgCl verzadigd KCl
50	331	274	227	221	188	174
45	333	273	231	224	192	182
40	335	275	234	227	196	186
35	335	277	238	230	200	191
30	335	280	241	233	203	194
25	336	283	244	236	205	198
20	336	284	248	239	211	202
15	336	286	251	242	214	207
10	336	287	254	244	217	211
5	335	285	257	247	221	219
0	337	288	260	249	224	222

Methaan, ethaan en etheen in grondwater

INHOUD

1	Doel en toepassingsgebied	3
2	Principe	3
3	Monsterbewaring	3
4	Apparatuur en materiaal	3
5	Reagentia	4
6	Analyseprocedure	4
6.1	<i>Afvullen van de stalen</i>	4
6.2	<i>Instelling van de GC-FID</i>	4
6.3	<i>Kalibratie</i>	5
6.4	<i>Identificatie</i>	5
7	Berekeningen	5
8	Kwaliteitsparameters	6
8.1	<i>Responslineariteit</i>	6
8.2	<i>Minimum detecteerbare hoeveelheden (MDH)</i>	6
8.3	<i>Procedureblanco</i>	6
8.4	<i>Duplicaatanalyse</i>	6
9	Rapportering	6
10	Methodevalidatie en -karakteristieken	7
	BIJLAGE A Typisch GC/FID chromatogram van een kalibratieoplossing	8

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode beschrijft de kwantitatieve bepaling van methaan, ethaan en etheen in grondwater. De methode behelst een dampfasepreconcentrerings (headspace) en GC-FID analyse. Alternatief kan purge and trap preconcentrerings gevolgd door thermische desorptie aangewend worden. De aantoonbaarheidsgrenzen in grondwater bedragen typisch 0.2 µg/l per component.

2 PRINCIPE

Een headspace vial wordt voor de helft gevuld met het monster en afgesloten met een cap. De vial wordt gedurende een bepaalde tijd gethermostatiseerd (op kamertemperatuur) zodat er zich een evenwicht instelt tussen de vloeibare en de dampfase. De dampfase van het staal wordt bemonsterd en geïnjecteerd in de gaschromatograaf. De gasvormige componenten methaan, ethaan en etheen worden gescheiden op een RtU-bond kolom (of gelijkwaardig) en gedetecteerd mbv een vlamionisatiedetector (GC/FID). De identificatie is gebaseerd op de retentietijd. Voor de kwantitatieve bepaling van de pollutanten wordt gebruik gemaakt van de externe standaardmethode. De kwantificering gebeurt door vergelijking van de geïntegreerde piekoppervlakken van de gassen in de stalen en deze in de gebruikte standaarden.

Opmerking : de metingen dienen in een gethermostatiseerde ruimte uitgevoerd te worden.

3 MONSTERBEWARING

De waterstalen worden bemonsterd in glazen vials (bv. 40 ml) die vooraf gevuld werden met ascorbinezuur (2 g / 40 ml). Er wordt hierbij geen dampruimte overgelaten. Contact met polyethyleen, polypropyleen of andere plasticmaterialen moet ten stelligste vermeden worden. Deze waterstalen zijn 8 dagen houdbaar. De stalen worden omgekeerd (met septum naar beneden) bewaard bij een temperatuur van 4°C. De waterstalen worden niet vooraf gefiltreerd.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

- bovenweger met een afleesnauwkeurigheid van 0.01 g
- headspacevials (bv. 20 ml) met teflon ingelegde crimpcaps
- crimpcap-tang
- injectiespuiten van 10, 25, 100 en 500 µl voor het doperen van gecertificeerd gasmengsel.
- schudtoestel
- glazen pasteurpipetten (wegwerp).
- headspace-toestel : er bestaan verschillende uitvoeringen, bv. een afzonderlijke dampfasebemonsteringsautomaat of geïntegreerd in de GC-autosampler
- gaschromatograaf voorzien van een vlamionisatiedetector en data-systeem
- gaschromatografische kolom geschikt voor de scheiding van methaan, ethaan en etheen, bv. Restek Rt-U-Bond kolom 30 m x 0.53 mm:

5 REAGENTIA

- blanco water: mineraalwater (Spa Reine of gelijkwaardig)
- ascorbinezuur: p.a. (bv. Merck 1.00127)
- gecertificeerd gasmengsel van methaan, ethaan, etheen in stikstof met een concentratie van ongeveer 50000 ppm per component (bv. Air Products)

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 AUVULLEN VAN DE STALEN

Opmerking : het afvullen van de stalen dient in een solventvrije ruimte te gebeuren. De aanmaak van de kalibratie-werkstandaarden (ahv het gecertificeerd gasmengsel) dient buiten deze ruimte te gebeuren.

De headspacevial wordt voor de helft gevuld met het staal (bv. 10 ml waterstaal in een vial van 20 ml). De vial dient zo snel mogelijk afgesloten te worden met een cap om verliezen te minimaliseren. Laat de vials thermostatiseren gedurende +/-60 min. op kamertemperatuur, eventueel wordt zacht geschud. Vervolgens wordt het septum doorprikt en wordt een bepaald volume van de bovenstaande gasfase geïnjecteerd in de GC-FID. Kwantificering gebeurt ahv een standaard in water die vlak voor analyse aangemaakt wordt (zie ook 6.3).

6.2 INSTELLING VAN DE GC-FID

De typische GC-FID instellingen zijn hieronder weergegeven:

Headspace

temp oven	: off (kamertemperatuur)
syringe temperatuur	: 50°C
filling volume	: 0.7 ml
post injection syringe flush	: 60 sec
sample draw (ml)	: 0.7 ml
sample vial depth	: 35 mm

Gaschromatograaf

oven initial temp	: 40 °C
initial time	: 1.0 min.
rate	: 2 °C/min.
temp	: 50 °C
time	: 0 min.
rate	: 20°C/min
final temp	: 150°C
final time	: 0 min.
injector mode	: split
injector temp	: 250 °C
split flow	: 20 ml/min
split ratio	: 3
carrier gas	: Helium
column flow	: 6.5 ml/min (constant flow)

Vlamionisatiedetector:

temperatuur : 250°C

gasdebieten : 350 ml/min (lucht); 35 ml/min (waterstof); 30 ml/min (stikstof)

In bijlage A is een typisch chromatogram weergegeven.

6.3 KALIBRATIE

Kalibratie gebeurt aan de hand van een kalibratierechte. Aan het begin van de analysereeks worden minimaal 5 kalibratieoplossingen geanalyseerd met concentraties verspreid over het lineair gebied. Op de X-as en de Y-as worden respectievelijk de concentratie en de piekoppervlakte uitgezet. Vervolgens wordt dmv lineaire regressie de vergelijking van de kalibratierechte berekend. Om een welbepaald aantal stalen (max. 10) wordt een kalibratieoplossing gemeten om de geldigheid van de kalibratierechte te controleren; deze standaard mag maximaal 15% afwijken van de rechte.

Kalibratieoplossingen worden aangemaakt door in-vial dopering van blanco water met een gecertificeerd gasmengsel. Een headspacevial wordt voor de helft gevuld met blanco water en afgesloten met een cap. De vial wordt vervolgens gespoeld met stikstof om eventueel aanwezig methaan, ethaan en etheen (afkomstig uit de omgevingslucht) te elimineren. Om te spoelen worden twee holle naalden door het septum geprikt, langs de ene naald wordt stikstof toegevoerd en langs de andere wordt het gas afgevoerd. Na het spoelen met stikstof wordt de vial ondersteboven gehouden en door het septum wordt een welbepaalde hoeveelheid van een gecertificeerd gasmengsel toegevoegd.

De concentraties van methaan, ethaan en etheen in de kalibratieoplossingen worden berekend door middel van de ideale gaswet. Indien wordt uitgegaan van een gecertificeerd gasmengsel dat ongeveer 50000 ppm ethaan bevat, dan komen addities van 5 tot 250 µl gasmengsel aan een vial met 10 ml water overeen met eindconcentraties van 31 tot 1230 µg/l water.

6.4 IDENTIFICATIE

De componenten worden geïdentificeerd op basis van retentietijd. De retentietijd mag niet meer dan 5 seconden verschillen van de voor de verbinding waargenomen retentietijd in de kalibratiestandaard.

7 BEREKENINGEN

Op basis van de geïntegreerde piekoppervlakken van de componenten in het staalchromatogram wordt voor elke component de concentratie berekend aan de hand van de kalibratierechte. Indien de kalibratierechte voorgesteld wordt door $Y = aX + b$, met Y de piekoppervlakte en X de concentratie in µg/l, dan kan de concentratie in een staal berekend worden met volgende formule :

$$C = \frac{A - b}{a}$$

met

C = concentratie van de component in het staal (µg/l)

- A = piekoppervlakte van de component in het staalchromatogram
a = richtingscoëfficiënt van de kalibratierechte
b = asafsnede van de kalibratierechte

8 KWALITEITSPARAMETERS

8.1 RESPONSLINEARITEIT

De werkwijze voor de bepaling van lineariteit is beschreven in CMA Deel 6. Een controle van de lineariteit wordt uitgevoerd bij elke ernstige instrumentele ingreep.

8.2 MINIMUM DETECTEERBARE HOEVEELHEDEN (MDH)

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

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

met

RG_x = de "peak-to-peak" 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

Om een continue controle te hebben op de gevoeligheid van het systeem is het zinvol de MDH-waarden van methaan, ethaan en etheen op te volgen.

8.3 PROCEDUREBLANCO

Elke analysereeks is vergezeld van een procedureblanco. De gemeten concentratie van een component in de procedureblanco moet kleiner zijn dan de helft van de gevraagde rapporteergrens voor die component. Indien de component in elk staal van de meetreeks aanwezig is in concentraties hoger dan 5 keer de rapporteergrens, dan moet de gemeten concentratie in de procedureblanco kleiner zijn dan 10% van de laagste concentratie in de meetreeks.

8.4 DUPLICAATANALYSE

Op regelmatige basis wordt een monster opnieuw geanalyseerd. Voor elke aanwezige component mogen de gemeten concentraties niet meer dan 20% van elkaar afwijken.

9 RAPPORTERING

Vermeld in het analyseverslag het gehalte van methaan, ethaan en etheen in µg/l. Geef voor de niet gedetecteerde verbindingen de waargenomen bepalingsgrens door.

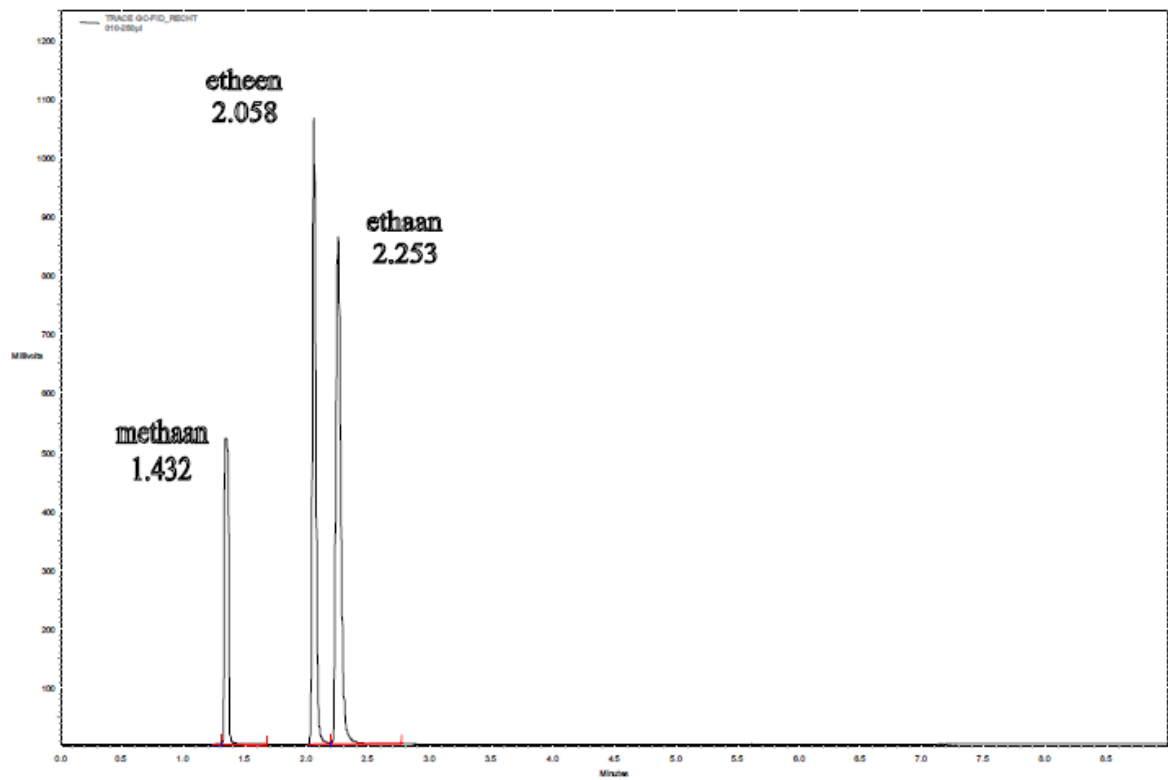
10 METHODEVALIDATIE EN -KARAKTERISTIEKEN

De herhaalbaarheid bedraagt voor een concentratieniveau van 50 µg/l gemiddeld 2%. In de regel wordt de herhaalbaarheid beter met afnemende vluchtigheid van de verbinding en met toenemende concentratie.

De afwijking van de gemeten waarde t.o.v. de werkelijke waarde bedraagt gemiddeld 4%.

De aantoonbaarheidsgrenzen voor grondwater bedragen typisch 0.2 µg/l.

BIJLAGE A TYPISCH GC/FID CHROMATOGRAM VAN EEN KALIBRATIEOPLOSSING



Analysemethoden ter ondersteuning van bodemsaneringswerken

INHOUD

1	DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED	3
2	ANALYSEMETHODEN	3
3	TOEPASSINGSGEBIED	5
3.1	<i>Actuele kationen-uitwisselingscapaciteit (CEC) en baseverzadigingsgraad</i>	5
3.2	<i>Acid Volatile Sulfide (AVS) / Simultaneously Extracted Metals (SEM)</i>	6
3.3	<i>Verzadigde hydraulische geleidbaarheid</i>	6
3.4	<i>Vocht karakteristiek (Pf-curve)</i>	7
3.5	<i>Alkaliniteit</i>	9
3.6	<i>Fe (II)</i>	9
3.7	<i>Mn (II)</i>	10
3.8	<i>Ionenbalans</i>	10
3.9	<i>Cr(VI)</i>	10
3.10	<i>Methaan, ethaan en etheen in grondwater</i>	11
4	REFERENTIES	11

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/7/A van maart 2009.

Door de OVAM werden een aantal richtlijnen (code van goede praktijk) ontwikkeld die, naast de beschikbare standaardprocedures dewelke een algemeen kader creëren, een praktische hulp dienen te zijn bij het opstellen van bodemsaneringsprojecten en de uitvoering/opvolging van bodemsaneringswerken.

Deze CMA procedure is een koepelprocedure in dewelke een overzicht wordt gegeven van parameters die in dit kader kunnen worden ingezet met referentie naar de bijhorende CMA en/of Internationale/Europese normering.

2 ANALYSEMETHODEN

In Tabel 1 en Tabel 2 is een overzicht gegeven van de parameters en de bijhorende referentiemeetmethoden.

Tabel 1: Analysemethoden

Parameter	CMA methode	Europese normering en Internationale normering
Actuele kationen-uitwisselingscapaciteit en baseverzadigingsgraad		ISO 11260:1994
Acid Volatile Sulfide (AVS) / Simultaneously Extracted Metals (SEM)	CMA/7/A.1	
Verzadigde hydraulische geleidbaarheid	CMA/7/A.2	
Vocht karakteristiek (Pf-curve)	CMA/7/A.3	
Alkaliniteit		ISO 9963-1
Fe(II)	CMA/2/I/B.1	
Mn(II)	CMA/2/I/B.1	
ionenbalans	CMA/7/A.4	
redoxpotentiaal	CMA/7/A.5	
Cr(VI)		NBN-EN 15192:2006 (bodem en afval)
Methaan, ethaan en etheen in grondwater	CMA/7/A.6	

Tabel 2: Analysemethoden voor de bepaling van anionen

Parameter	Europese normering en Internationale normering
Chloride	<ul style="list-style-type: none"> ISO 10304-1:2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (CMA/2/I/C.3)

Parameter	Europese normering en Internationale normering
	<ul style="list-style-type: none"> • ISO 9297: 1989 Water quality – Determination of chloride – Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method) • EN ISO 15682: 2000 Water quality – Determination of chloride by flow analysis (CFA and FIA) and photometric or potentiometric detection • NEN 6604:2007 Water - Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie
Nitraat	<ul style="list-style-type: none"> • ISO 10304-1:2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (CMA/2/I/C.3) • EN ISO 13395:1996 Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analyses (CFA en FIA) and spectrometric detection (CMA/2/I/C.6) • ISO 7890-3: 1988 Water quality – Determination of nitrate – Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid • NEN 6604:2007 Water - Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie
Nitriet	<ul style="list-style-type: none"> • ISO 10304-1:2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (CMA/2/I/C.3) • ISO 13395:1996 Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analyses (CFA en FIA) and spectrometric detection (CMA/2/I/C.6) • ISO 6777:1984 Water quality – Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method • NEN 6604:2007 Water - Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie
Fluoride (opgelost)	<ul style="list-style-type: none"> • ISO 10304-1: 2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (CMA/2/I/C.3) • ISO 10359-1:1992 Water quality – Determination of fluoride – Part 1: Electrochemical probe method for potable and light polluted water ^(a) • NEN 6589:2005 Water - Potentiometrische bepaling van het gehalte aan totaal anorganisch fluoride met doorstroomsystemen (FIA en CFA) • CMA/2/I/C.1.2 Fotometrische bepaling van fluoride in water mbv een doorstroomanalysesysteem (SFA)
Sulfaat	<ul style="list-style-type: none"> • ISO 10304-1: 2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (CMA/2/I/C.3) • ISO 22743:2006 Water quality - Determination of sulfates - Method by continuous flow analysis (CFA) • NEN 6604:2007 Water - Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie
Totaal Ortho-fosfaat ^(b)	<ul style="list-style-type: none"> • ISO 10304-1: 2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (CMA/2/I/C.3) • ISO 15681-1: 2003 Water quality – Determination of orthophosphate and

Parameter	Europese normering en Internationale normering
	total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) – Part 1: Method by flow injection analysis (FIA) • ISO 15681-2: 2003 Water quality – Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) – Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA) (CMA/2/I/C.5) • ISO 6878: 2004 Water quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method • NEN 6604:2007 Water - Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie

- (a) Voor de bepaling van fluoride met ion-selectieve elektrode volgens ISO 10359-1 wordt het gebruik van de buffer zoals beschreven in DIN 38405-D4 aanbevolen. De validatiegegevens opgenomen in ISO 10359-1 zijn eveneens bepaald op basis van deze buffer.
- (b) Het al dan niet te velde filtreren van het monster resulteert in het onderscheid tussen opgelost en totaal orthofosfaat. Er wordt aanbevolen om de parameter totaal orthofosfaat te bepalen.

3 TOEPASSINGSGBIED

3.1 ACTUELE KATIONEN-UITWISSELINGSCAPACITEIT (CEC) EN BASEVERZADIGINGSGRAAD

De bodem is, dank zij de negatief geladen bodemdeeltjes met een groot oppervlak (klei en organische stof), in staat kationen (voedingsstoffen) uit een oplossing te adsorberen en vast te houden (vastleggingsvermogen). Deze geadsorbeerde kationen kunnen later, in equivalente hoeveelheden, in ruil voor andere kationen geleidelijk aan de bodemoplossing afgestaan worden (uitwisselingsvermogen). De maximale hoeveelheid kationen die per kg of per 100 g grond geadsorbeerd, respectievelijk gedesorbeerd kan worden, noemt men de kationenuitwisselingscapaciteit van de bodem.

Daar de kationenuitwisseling aan een evenwichtsreactie beantwoordt kan de maximale uitwisselingscapaciteit slechts bepaald worden wanneer de ingewisselde (gedesorbeerde of verdrongen) ionen worden verwijderd. Hiervoor kan men het best gebruik maken van de percolatie-techniek. De methode bestaat erin de geadsorbeerde kationen te vervangen door een overmaat van een ander kation (bijvoorbeeld NH_4^+ , K^+ of Ba^{2+}). Door percolatie met een oplossing van één van deze ionen zullen de aanwezige kationen verdrongen worden. Daarna komt het erop aan om de hoeveelheid geadsorbeerde NH_4^+ , K^+ of Ba^{2+} ionen kwantitatief te bepalen. Indien K^+ of Ba^{2+} als oorspronkelijk verdringend ion gebruikt werden kunnen deze door NH_4^+ opnieuw verdrongen worden en bepaald worden.

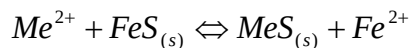
De baseverzadigingsgraad wordt gedefinieerd als het % van de som van de basen (H^+ en Al^{3+} niet inbegrepen) t.o.v. de totale uitwisselingscapaciteit. Deze waarde kan rechtstreeks berekend worden na bepaling van de afzonderlijke kationen in het percolaat (bekomen bij de bepaling van de CEC). Uiteraard zal de baseverzadigingsgraad klein zijn wanneer de uitwisselingscapaciteit klein is en naarmate er meer H^+ en Al^{3+} ionen aanwezig zijn. Hoewel strikt genomen de kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ en Na^+ geen basen zijn worden ze echter wel zo genoemd daar ze op de bodemcolloïden de plaats van H^+ innemen. Op deze wijze reduceren ze de zuurheid en geven ze dus aanleiding tot hogere pH-waarden.

De verhouding door een gegeven kation op het bodemcomplex ingenomen t.o.v. de totale adsorptiecapaciteit wordt de verzadigingsgraad van het desbetreffend kation genoemd. Dit

betekent bv. dat indien 50% van de CEC door Ca^{2+} wordt ingenomen, het uitwisselingscomplex een Ca-verzadiging heeft die gelijk is aan 50%.

3.2 ACID VOLITILE SULFIDE (AVS) / SIMULTANEOUSLY EXTRACTED METALS (SEM)

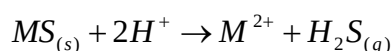
Om de toxiciteit van metalen (Cd, Cu, Ni, Pb en Zn) met betrekking tot sedimentkwaliteit te voorspellen wordt gebruik gemaakt van AVS (acid volatile sulfide) methode. Het achterliggend idee van deze theorie is dat (spoor)metalen reageren met FeS (de belangrijkste component van AVS) met vorming van metaalsulfide (MeS) volgens:



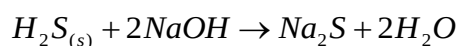
Volgens het AVS model, zullen geen merkbare concentraties van Cd, Cu, Ni, Pb en Zn worden geobserveerd in het poriënwater zolang het “FeS-reservoir” niet is uitgeput. Omdat de oplosbaarheid van de metaalsulfides zeer laag is, wordt verondersteld dat sedimenten met een overmaat aan FeS (AVS) niet toxisch zijn voor biota. Daar waar de som van de zuur extraheerbare metalen (Cd, Cu, Ni, Pb en Zn) groter is dan het AVS gehalte, en in afwezigheid van andere bindingsfasen, kan de metaal concentratie in het poriënwater wel hoog zijn en kan toxiciteit verwacht worden.

De toegepaste analyse methode voor de extractie van AVS is gebaseerd op de methode gehanteerd door EPA-US (Environmental Protection Agency) in de Verenigde Staten en door het RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne) in Nederland.

Door aanzuring zullen de aanwezige metaalsulfiden dissociëren in metaalionen en H_2S gas. In het zure supernatans worden na filtratie de zware metalen bepaald. (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn). De molaire som ervan vormt het SEM gehalte (Simultaneously Extracted Metals). De zware metalen worden gemeten met ICP-AES (inductief gekoppeld plasma - atoom emissie spectrometrie).



Het H_2S -gas wordt doorheen een NaOH oplossing geleid waar zich Na_2S vormt. Het sulfidegehalte wordt spectrometrisch bepaald met dimetyl-p-fenyleendiaminehydrochloride als kleurreagens. De meting gebeurt bij een golflengte van 660 nm.



Indien de verhouding van SEM over AVS kleiner is dan 1 wordt volgens de hypothese verondersteld dat de zware metalen in gebonden toestand voorkomen in de anaerobe waterbodem en dus niet biobeschikbaar zijn.

3.3 VERZADIGDE HYDRAULISCHE GELEIDBAARHEID

De verzadigde doorlatendheid van de bodem wordt bepaald bij geohydrologisch onderzoek dat vaak voorafgaat aan de planning en uitvoering van waterbouwkundige en cultuurtechnische projecten (bijvoorbeeld drainage en irrigatie). De waterdoorlatendheid van een bodem bepaalt in belangrijke mate hoe efficiënt een irrigatie- of drainagesysteem functioneert. Ook op het gebied van milieubescherming en natuurbeheer is het van groot belang inzicht te hebben in de heersende hydrologische omstandigheden. Het bepalen van de verzadigde waterdoorlatendheid (zowel

horizontaal als verticaal) kan direct in het veld worden uitgevoerd of in het laboratorium. Hierbij wordt gebruik gemaakt ongeroerde grondmonsters in grondmonsterringen. De doorlaatfactor (k-faktor) verstrekt nauwkeurige gegevens omtrent:

- snelheid waarmee grondwater stroomt;
- de aanwezigheid van storende lagen, die een snelle afvoer van neerslag verhinderen;
- de samenhang tussen doorlatendheid en diverse bodemkundige eigenschappen zoals poriënvolume, granulaire samenstelling, enz.;
- de verticale en horizontale doorlatendheid.

Met behulp van deze gegevens kunnen onder andere berekeningen worden uitgevoerd ten behoeve van:

- irrigatie- en drainagesystemen;
- bronbemalingen;
- zettingsverschijnselen;
- milieuonderzoek, zoals de verplaatsing van milieu-verontreinigende oplossingen, meststoffen of radioactieve afvalstoffen in het grondwater;
- drinkwaterwinning;
- weg- en waterbouw, zoals aanleg en verzwaring van dammen en dijken;
- cultuurtechniek;
- ecologische studies en natuurbeheer;
- land- en tuinbouw;
- grondverbeterings- en onderhoudsadviezen.

De waterdoorlatendheid of “permeabiliteit” is het vermogen van de grond om water door te laten. De waterdoorlatendheidscoëfficiënt (K-factor) is een maat voor de waterdoorlatendheid en wordt bepaald door enerzijds de geometrie van het poriënstelsel, afhankelijk van de textuur en structuur van de bodem, en anderzijds door intrinsieke eigenschappen van de bodemoplossing (viscositeit en dichtheid). De doorlatendheid wordt bovendien beïnvloed door het bodemvochtgehalte. Bij een verzadigde grond spreekt men over de verzadigde doorlatendheid. Bodemcompactie, zwel en krimp en de bezetting van het adsorptiecomplex van de bodemmineralen hebben invloed op de doorlatendheid van een bodem. Een heterogene bodem kan in verticale richting een andere doorlatendheid hebben dan in horizontale richting. Dit wordt anisotropie genoemd.

3.4 VOCHTKARAKTERISTIEK (PF-CURVE)

Een bodem is samengesteld uit drie fasen, een vaste fase (mineralen en organisch materiaal), een vloeibare fase (bevat opgeloste bestanddelen) en een gasvormige fase. Afhankelijk van de bodemtextuur en de bodemstructuur kan de verhouding tussen deze fasen sterk variëren. De onderlinge verdeling van deze fasen zal in belangrijke mate het fysisch gedrag van de bodem bepalen. Dit fysisch gedrag omvat o.a. de draagkracht, drainage en vochthoudend vermogen, verluchting, doordringbaarheid voor de wortels, enz. Tevens zal het ook de migratie van voedingselementen in het bodemprofiel beïnvloeden.

Een volledige beschrijving van het water in de bodem vraagt de kwantificering van twee verschillende grootheden. Enerzijds de hoeveelheid water per eenheid van massa of volume van de bodem (ook het vochtgehalte genoemd), en anderzijds de energietoestand (ook wel de potentiaal van het bodemwater genoemd) van het water in de bodem. Beide factoren zijn van het grootste belang voor de plantengroei. Het vochtgehalte zegt niet per definitie iets over de beschikbaarheid van het water voor de planten. Het brengt ons ook niets bij over de manier waarop het water in de bodem wordt getransporteerd. De enige informatie die het vochtgehalte ons geeft is de relatieve hoeveelheid water aanwezig in de bodem. De potentiaal van het

bodemwater wordt gedefinieerd als de energie die noodzakelijk is om het bodemwater uit de bodem te kunnen verdrijven. Deze potentiaal geeft ons ook geen directe waarde voor de hoeveelheid water beschikbaar voor de planten. Om een idee te krijgen over de hoeveelheid beschikbaar water in de bodem met betrekking tot de plantengroei en irrigatie moeten zowel het vochtgehalte als de potentiaal van het bodemvocht in rekening gebracht worden. Deze grootheden zijn aan elkaar gerelateerd, de vocht karakteristiek is een grafische voorstelling van deze verhouding.

In een verzadigde bodem in evenwicht met vrij water is de actuele druk in deze laatste gelijk aan de atmosferische druk en dus de matrixpotentiaal of drukhoogte gelijk aan nul. Van zodra er water uit de bodem vrij wegdraineert of verdampt zal het overblijvende water in steeds kleinere bodem capillairen worden vastgehouden waardoor de matrixpotentiaal of drukhoogte steeds maar zal afnemen. De relatie tussen het vochtgehalte en de matrixpotentiaal (drukhoogte) wordt meestal experimenteel bepaald en grafisch voorgesteld door wat men de “vocht karakteristiek” noemt. De adsorptie van water aan de bodemdeeltjes en de poriëngeometrie zijn te complex om de vocht karakteristiek door een model te laten beschrijven. Om dit traject in één grafiek te kunnen weergeven wordt de vocht karakteristiek vaak semi-logaritmisch uitgezet, of de $^{10}\log(-h \text{ cm waterhoogte})$ ten opzichte van het vochtgehalte. De grootte $^{10}\log(-h \text{ cm waterhoogte})$ wordt de pF-waarde genoemd en de grafische voorstelling de pF-curve.

De vocht karakteristiek van een bodem is afhankelijk van zijn fysische eigenschappen, textuur en structuur.

Bodemtextuur verwijst naar de korrelgrootteverdeling. De textuur van een bodem wordt bepaald door het gehalte aan klei, leem en zand. Bovendien bevatten bijna alle bodems een deel organisch materiaal, hoofdzakelijk in de top laag. Dit organisch materiaal samen met de fijne bodemdeeltjes, dragen bij tot aggregaatvorming wat resulteert in de verbetering van de bodemstructuur.

Onder bodemstructuur wordt de onderlinge schikking van de bodemdeeltjes, zowel enkelvoudig als onder aggregaatvorm, verstaan. Deze schikking kan de invloed van de textuur op lucht en vocht huishouding, beschikbaarheid van nutriënten, wortelgroei, microbiële activiteit, enz., wijzigen. De grootte, de vorm en de schikking van de bodempartikels en de daardoor gevormde leegtes bepalen de capaciteit van de bodem om water vast te houden. Grote poriën zijn in staat om meer water sneller te geleiden dan kleine poriën en bovendien zal het verwijderen van water uit grote poriën makkelijker zijn en minder energie vragen dan wanneer men water uit kleine poriën wil verdrijven.

De hoeveelheid water door de bodem vastgehouden bij hoge drukhoogten hangt in de eerste plaats af van de geometrie van de bodem en wordt aldus in hoge mate beïnvloed door de bodemstructuur. Bij lagere drukhoogten wordt het water hoofdzakelijk vast gehouden door adsorptiefenomenen en zal dus voornamelijk beïnvloed worden door de textuur en het specifiek oppervlak van het bodemmateriaal. Hieruit mag duidelijk blijken dat de vocht karakteristiek in hoge mate zal bepaald worden door de textuur. Hoe groter het kleigehalte hoe groter het vochtgehalte bij een welbepaalde drukhoogte en hoe geleidelijker het verloop van de curve. In een zandige bodem zijn de meeste poriën relatief groot en vaak heel wat van gelijke diameter. Eens deze geleidigd bij een welbepaalde drukhoogte blijft er maar een geringe hoeveelheid water achter. In een kleigrond is de poriënverdeling uniformer zodat bij afnemende drukhoogte er slechts een geleidelijke afname in vochtgehalte optreedt. Zoals we verder zullen zien wordt in de kleigronden meer dan de helft van het water zo sterk vastgehouden dat het niet door de planten kan opgenomen worden. Stel tijdens een hevige regenbui of irrigatie wordt de bodem verzadigd met water terwijl er terzelfder tijd drainage optreedt. Op dat ogenblik bereikt de bodem zijn maximale waterophoudend vermogen. De drukhoogte is hoog en benadert deze van zuiver en vrij water t.t.z. een waarde gelijk aan nul. Na de regenbui of irrigatie en waarbij evaporatie verhinderd wordt zal drainage van water verder doorgaan in gevolge de hydraulische potentiaalgradiënt, hoofdzakelijk van gravitaire aard. Na twee tot drie dagen wordt deze drainage verwaarloosbaar en de bodem bereikt dan een vochttoestand welke gekenmerkt wordt als veldcapaciteit. Op dat ogenblik is het water uit de macroporiën weg gedraineerd en vervangen door lucht. Het water dat nu nog in de

bodem aanwezig is wordt vastgehouden tegen de zwaartekracht in, in wat men de microporiën noemt. Deze poriën bergen het voor de planten nodige water. De heersende matrixpotentiaal bij veldcapaciteit kan variëren van bodem tot bodem maar schommelt meestal tussen -0,1 bar (zandgrond) tot -0,3 bar (leemgrond). Waterbeweging zal verder plaats hebben doch de snelheid waarmede deze optreedt in de microporiën is zeer langzaam. In gevolge optredende evapo(transpi)ratie kan de bodem verder uitdrogen en zal tegelijkertijd de drukhoogte van het overblijvende bodemwater afnemen. Deze drukhoogte kan met de tijd zo laag komen dat de plant blijvend gaat verwelken en dus afsterven. Het water is zo sterk door de bodem vastgehouden dat dit niet meer voor de plant beschikbaar is. De matrixpotentiaal onder deze omstandigheden vertoont voor de meeste gewassen een waarde van ongeveer -18 bar. Het vochtgehalte bij deze potentiaal wordt het verwelkingspunt genoemd. Het water bevindt zich voornamelijk als waterfilmen rond de individuele bodemdeeltjes. In sommige bodems blijkt nog heel wat water bij het verwelkingspunt aanwezig te zijn in de bodem, doch is het voor de planten niet meer beschikbaar. De hoeveelheid vocht aanwezig tussen de veldcapaciteit en het verwelkingspunt wordt vaak het beschikbaar vocht genoemd. Echter is het meestal zo dat dit water niet allemaal even gemakkelijk beschikbaar is voor de planten. In de meeste situaties zal een optimale groei van de gewassen slechts verzekerd zijn bij vochtgehalten tussen veldcapaciteit en dit bij een matrixpotentiaal van -1 bar.

3.5 ALKALINITEIT

De alkaliniteit gaat corrosie tegen maar wordt meestal geassocieerd met hogere pH waarden en een hogere hardheid. In natuurlijke waters wordt bij hoge pH waarden ammoniak (NH_3) vrijgesteld, waardoor het driewaardige ijzer-ion (Fe^{3+}) gaat neerslaan met de hydroxide-ionen (OH^-). Op die manier is Fe^{3+} niet meer beschikbaar voor de levende organismen in het water. De alkaliniteit wordt verwekt door bicarbonaten (HCO_3^-) en in mindere maten door carbonaten (CO_3^{2-}), hydroxiden (OH^-), sulfiden (S^{2-}), silicaten (SiO_4^{4-}), fosfaten (PO_4^{3-}) en boraten (BO_3^{3-}).

Een hoge aciditeit verhoogt de corrosiviteit. In natuurlijke waters zijn extreem lage pH waarden toxisch voor de meeste levende organismen. De oplosbaarheid van vele zware metalen neemt toe bij lage pH waarden (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , ...).

Aan de hand van de resultaten bekomen voor de alkaliniteit/aciditeit kan men het gehalte aan hydroxide-, carbonaat- en bicarbonaationen bepalen, vooropgesteld dat koolzuur (H_2CO_3) het enige zuur is en dat de anionen van het koolzuur de enige anionen zijn, die in het water aanwezig zijn. Als er andere zuur- en/of baseverbruikende stoffen aanwezig zijn, dan kunnen deze invloed hebben op de buffercapaciteit.

3.6 Fe (II)

Een verhoogde aanwezigheid van tweewaardig ijzer kan een aanduiding zijn dat driewaardig ijzer wordt gebruikt als electronen acceptor bij de anaerobe afbraak van de verontreinigingen. In de literatuur worden verschillende methodes beschreven:

- Volgens NOBIS gebeurt de bepaling van het ijzer(II)-gehalte spectrofotometrisch (NEN 6482). Ijzer(II) vormt met 1,1-fenanthroline een roodgekleurd complex. De extinctie bij 510 nm is een maat voor het ijzer(II)-gehalte. Driewaardig ijzer en ijzercomplexen worden bij deze methode niet mee bepaald.
- Het American Petroleum Institute geeft twee analysemethoden aan voor de bepaling van ijzer(II):
 - Een onmiddellijke veldfiltratie om het onoplosbaar ijzer(III) te verwijderen en een laboratoriumanalyse naar het totaalgehalte aan ijzer. Deze methode is gebaseerd op de

veronderstelling dat de concentraties van ijzer(III) in de vloeibare fase zeer laag zijn. Gezien het onoplosbaar karakter van ijzer(III) wordt verondersteld dat het gehalte aan totaal opgelost ijzer volledig wordt uitgemaakt door ijzer(II). De meting van het totaalgehalte aan ijzer kan worden uitgevoerd met bv. ICP-AES (CMA/2/II/B.1).

- **Veldmethodes**
Veldmeetmethodes maken gebruik van een colorimetrische methode voor de bepaling van het opgeloste ijzer. Hierbij dient wel rekening te worden gehouden met het feit dat een verhoging van het zuurstofgehalte van het waterstaal de omzetting bevordert van ijzer(II) naar onoplosbaar ijzer(III).
- Bij bemonstering van grondwater is het noodzakelijk de monsters te conserveren met HCl (tot een uiteindelijke concentratie van 0,5 M), koel te bewaren en het recipiënt volledig te vullen. Het is niet noodzakelijk om de bemonstering uit te voeren onder stikstofatmosfeer. Het niet conserveren of het gebruik van HNO_3 als conserveringsreagens kan leiden tot een volledige omzetting van ijzer(II) naar ijzer(III).

3.7 Mn (II)

De geoxideerde vormen van mangaan (meestal weinig oplosbare mangaandioxide) kunnen als alternatieve elektron acceptor worden gereduceerd tot het goed oplosbare ion mangaan(II). De bepaling en bemonstering van Mn(II) in grondwaterstalen verloopt zoals deze van Fe(II).

3.8 IONENBALANS

De ionenbalans is een eenvoudige, maar zeer doeltreffende controle om de kwaliteit van de analyseresultaten te bepalen. In water moet de som van de positieve ladingen gelijk zijn aan de som van de negatieve ladingen. Daarom moet de som van de kationenconcentraties altijd gelijk zijn aan die van de anionenconcentraties, de anionen zijn dus in evenwicht met de kationen.

Bereken de ionenbalans uit de concentraties en de ladingsgetallen van de meest voorkomende ionen. Voor de meeste watersoorten is de opgave van de concentratie in mmol/l aan te bevelen. De ionen van calcium, magnesium, natrium, kalium, waterstofcarbonaat, chloride, sulfaat en nitraat leveren bijna altijd de belangrijkste bijdragen voor de balans. Kleine bijdragen kunnen afkomstig zijn van de ionen ammonium, ijzer(II), mangaan, carbonaat, fluoride, nitriet,.... Stoffen die in ongeladen toestand voorkomen zoals koolstofdioxide, kiezelzuur (voornamelijk H_4SiO_4) en ijzer(III)hydroxide leveren geen bijdrage. De bijdrage van de ionen van zwakke zuren en basen zoals fosforzuur en aluminiumion is afhankelijk van de pH en is te berekenen als de pH en de protolyseconstanten gekend zijn. Vorming van complexen of ionenparen van geanalyseerd bestanddelen heeft, mits geen hydronium- en hydroxide-ionen daarin voorkomen, geen invloed op de ionenbalans daar de vermindering van het aantal positieve ladingen gelijk is aan de vermindering van het aantal negatieve ladingen. Wel moeten de totale concentraties van de componenten die het complex of ionenpaar vormen in de balans worden opgenomen. De aanwezigheid van organische verbindingen zoals humusstoffen en ander polyelektrolyten maken een nauwkeurige meting onmogelijk, daar de evenwichtsconstanten niet bekend zijn.

3.9 Cr(VI)

In de VLAREBO wetgeving is Chroom genormeerd op basis van drie-waardig chroom. Als er aanwijzingen zijn dat chroom in de vorm van zes-waardig chroom in de bodem aanwezig is, kunnen deze getallen niet meer worden gebruikt en moet een afzonderlijke risicoevaluatie worden uitgevoerd.

Voor de bepaling van Cr(VI) in grondwater wordt verwezen naar CMA/2/I/C.7. Voor de bepaling van Cr(VI) in vaste materialen wordt verwezen naar NBN-EN 15192:2006. Deze standaard beschrijft de bepaling van Cr (VI) in vaste afvalmaterialen en bodem door alkalische digestie en ionchromatografie met spectrofotometrische detectie. Deze methode kan worden gebruikt om Cr (VI)-massafracties in vaste stoffen te bepalen vanaf 0,1 mg/kg.

3.10 METHAAN, ETHAAN EN ETHEEN IN GRONDWATER

De kwantitatieve bepaling van methaan, ethaan en etheen in grondwater behelst een dampfasepreconcentrering (headspace) en een GC-FID analyse. Alternatief kan purge and trap preconcentrering gevolgd door thermische desorptie aangewend worden. De aantoonbaarheidsgrenzen in grondwater bedragen typisch 0.2 µg/l per component.

Een headspace vial wordt voor de helft gevuld met het monster en afgesloten met een cap. De vial wordt gedurende een bepaalde tijd gethermostatiseerd (op kamertemperatuur) zodat er zich een evenwicht instelt tussen de vloeibare en de dampfase. De dampfase van het staal wordt bemonsterd en geïnjecteerd in de gaschromatograaf. De gasvormige componenten methaan, ethaan en etheen worden gescheiden op een RtU-bond kolom (of gelijkwaardig) en gedetecteerd mbv een vlamionisatiedetector (GC/FID). De identificatie is gebaseerd op de retentietijd. Voor de kwantitatieve bepaling van de pollutanten wordt gebruik gemaakt van de externe standaardmethode. De kwantificering gebeurt door vergelijking van de geïntegreerde piekoppervlakken van de gassen in de stalen en deze in de gebruikte standaarden.

4 REFERENTIES

- ISO 11260:1994(E) Soil quality 'Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution'
- ISO 9963-1:1994 Water quality – Determination of alkalinity - part 1:Determination of total and composite alkalinity
- ISO 10304-1:2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate
- ISO 9297: 1989 Water quality – Determination of chloride – Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method)
- EN ISO 15682: 2000 Water quality – Determination of chloride by flow analysis (CFA and FIA) and photometric or potentiometric detection
- NEN 6604:2007 Water - Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie
- EN ISO 13395:1996 Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analyses (CFA en FIA) and spectrometric detection
- ISO 7890-3: 1988 Water quality – Determination of nitrate – Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid
- ISO 6777:1984 Water quality – Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method
- ISO 10359-1:1992 Water quality – Determination of fluoride – Part 1: Electrochemical probe method for potable and light polluted water (a)
- NEN 6589:2005 Water - Potentiometrische bepaling van het gehalte aan totaal anorganisch fluoride met doorstroomsystemen (FIA en CFA)

- ISO 22743:2006 Water quality - Determination of sulfates - Method by continuous flow analysis (CFA)
- ISO 15681-1: 2003 Water quality – Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) – Part 1: Method by flow injection analysis (FIA)
- ISO 15681-2: 2003 Water quality – Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) – Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA) (CMA/2/I/C.5)
- ISO 6878: 2004 Water quality – Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method
- NBN-EN 15192:2006 Karakterisering van afval en bodem - Bepaling van Chroom(VI) in vaste materialen door alkalische ontsluiting en ion chromatografie met spectrofotometrische detectie