

(Contract 041482)

Ringtest Halogenen Resultaten

Finaal rapport

C. Vanhoof, Groep AN en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de OVAM

2004/MIM/R/133

Milieumetingen

December 2004

INHOUDSTAFEL

INHOUDSTAFEL	1
OVERZICHT TABELLEN	2
OVERZICHT FIGUREN	2
SAMENVATTING	3
1 INLEIDING	4
2 WETGEVING	5
3 DESTRUCTIE- EN ANALYSEMETHODEN	7
3.1 DESTRUCTIEMETHODEN.....	8
3.1.1 <i>Zuurstofbomverbranding</i>	8
3.1.2 <i>Hydropyrolyse</i>	9
3.1.3 <i>Lage druk microgolfovenontsluiting in gesloten PTFE-bommen</i>	10
3.1.4 <i>Ontsluiting onder verhoogde druk (HPA)</i>	11
3.2 ANALYSEMETHODEN	13
4 RINGTEST	14
4.1 AANMAAK RINGTESTMONSTERS	14
4.2 RINGTESTRESULTATEN	15
4.2.1 <i>Fluor resultaten</i>	15
4.2.1.1 Bepaling van F in hout- en oliemonsters	15
4.2.1.2 Bepaling van F in baggerspecie en vliegass	17
4.2.1.3 Besluit fluor bepaling	19
4.2.2 <i>Chloor resultaten</i>	20
4.2.2.1 Bepaling van chloor in houtmonsters	20
4.2.2.2 Bepaling van chloor in het oliemonster en de baggerspecie	21
4.2.2.3 Bepaling van chloor in vliegass	23
4.2.2.4 Besluit chloor bepaling.....	24
4.2.3 <i>Zwavel resultaten</i>	25
4.2.3.1 Bepaling van zwavel in hout- en oliemonsters	25
4.2.3.2 Bepaling van zwavel in baggerspecie en vliegass	27
4.2.3.3 Besluit zwavel bepaling.....	29
5 ALGEMEEN BESLUIT	31
REFERENTIES	33

OVERZICHT TABELLEN

Tabel 1: Overzicht referentiemeetmethoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffen	7
Tabel 2: Overzicht alternatieve methoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffen ⁱ	7
Tabel 3: Procedure zuurstofbomverbranding	9
Tabel 4: Procedure hydrolyse	10
Tabel 5: Microgolfontsluitingsmethode	11
Tabel 6: HPA ontsluitingsmethode	12
Tabel 7: Overzicht analysetechnieken	13
Tabel 8: Fluor resultaten van houtmonster 1 (2004/hout1)	16
Tabel 9: Fluor resultaten van houtmonster 2 (2004/hout2)	16
Tabel 10: Fluor resultaten van het oliemonster (2004/olie)	17
Tabel 11: Fluor resultaten van baggerspecie (2004/baggerspecie)	18
Tabel 12: Fluor resultaten van vliegias (2004/vliegias)	19
Tabel 13: Overzicht meetmethoden voor de bepaling van F in afvalstoffen	19
Tabel 14: Chloor resultaten van houtmonster 1 (2004/hout1)	20
Tabel 15: Chloor resultaten van houtmonster 2 (2004/hout2)	21
Tabel 16: Chloor resultaten van het oliemonster (2004/olie)	22
Tabel 17: Chloor resultaten van baggerspecie (2004/baggerspecie)	23
Tabel 18: Chloor resultaten van vliegias (2004/vliegias)	24
Tabel 19: Overzicht meetmethoden voor de bepaling van Cl in afvalstoffen	24
Tabel 20: Zwavel resultaten van houtmonster 1 (2004/hout1)	25
Tabel 21: Zwavel resultaten van houtmonster 2 (2004/hout2)	26
Tabel 22: Zwavel resultaten van het oliemonster (2004/olie)	27
Tabel 23: Zwavel resultaten van baggerspecie (2004/baggerspecie)	28
Tabel 24: Zwavel resultaten van vliegias (2004/vliegias)	29
Tabel 25: Overzicht meetmethoden voor de bepaling van S in afvalstoffen	30
Tabel 26: Overzicht referentiemeetmethoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffen	31
Tabel 27: Overzicht alternatieve methoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffen ⁱ	32

OVERZICHT FIGUREN

Figuur 1: Bomverbranding	8
Figuur 2: Hydrolyse opstelling	10
Figuur 3: Gesloten microgolfontsluiting	11
Figuur 4: Microgolfontsluitingsprogramma 1	11
Figuur 5: High pressure asher (HPA)	12
Figuur 6: HPA ontsluitingsprogramma's 2	12
Figuur 7: Monstertablet voor XRF analyse	13

SAMENVATTING

Het gehalte aan halogenen en zwavel in vaste afvalstoffen, olie, brandstoffen en aanverwante materialen dient meermaals bepaald te worden in het kader van de Vlaamse en Europese wetgeving. Gezien het feit dat deze parameters door de erkende laboratoria regelmatig werden aangehaald als probleemparameters, werd in 2002-2003 een uitgebreid onderzoek verricht naar de verschillende destructie- en meetmethoden voor de bepaling van de halogenen en zwavel over een brede waaier aan matrices. Deze onderzoeksresultaten zijn gedetailleerd beschreven in het Vito rapport 2004/MIM/R/07.¹

De resultaten van deze studie werden tijdens de Werkgroepvergadering Anorganische Analyses van 3 maart 2004 aan de erkende laboratoria voorgesteld. Bedoeling was enerzijds een aantal duidelijke afspraken te maken met de erkende laboratoria naar methodologie en anderzijds de praktische implementatie van deze methoden in de laboratoria te begeleiden. Als wetenschappelijke ondersteuning aan de laboratoria werd een proefronde geïorganeerd. Een 5-tal gehomogeniseerde monsters (2 houtmonsters, een oliemonster, een baggerspecie en een vliegias) werden aan de laboratoria aangeboden ter bepaling van de parameters fluor, chloor en zwavel. De resultaten van deze ringtest worden in dit rapport weergegeven en besproken. Deze bevestigen de bevindingen van de in 2002-2003 uitgevoerde studie.

Voor de bepaling van **fluor** in gemakkelijk verbrandbare materialen kan de bomverbranding (CMA/2/II/B.2) als referentiemethode toegepast worden. Voor moeilijk verbrandbare materialen is het noodzakelijk om hydrolyse (CMA/2/II/B.1) toe te passen.

Voor de bepaling van **chloor** kan de bomverbranding (CMA/2/II/B.2) als referentiemethode toegepast worden voor alle matrices. Niettegenstaande dienen een aantal laboratoria actie te ondernemen om hun methode te optimaliseren. Specifieke aandacht dient besteed te worden aan de hoeveelheid materiaal dat in bewerking dient genomen te worden: bij lage chloor gehalte dient voldoende monster gedestruëerd te worden om de analytische meetspreiding te reduceren, bij hoge chloor gehalten dient een kleine hoeveelheid monster gedestruëerd te worden om hoge destructierementen te bekomen.

Als alternatieve analysemethode kan de doorstroomanalysetechniek en de titrimetrische bepaling bijkomend opgenomen worden. Hierbij 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.

Voor de bepaling van **zwavel** kan voor gemakkelijk verbrandbare materialen zoals hout en olie, de bomverbranding (CMA/2/II/B.2) als referentiemethode kan toegepast worden. Voor moeilijk verbrandbare materialen zoals baggerspecie en vliegias, is het noodzakelijk om de HF:HNO₃:HCl destructiemethode (CMA/2/II/A.3) toe te passen.

In Tabel 26 op pagina 31 is een overzicht gegeven van de weerhouden referentiemethoden voor de bepaling van F, Cl en S in afvalstoffen. In Tabel 27 op pagina 32 is een overzicht gegeven van de gelijkwaardige alternatieve destructie- en meetmethoden.

1 INLEIDING

Het gehalte aan halogenen en zwavel in vaste afvalstoffen, olie, brandstoffen en aanverwante materialen wordt meermaals als evaluatie criteria gehanteerd in zowel de Vlaamse als de Europese wetgeving. Deze parameters worden oa. aangewend als controle van de afvalstof voor de indeling als giftige afvalstof (parameterpakket 4), of als controleparameter voor de verbranding van afval (parameterpakket 8). Bijgevolg wordt de bepaling van deze parameters op verschillende matrixtypes geëvalueerd tijdens de halfjaarlijkse interlaboratorium kwaliteitsronden (AARDE) in opdracht van OVAM. De verkregen interlaboratoriumresultaten tonen aan dat op regelmatige basis grote meetspreidingen en afwijkingen t.o.v. de referentiewaarde worden bekomen. Bovendien wordt deze parameter meermaals aangeduid als een probleemparameter door de erkende laboratoria.

In 2002-2003 werd in een onderzoeksstudie verschillende destructie- en meetmethoden geëvalueerd voor de bepaling van de halogenen en zwavel over een brede waaier aan matrices, om alzo tot aanbeveling te komen van een referentiemeetmethode. Bij de evaluatie van de verschillende ontsluitingsmethoden werd getracht om zoveel mogelijk de 'totaal' concentratie aan halogenen en zwavel in vaste stoffen (en olie) te benaderen. Binnen deze studie werd als leidraad gehanteerd om te uniformiseren waar mogelijk, maar anderzijds te differentiëren waar noodzakelijk. Bovendien werd er naar gestreefd om zoveel mogelijk de Internationale en Europese standaarden te implementeren. Op basis van de experimentele resultaten werd per matrix en per parameter een referentiemeetmethode naar voren geschoven. Een gedetailleerde beschrijving van deze studie is terug te vinden in het Vito rapport 2004/MIM/R/07.¹

De resultaten van deze studie werden tijdens de Werkgroepvergadering Anorganische Analysen van 3 maart 2004 aan de erkende laboratoria voorgesteld. Bedoeling is enerzijds een aantal duidelijke afspraken te maken met de erkende laboratoria naar methodologie en anderzijds de praktische implementatie van deze methoden in de laboratoria te begeleiden. Als wetenschappelijke ondersteuning aan de laboratoria werd een proefronde georganiseerd. Een 5-tal gehomogeniseerde monsters bestaande uit diverse matrices werden aan de laboratoria aangeboden ter bepaling van de parameters fluor, chloor en zwavel. De resultaten van deze ringtest worden in dit rapport weergegeven en besproken.

2 WETGEVING

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

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

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

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

...

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

Analysepakket erkenningen:

- 4.1 Gevaarlijke afvalstoffen: anorganische parameters
Fluoride naast andere parameters

2. Inzetbaarheid als secundaire grondstof voor gebruik als brandstof

In de Vlarea van 17 december 1997 was de aanwending van afvalstoffen als secundaire grondstof voor gebruik als brandstof opgenomen in: Onderafdeling 4.2.5 Voorwaarden voor het gebruik in, of als brandstof.³

Art. 4.2.5.1. § 1. Onverminderd de toepassing van de bepalingen van het artikel 5.5.1.3 mag behandelde afgewerkte olie als secundaire grondstof als brandstof worden gebruikt in een met olie gestookte verbrandingsinrichting mits de samenstelling ervan voldoet aan de volgende criteria: ondermeer zwavelgehalte $\leq 0.3\%$ m/m

Art. 4.2.5.2. Onbehandeld houtafval en houtafval vergelijkbaar met onbehandeld houtafval mag als secundaire grondstof worden gebruikt als brandstof in een met hout of steenkool gestookte verbrandingsinrichting mits voldaan is aan de milieuvorwaarden die voor deze hout- respectievelijk steenkoolverbrandings-inrichting door titel II van het VLAREM zijn vastgesteld.

Art. 4.2.5.3. § 1. Gedroogd slib afkomstig van openbare rioolwaterzuiveringsinstallaties mag als secundaire grondstof als brandstof worden gebruikt in een met steenkool gestookte verbrandingsinrichting mits voldaan is aan de milieuvorwaarden die voor deze steenkoolverbrandingsinrichting door titel II van het VLAREM gesteld zijn en mits de samenstelling van het gedroogde slib voldoet aan de volgende grenswaarden:

Zwavel < 15000 mg/kg mits de stookinstallatie met een ontzwavelingsstap is uitgerust;
Fluor < 1000 mg/kg; Chloor < 4000 mg/kg naast andere genormeerde parameters

De huidige Vlarea van 5 december 2003 bevat geen aanwendingsgebied 'in of als brandstof' meer zodat de verbranding van afvalstoffen steeds onder het statuut van afvalstof gebeurt.

3. Verbranding van afvalstoffen

Vlarem I en II bepalen welke verbrandingsinstallaties vergunningsplichtig zijn en aan welke exploitatievoorwaarden deze moeten voldoen. De Europese richtlijn 2000/76/EG⁴ van het Europees Parlement en de Raad van 4 december 2000 betreffende het verbranden van afvalstoffen werd volledig omgezet door wijziging van Vlarem I en II en van Vlarea. De omzetting van voormelde richtlijn in de Vlaamse regelgeving werd definitief goedgekeurd door de Vlaamse regering op 12 december 2003 (Belgisch Staatsblad van 13 februari 2004). In art. 22 van voormeld besluit wordt onderafdeling 4.2.5 van de Vlarea van 17 december 1997 opgeheven en kreeg uitwerking vanaf publicatie in BS op 13 februari 2004.

Vlarem II vermeldt behalve emissienormen ook specifieke richtwaarden voor de samenstelling van niet-verontreinigd behandeld houtafval. Tot de eisen vermeld in art. 5.2.3bis.4.14 §1. behoren ondermeer fluor en fluorverbindingen alsook chloor en chloorverbindingen.

Tevens bevat art. 5.2.3bis.1.11 §2 ondermeer volgende bepaling “Indien gevaarlijk afval met een gehalte van meer dan 1% gehalogeneerde organische stoffen, uitgedrukt in chloor, wordt verbrand, dient de temperatuur gedurende ten minste twee seconden tot 1100°C te worden opgevoerd”. De aanvaardbaarheid van de input wordt bepaald door de technische kenmerken van de installatie om de gestelde emissienormen te respecteren en is in die zin ook niet in een algemene normering om te zetten.

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

Voor de verbranding van houtafval is in Vlarem II afhankelijk van de samenstelling een onderscheid gemaakt tussen verbranden van biomassa-afval of verbranden van afvalstoffen. Voor houtafval wordt een onderscheid gemaakt tussen behandeld en verontreinigd houtafval tegenover behandeld en niet-verontreinigd houtafval.

De Europese richtlijn 2000/76/EG is van toepassing op de verbranding van behandeld, verontreinigd houtafval dat ten gevolge van een behandeling met houtbeschermingsmiddelen of van het aanbrengen van een beschermingslaag, gehalogeneerde verbindingen dan wel zware metalen kan bevatten, met inbegrip van dergelijk houtafval afkomstig van constructie- en sloopafval.

De Europese richtlijn 2001/80/EG⁵ daarentegen is van toepassing op de verbranding van behandeld, niet-verontreinigd houtafval dat onder de definitie van biomassa valt, in installaties met een nominaal thermisch vermogen van meer dan 50 MW. Hiervoor zijn andere emissienormen van toepassing. De milieuvorwaarden voor grote stookinstallaties zijn opgesomd in rubriek 43 van Vlarem II maar alle bepalingen voor afvalstoffen zijn onder rubriek 2 samengebracht. Een gedetailleerde toelichting hierover is beschreven in het Uitvoeringsplan Houtafval van OVAM⁶.

Analysepakket erkenningen:

8. Specifieke verbrandingsparameters:

Chloriden, Fluoriden, Zwavel naast andere parameters

3 DESTRUCTIE- EN ANALYSEMETHODEN

Bij de evaluatie van de verschillende ontsluitingsmethoden werd getracht om zoveel mogelijk de ‘totaal’ concentratie aan halogenen en zwavel in vaste stoffen (en olie) te benaderen. Binnen deze studie werd als leidraad gehanteerd om te uniformiseren waar mogelijk, maar anderzijds te differentiëren waar noodzakelijk. Bovendien werd er naar gestreefd om zoveel mogelijk de Internationale en Europese standaarden te implementeren. Op basis van de uitgevoerde studie werden volgende referentiemeetmethoden (Tabel 1) gedefiniëerd.

Tabel 1: Overzicht referentiemeetmethoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffenⁱ

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

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

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

Gelijkwaardig aan deze referentiemeetmethode werden volgende alternatieve destructie- en meetmethoden (Tabel 2) opgenomen.

Tabel 2: Overzicht alternatieve methoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffenⁱ

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

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

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

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

3.1 Destructiemethoden

3.1.1 Zuurstofbomverbranding

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



Figuur 1: Bomverbranding

De zuurstofbomverbranding voor de bepaling van halogenen en zwavel wordt beschreven in de compendium methoden CMA/2/II/B.2⁷ en is gebaseerd op de Europese norm prEN14582:2002⁸.

De algemene procedure van de bomverbranding is samengevat in Tabel 3.

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

Tabel 3: Procedure zuurstofbomverbranding

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

⁽¹⁾ in functie van aanwezige Cl concentratie

⁽²⁾ enkel bij moeilijk verbrandbare monsters

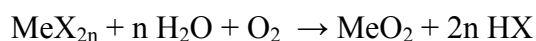
Een aantal belangrijke factoren dienen in acht genomen te worden voor een correcte uitvoering van de destructie:

- Indien, na uitvoering van de bomverbranding, het concentratieniveau van het te bepalen element rond de bepalingsgrens van de betreffende analysetechniek ligt, dient het monstergewicht bij de bomverbranding verhoogd te worden om de analytische meetfout te reduceren (Indien nodig, worden meerdere sequentiële verbrandingsstappen toegepast).
- Indien bij moeilijk verbrandbare materialen de concentratie hoger is dan $\pm 6000\text{mg/kg}$ van het betreffende element, dient minder monster afgewogen te worden. Door het monstergewicht te verlagen, verhoogt de verbrandingsefficiëntie.
- Voor de ontsluiting van gemakkelijk verbrandbare monsters zoals steenkool, hout, kolen/slib, olie, polymeren,...dient geen reactieversneller toegevoegd te worden . Voor de ontsluiting van moeilijk verbrandbare monsters zoals sediment, klei, vliegias, fosfaatgesteente ,... dient een reactieversneller aan het monster toegevoegd te worden .
- Voor het uitvoeren van de bomverbranding is het noodzakelijk dat de bom wordt gepositioneerd in een waterbad bij voldoende lage temperatuur ($\pm 4\text{ }^\circ\text{C}$) om mogelijke vervluchtiging van Cl te reduceren.
- Voor de analyse van houtmonsters moet er bij de bomverbranding voldoende monster gedestruëerd worden om de analytische meetspreiding te reduceren.

3.1.2 Hydropyrolyse

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

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





Figuur 2: Hydropyrolyse opstelling

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

De algemene procedure van de hydropyrolyse ontsluitingsmethode zoals beschreven in CMA/2/II/B.1⁷, is samengevat in Tabel 4.

Tabel 4: Procedure hydropyrolyse

	Methode H1
Massa monster	0,5 g
Reagentia	1.5 g $\text{V}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2:\text{WO}_3$ 1:8:1
Temperatuur	1000°C
Medium	luchtatmosfeer
Tijd	60 à 90 min
Absorptievloeistof	H_2O
Eindvolume	50 ml

3.1.3 Lage druk microgolfovenontsluiting in gesloten PTFE-bommen

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



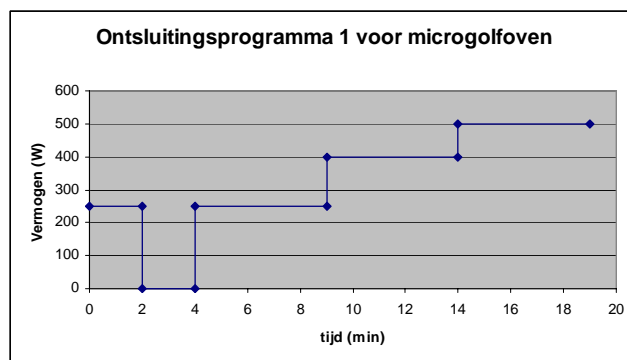
Figuur 3: Gesloten microgolfontsluiting

In de Europese standaard EN13656:2002 wordt de lage druk microgolfdestructiemethode beschreven gebruikmakend van een zuurmengsel bestaande uit HF:HNO₃:HCl.⁹ De gedestrueerde oplossingen worden vervolgens geanalyseerd met AAS, ICP-AES of ICP-MS. Deze methode kan worden toegepast voor de bepaling van oa. zwavel in afvalstoffen. De destructiemethode is beschreven in CMA/2/II/A.3.⁷

De algemene procedure van de ontsluitingsmethode is samengevat in Tabel 5.

Tabel 5: Microgolfontsluitingsmethode

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



Figuur 4: Microgolfontsluitingsprogramma 1

3.1.4 Ontsluiting onder verhoogde druk (HPA)

Bij de hoge druk verasser of High Pressure Asher (HPA) wordt onder verhoogde druk (ongeveer 130 bar) en onder verhoogde temperatuur (tot 320 °C) waarbij op conventionele

manier wordt verwarmd, het vast monster (0.1 – 1g) ontsloten. Zowel de druk als de temperatuur zijn instelbaar en kunnen aangepast worden afhankelijk van de toepassing.



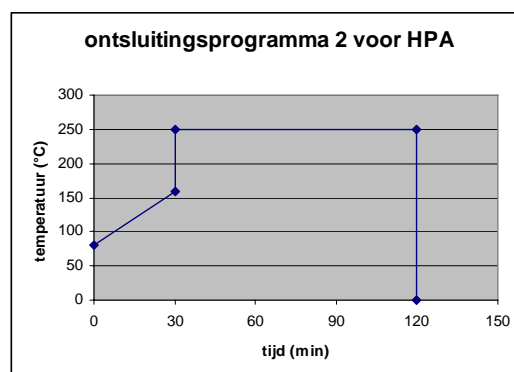
Figuur 5: High pressure asher (HPA)

De algemene procedure van de HPA ontsluitingsmethode is samengevat in Tabel 6.

Tabel 6: HPA ontsluitingsmethode

	Methode A5
Recipiënt	kwarts
Massa monster	0.25 g
Reagentia	4 ml HNO ₃ * 0.5 ml H ₂ O ₂ 1 ml 1M AgNO ₃
Ontsluitingsprogramma	240°C, 90 min
Druk autoclaaf	100 bar
Eindvolume	50ml

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



Figuur 6: HPA ontsluitingsprogramma's 2

Bij methode A5 wordt het destrukaat na de ontsluiting (aangelengd tot 50 ml) gecentrifugeerd gedurende 15 minuten aan 2500 tpm. Het supernatans wordt gecollecteerd. Vervolgens wordt de gevormde neerslag nogmaals aangelengd tot 50 ml met ultrapuur water en gecentrifugeerd. De bovenstaande oplossingen worden samengevoegd en aangelengd tot

100 ml. Tenslotte wordt de neerslag opgelost in 2 ml 25 % NH₃ en aangelengd tot 50 ml. Het gehalte aan S en Cl wordt bepaald met ICP-AES zowel in het supernatans als in de NH₃ oplossing, en vervolgens gesommeerd. Zwavel is vooral aanwezig in het supernatans, terwijl chloor grotendeels wordt teruggevonden in de NH₃ oplossing.

3.2 Analysemethoden

Voor de bepaling van de halogeniden en zwavel in oplossing kan gebruik gemaakt worden van verschillende analytische technieken zoals ionenchromatografie, inductief gekoppeld plasma – optische emissie spectrometrie en doorstroomanalysestelsel. In Tabel 7 wordt een overzicht gegeven van de mogelijke analysetechnieken voor de desbetreffende parameter.

Tabel 7: Overzicht analysetechnieken

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

* 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, Br en I.

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



Figuur 7: Monstertablet voor XRF analyse

4 RINGTEST

De onderzoeksresultaten van de uitgevoerde studie (Vito rapport 2004/MIM/R/07)¹ werden tijdens de Werkgroepvergadering Anorganische Analyses van 3 maart 2004 aan de laboratoria gepresenteerd. Voor de verschillende matrices en parameters werden de referentiemethoden en de alternatieve methoden toegelicht. Tevens werd aandacht besteed aan een aantal belangrijke factoren die nodig zijn voor een correcte en reproduceerbare uitvoering van de destructiemethoden. Aanvullend aan deze studie werd in 2004 een proefronde georganiseerd als wetenschappelijk ondersteuning aan de deelnemende laboratoria.

De laboratoria die aan deze ringtest hebben deelgenomen zijn:

- Chemiphar
- Envirotex
- ERC
- Indaver
- Labo Van Vooren
- Lisec
- Provinciaal Centrum voor Milieuonderzoek (PCM)
- Provinciaal Instituut voor Hygiëne (PIH)
- Servaco
- Vito

4.1 Aanmaak ringtestmonsters

Aan de laboratoria werden 5 gehomogeniseerde ringtestmonsters ter beschikking gesteld voor de bepaling van F, Cl en S. Het betreft:

- Afvalhout: 2004/hout1
- Spaanplaat: 2004/hout2
- Motorolie: 2004/olie
- Baggerspecie: 2004/baggerspecie
- Vliegias: 2004/vliegias

Houtmonster 1 (2004/Hout1) is een afvalhout afkomstig van een houtverwerkingsbedrijf. Het ongedroogde houtmonster werd verkleind met de kruisslagmolen tot 750 μm . Vervolgens werd het monster gedroogd bij 40°C gedurende 4 dagen. Een tweede verfijning werd uitgevoerd met de kruisslagmolen tot 200 μm . Het houtmonster werd gehomogeniseerd op de rollenbank en manueel verdeeld over de verschillende monsterrecipiënten.

Houtmonster 2 (2004/Hout2) is een in de handel verkrijgbare spaanplaat. De oorspronkelijke spaanplaat werd verkleind door zagen en freezeën. Vervolgens werd het monster met de kruisslagmolen verfijnd tot 200 μm . Het houtmonster werd vervolgens gehomogeniseerd op de rollenbank en manueel verdeeld over de verschillende monsterrecipiënten.

Het oliemonster (2004/olie) werd gehomogeniseerd m.b.v. een mixer gedurende 4 uur. De verschillende deelstalen werden genomen onder voortdurend roeren.

De baggerspecie (2004/baggerspecie) werd gedroogd bij 40°C en fijngemalen met de kogelmolen. Het verfijnde monster werd 3 maal geriffeld en verdeeld over de verschillende monsterrecipiënten.

Het vliegias (2004/vliegias) is een fijn poedervormig monster. Na droging bij 40°C werd het monster gehomogeniseerd op de rollenbank en manueel verdeeld over de verschillende monsterrecipiënten.

Aan de deelnemende laboratoria werden de verschillende ringtestmonsters verdeeld tijdens de Werkgroepvergadering Anorganische Analyses van 4 juni 2004. Bijkomend werd aan de laboratoria een informatiebrief bezorgd waarin een duidelijke omschrijving van de monsters werd gegeven en tevens werden enkele aandachtspunten geformuleerd die – proefondervindelijk vastgesteld binnen het Vito laboratorium – noodzakelijk zijn voor het uitvoeren van een correcte analyse (Bijlage 1). De resultaten dienden gerapporteerd te worden vóór 25 augustus 2004, gebruik makend van elektronisch verstuurd formulieren.

4.2 Ringtestresultaten

De ruwe data, ontvangen van de deelnemende laboratoria, zijn toegevoegd in bijlage 2. Van labo 1 werden voor de parameters F en Cl alle resultaten systematisch verwijderd omwille van te hoge afwijkingen. Vervolgens werden de verschillende datasets onderworpen aan een uitschieterstest. Met de Grubbs test (95% betrouwbaarheidsinterval, 2-zijdig) werden de uitschieters bepaald en verwijderd. Vervolgens werd voor elke parameter per monster en per destructiemethode de gemiddelde waarde en de relatieve standaarddeviatie berekend.

De bekomen resultaten worden getoond in onderstaande tabellen.

Legende bij onderstaande tabellen:

FA flow analyser (doorstroomanalyzesysteem)
CFA continuous flow analyser
SFA segmented flow analyser
ISE ion selectieve elektrode
IC ionenchromatografie
Titrim. titrimetrisch
HPA hoge druk verassing
ICP-AES geïnduceerd gekoppeld plasma atoomemissie spectrometrie
WD-XRF golflengte dispersieve X-stralenfluorescentie spectrometrie

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

Italic resultaten: uitschieters bepaald met Grubbs test

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

4.2.1 Fluor resultaten

4.2.1.1 Bepaling van F in hout- en oliemonsters

Voor de bepaling van fluor in de houtmonsters en het oliemonster is de bomverbranding de referentiemethode. Deze destructiemethode werd door alle deelnemende laboratoria toegepast. Als alternatieve methode voor de analyse van de houtmonsters werd door 1 labo hydrolyse toegepast. De analytische bepaling werd uitgevoerd met flow analyser, ion-

selectieve electrode of ionenchromatografie. In Tabel 8 en Tabel 9 zijn de F resultaten weergegeven van de 2 houtmonsters.

Tabel 8: Fluor resultaten van houtmonster 1 (2004/hout1)

	<i>Analyse- methode</i>	<i>Procedure</i>	<i>Referentiemethode = bomverbranding</i>	<i>Hydropyrolyse</i>
			<i>mg/kg ds</i>	<i>mg/kg ds</i>
Vito	FA	1g/100ml-H2O	15,2	
	FA	1g/100ml-H2O	11,6	
Labo 1	ISE	0,5g/50ml-H2O	<u>113</u>	
	ISE	0,5g/50ml-H2O	<u>92</u>	
	ISE	0,5g/50ml-H2O	<u>96</u>	
Labo 2	IC	0,5g/100ml- H2O	< 20	
	IC	0,5g/50ml-NaOH	31	
Labo 3	ISE	1g/100ml-H2O	19,9	
	ISE	1,2g/100ml-H2O	20,1	
Labo 4	ISE	1g/100 ml-KOH	235	
	IC	1g/100ml-KOH	159	
Labo 5	ISE	1g/100ml-H2O	21,3	
	IC	1g/100ml-H2O	17,9	
	ISE	0,5g/100ml-H2O	-	13
Labo 6	SFA+ISE	1,2g/50ml-HNO3-H2O	11,6	
	IC	1,2g/50ml-HNO3-H2O	9,9	
Labo 7	ISE	1g/100 ml-HCO3/CO3	34,1	
Gemidd.			19,3	13
Stdev			8,1	
% RSD			41,9	

Tabel 9: Fluor resultaten van houtmonster 2 (2004/hout2)

	<i>Analyse- methode</i>	<i>Procedure</i>	<i>Referentiemethode = bomverbranding</i>	<i>Hydropyrolyse</i>
			<i>mg/kg ds</i>	<i>mg/kg ds</i>
Vito	FA	1g/100ml-H2O	12,1	
	FA	1g/100ml-H2O	12,4	
Labo 1	ISE	0,5g/50ml-H2O	<u>136</u>	
	ISE	0,5g/50ml-H2O	<u>99</u>	
	ISE	0,5g/50ml-H2O	<u>94</u>	
Labo 2	IC	0,5g/100ml- H2O	< 20	
	IC	0,5g/50ml-NaOH	32	
Labo 3	ISE	1g/100ml-H2O	14,2	
	ISE	1g/100ml-H2O	14,4	
Labo 4	ISE	1g/100 ml-KOH	46,5	
	IC	1g/100ml-KOH	17	
Labo 5	ISE	1g/100ml-H2O	19,2	
	IC	1g/100ml-H2O	19,9	
	ISE	0,5g/100ml-H2O		19,1
Labo 6	SFA+ISE	1,2g/50ml-HNO3-H2O	15	
	IC	1,2g/50ml-HNO3-H2O	14	
Gemidd.			15,4	19,1
Stdev			2,8	
% RSD			18,1	

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

De F resultaten van het oliemonster zijn weergegeven in Tabel 10. De bekomen F waarde is zeer laag en het gemiddelde bedraagt 43 mg/kg ds. Er werden 2 groepen datasets teruggevonden enerzijds rond de meetwaarde van 30 mg/kg ds (4 labo's) en anderzijds rond de meetwaarde van 73 mg/kg ds (2 labo's). Er zijn geen aanwijsbare redenen voor deze verschillen.

Tabel 10: Fluor resultaten van het oliemonster (2004/olie)

	Analyse- methode	Procedure	Referentiemethode = bomverbranding mg/kg ds
Vito	FA	1g/50ml-H ₂ O	27,2
	FA	1g/50ml-H ₂ O	26,6
Labo 1	ISE	0,5g/50ml-H ₂ O	<u>155</u>
	ISE	0,5g/50ml-H ₂ O	<u>116</u>
	ISE	0,5g/50ml-H ₂ O	<u>106</u>
Labo 2	IC	0,5g/100ml- H ₂ O	76
	IC	0,5g/50ml-NaOH	71
Labo 3	ISE	1g/100ml-H ₂ O	30,3
	ISE	2,8g/100ml-H ₂ O	28,6
Labo 4	ISE	1g/100 ml-KOH	130
	IC	1g/100ml-KOH	73
Labo 5	ISE	0,24g/100ml-H ₂ O	48,4
	IC	0,24g/100ml-H ₂ O	43,4
Labo 6	SFA+ISE	1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O	26,6
	IC	1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O	29,0
Labo 7	ISE	1g/100 ml-HCO ₃ /CO ₃	33,7
Gemidd.			42,8
Stdev			19,6
% RSD			45,9

4.2.1.2 Bepaling van F in baggerspecie en vliegas

Voor de bepaling van F in moeilijk verbrandbare monsters zoals baggerspecie en vliegas wordt als ontsluitingsmethode de hydropyrolyse voorgeschreven. Een aantal laboratoria hebben deze destructiemethode toegepast. Daarnaast werd eveneens de bomverbranding en de destillatiemethode toegepast. De resultaten voor F van de baggerspecie en het vliegas worden getoond in Tabel 11 en Tabel 12.

Tabel 11: Fluor resultaten van baggerspecie (2004/baggerspecie)

	Analyse- methode	Procedure	Ref.methode = hydropyrolyse	Bom	Destillatie
			mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	FA FA FA	0,5g/100ml-H2O 1g/100ml-oil-H2O 1g/100ml-oil-H2O	218	124 125	
Labo 1	ISE ISE ISE	0,25g/50ml-iso-prop.-H2O 0,25g/50ml-iso-prop.-H2O 0,25g/50ml-iso-prop.-H2O		449 258 359	
Labo 2	IC IC	0,5g/100ml- paraff.-H2O 0,5g/50ml-paraff.-NaOH		140 126	
Labo 3	ISE ISE	1,1g/100ml-paraff.-H2O 1,6g/100ml-paraff.-H2O			201 208
Labo 4	ISE IC ISE	1g/100 ml-paraff.-KOH 1g/100 ml-paraff.-KOH 1g/100ml-paraff.-NaOH		87 58	117
Labo 5	ISE IC ISE	0,5g/100ml-H2O 0,5g/100ml-H2O 1g/100ml-H2O	207 193	54,5	
Labo 6	SFA+ISE	0,5g/50 ml H2O	238		
Labo 7	ISE	0,5g/100 ml H2O	318		
Gemidd.			235	102	175
Stdev			49,3	35,2	50,6
% RSD			21,0	34,5	28,9

De bekomen resultaten bevestigen de bevindingen van het uitgevoerde onderzoek in 2003. Bij toepassing van de hydropyrolyse destructiemethode worden maximale rendementen bekomen voor fluor. Een onderschatting van het fluor gehalte wordt bekomen indien het monster wordt gedestruëerd door bomverbranding. Daarnaast kan uit de analyseresultaten afgeleid worden dat bij een goede uitvoering van de destillatiemethode op dit monster vergelijkbare resultaten worden bekomen als met de hydropyrolyse ontsluitingsmethode. Deze resultaten worden zowel voor het vliegias als voor het baggerspecie bekomen.

De destillatie destructiemethode is in de internationale normmethoden enkel beschreven voor de matrices water en afvalwater nl. in ISO 10359-2¹⁰, vertaald in CMA methode CMA/2/I/C.1.1, en in Standard Methods 4500 F.¹¹ Voor vaste matrices zijn er geen normmethoden ter beschikking. Als opmerking bij de ISO methode wordt vermeld dat bij de destillatiemethode enkel anorganische fluor wordt bepaald. Onderzoek uitgevoerd op Vito heeft verder aangetoond dat voor welbepaalde organo-fluor verbindingen, volledige terugvinding slechts wordt bekomen door toepassen van de Wickbold destructie. De destillatiemethode kan als alternatieve methode weerhouden worden voor de bepaling van het totaal gehalte aan anorganisch fluor. De ringtestresultaten van F voor het slib en het vliegias tonen, bij een goede uitvoering, vergelijkende resultaten voor de destillatie en de hydropyrolyse destructiemethode. Bij aanwezigheid van organo-fluorverbindingen kunnen met beide methoden mogelijk onvolledige rendementen bekomen worden.

Tabel 12: Fluor resultaten van vliegias (2004/vliegias)

	Analyse- methode	Procedure	Ref.methode = hydropyrolyse	Bom	Destillatie
			mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	FA	0,1g/100ml-H2O	2550		
	FA	0,1g/100ml-H2O	2810		
	FA	0,06g/100ml-oil-H2O		1375	
	FA	0,06g/100ml-oil-H2O		1480	
Labo 1	ISE	0,25g/50ml-iso-prop.-H2O		870	
	ISE	0,25g/50ml-iso-prop.-H2O		896	
	ISE	0,25g/50ml-iso-prop.-H2O		1209	
Labo 2	IC	0,1g/100ml- paraff.-H2O		1000	
	IC	0,1g/50ml-paraff.-NaOH		955	
Labo 3	ISE	0,25g/100ml-paraff.-H2O			2823
	ISE	0,08g/100ml-paraff.-H2O			2770
Labo 4	ISE	0,5g/100 ml-paraff.-KOH		450	
	IC	0,5g/100 ml-paraff.-KOH		407	
	ISE	1g/100ml-paraff.-NaOH			1955
Labo 5	ISE	0,5g/100ml-H2O	2979		
	IC	0,5g/100ml-H2O		653	
	ISE	0,5g/100ml-H2O		611	
Labo 6	SFA+ISE	0,5g/50 ml H2O	2490		
Labo 7	ISE	0,5g/100 ml H2O	3140		
Gemidd.			2794	866	2516
Stdev			276,7	406,5	486,6
% RSD			9,9	46,9	19,3

4.2.1.3 Besluit fluor bepaling

De bekomen resultaten van de ringtest bevestigen dat voor de bepaling van fluor in gemakkelijk verbrandbare materialen de bomverbranding als referentiemethode kan toegepast worden. Voor moeilijk verbrandbare materialen is het noodzakelijk om hydropyrolyse toe te passen. In Tabel 13 wordt een overzicht gegeven van de toepasbare methoden per matrixtype voor de bepaling van F in afvalstoffen. De destillatiemethode wordt weerhouden als een gelijkwaardige alternatieve methode voor de bepaling van anorganisch fluor.

Tabel 13: Overzicht meetmethoden voor de bepaling van F in afvalstoffen

	Fluor Referentiemethode	Fluor Alternatieve methoden
Olie	Bom + ISE	Bom + FA/IC
Polymeer		Wickbold + FA/ISE/IC
Hout		
Steenkool	Bom + ISE	Bom + FA/IC
		Hydropyrolyse+ FA/ISE/IC
		Wickbold + FA/ISE/IC
Klei	Hydropyrolyse + ISE	Hydropyrolyse + FA/IC
Sediment		Wickbold + FA/ISE/IC
Vliegias		Destillatie + FA/ISE/IC
Varia		

4.2.2 Chloor resultaten

4.2.2.1 Bepaling van chloor in houtmonsters

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

Tabel 14: Chloor resultaten van houtmonster 1 (2004/hout1)

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

De gemiddelde meetwaarde na bomverbranding van de houtmonsters bedraagt voor Cl 1000 mg/kg ds resp. 442 mg/kg ds. De % RSD is gesitueerd rond 10 % (8% resp. 12%) wat aanvaardbaar is. De resultaten na HPA ontsluiting bevestigen deze gemiddelde meetwaarden. Na hydropyrolyse wordt een afwijkend meetresultaat bekomen voor beide houtmonsters. De resultaten van de WD-XRF analyse benaderen de gemiddelde meetwaarden.

Gezien de bekomen meetwaarden gesitueerd zijn rond de richtwaarde van de samenstellingsvoorwaarden van niet verontreinigd hout voor Cl (i.e. 600 mg/kg ds), wordt een duidelijk beeld verkregen van de analytische meetspreiding rond deze richtwaarde.

Tabel 15: Chloor resultaten van houtmonster 2 (2004/hout2)

	Analyse- methode	Procedure	Ref.methode = bom	Hydropyr.	HPA	WD-XRF
			mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	IC	1g/100ml-H2O	393			
	IC	1g/100ml-H2O	366			
	ICP-AES	0,5g/100 ml			457	
	ICP-AES	0,5g/100 ml			416	
	WD-XRF	6g				518
Labo 1	IC	0,5g/50ml-H2O	< 10			
	IC	0,5g/50ml-H2O	< 10			
	IC	0,5g/50ml-H2O	< 10			
Labo 2	IC	0,5g/100ml- H2O	501			
	IC	0,5g/50ml-NaOH	510			
Labo 3	IC	1g/100ml-H2O	484			
	IC	1g/100ml-H2O	500			
Labo 4	IC	1g/100 ml-KOH	525			
	IC	1g/100 ml-KOH	477			
	IC	1g/100ml-KOH	448			
Labo 5	IC	1g/100ml-H2O	656			
	CFA	1g/100ml-H2O	682			
	IC	0,5g/100ml-H2O		254		
Labo 6	Titrim.	1,2g/50ml-HNO3-H2O	389			
	SFA	1,2g/50ml-HNO3-H2O	383			
	IC	1,2g/50ml-HNO3-H2O	415			
Labo 7	IC	1g/100ml-HCO3/CO3	352			
Gemidd.			442	254	437	518
Stdev			54,6		29,0	
% RSD			12,4		6,6	

4.2.2.2 Bepaling van chloor in het oliemonster en de baggerspecie

De bekomen ringstestresultaten voor de bepaling van chloor in het oliemonster en de baggerspecie zijn weergegeven in Tabel 16 en Tabel 17. De referentiemethode is de bomverbranding die door alle deelnemende laboratoria werd toegepast. Alternatief werd voor het oliemonster een microcoulometrische bepaling doorgevoerd alsook een HPA destructie. Voor de baggerspecie werd de hydropyrolyse en de HPA destructie eveneens geëvalueerd en een rechtsreekse bepaling met WD-XRF werd toegepast.

De resultaten bekomen na bomverbranding hebben voor beide monsters een vergelijkbaar patroon. Een lage gemiddelde waarde (tussen 200 en 300 mg/kg ds) wordt bekomen met hoge meetspreidingen rond 75%. Een mogelijke reden voor deze hoge meetspreiding is het lage gehalte aan chloor waardoor de bijdrage van de analytische meetfout kan doorwegen op het uiteindelijke resultaat. Om deze fout te reduceren is het noodzakelijk om een grotere hoeveelheid monster in bewerking te nemen of een kleinere hoeveelheid absorptieoplossing te gebruiken waardoor een hoger chloor gehalte in de oplossing aanwezig is.

De analysesresultaten van Labo 2 ondersteunen deze veronderstelling. Het labo voerde immers voor beide monsters (olie en baggerspecie) 2 destructies uit waarbij enerzijds 0.5g monster werd opgelost in 100 ml en anderzijds in 50 ml absorptievloeistof. Bij de laatste

destructie zal de analytische meetfout lager liggen omwille van de hogere chloorconcentratie in de oplossing. Bij omrekening naar het gehalte chloor in vaste stof wordt uiteindelijk een lagere meetwaarde (288 ipv 802 mg/kds voor olie en 180 ipv 505 mg/kg ds voor baggerspecie) bekomen die vermoedelijk de reële waarde beter benaderd. Als benadering voor de reële waarde kan de meetwaarde van de HPA destructie (124 mg/kg ds voor olie en 167 mg/kg ds voor baggerspecie) gehanteerd worden omdat reeds vroeger werd aangetoond dat deze techniek juiste en reproduceerbare resultaten geeft.

Tabel 16: Chloor resultaten van het oliemonster (2004/olie)

	Analyse- methode	Procedure	Ref.methode = bom	Micro- coulometr.	HPA
			mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	IC	1g/50ml-H2O	103		
	IC	1g/50ml-H2O	94		
	ICP-AES	0,5g/100 ml			142
	ICP-AES	0,5g/100 ml			105
Labo 1	IC	0,5g/50ml-H2O	<u>1842</u>		
	IC	0,5g/50ml-H2O	<u>1043</u>		
	IC	0,5g/50ml-H2O	<u>1123</u>		
Labo 2	IC	0,5g/100ml- H2O	802		
	IC	0,5g/50ml-NaOH	288		
Labo 3	IC	1g/100ml-H2O	533		
	IC	2,8g/100ml-H2O	541		
Labo 4	IC	1g/100 ml-KOH	191		
	IC	1g/100 ml-KOH	372		
	IC	1g/100ml-KOH	178		
Labo 5	IC	0,25g/100ml-H2O	653		
	CFA	0,25g/100ml-H2O	718		
Labo 6	SFA	1,2g/50ml-HNO3-H2O	96		
	IC	1,2g/50ml-HNO3-H2O	97		
	microcoul.			84	
Labo 7	IC	1g/100ml-HCO3/CO3	56		
Gemidd.			337	84	124
Stdev			255,3		26,2
% RSD			75,7		21,2

Tabel 17: Chloor resultaten van baggerspecie (2004/baggerspecie)

	Analyse- methode	Procedure	Ref.methode = bom	Hydropyr.	HPA	WD-XRF
			mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	IC	1g/100ml-oil-H2O	117			
	IC	1g/100ml-oil-H2O	111			
	ICP-AES	0,5g/100 ml			183	
	ICP-AES	0,5g/100 ml			150	
	WD-XRF	10g				288
Labo 1	IC	0,25g/50ml-iso-prop.-H2O	<u>805</u>			
	IC	0,25g/50ml-iso-prop.-H2O	<u>723</u>			
	IC	0,25g/50ml-iso-prop.-H2O	<u>972</u>			
Labo 2	IC	0,5g/100ml- paraff.-H2O	505			
	IC	0,5g/50ml-paraff.-NaOH	180			
Labo 3	IC	1,1g/100ml-paraff.-H2O	161			
	IC	1,6g/100ml-paraff.-H2O	131			
Labo 4	IC	1g/100 ml-paraff.-KOH	203			
	IC	1g/100ml-paraff.-KOH	114			
Labo 5	IC	1g/100ml-H2O	425			
	CFA	1g/100ml-H2O	374			
	IC	0,5g/100ml-H2O		329		
Labo 6	Titrim.	1,2g/50ml-HNO3-H2O	< 100			
	SFA	1,2g/50ml-HNO3-H2O	< 100			
	IC	1,2g/50ml-HNO3-H2O	< 100			
Labo 7	IC	1g/100ml-HCO3/CO3	90			
Gemidd.			219	329	167	288
Stdev			146,2		23,3	
% RSD			66,7		14,0	

4.2.2.3 Bepaling van chloor in vliegias

De ringtestresultaten van chloor in het vliegias zijn beschreven in Tabel 18. De referentiemethode voor chloor is de bomverbranding en werd door alle deelnemende laboratoria toegepast. Als alternatieve ontsluitingsmethode werd de HPA destructie toegepast en een waterige uitloging (L/S 10). Als rechtstreekse methode werd de WD-XRF analyse uitgevoerd.

Indien alle resultaten na bomverbranding (excl. Labo 1) in rekening worden gebracht, wordt een gemiddelde meetwaarde van 77.600 mg/kg ds met een hoge meetspreiding van 40%. Na HPA destructie en na een waterige uitloging wordt een meetwaarde van \pm 110.000 mg/kg ds bekomen. Gezien het feit dat chloor in het monster vermoedelijk aanwezig zal zijn als zouten, zal de waterige uitloging de beste benadering geven van de juiste waarde. Deze waarde (110.000 mg/kg ds) wordt tevens teruggevonden bij toepassing van de HPA destructie. Herberekening van de resultaten na bomverbranding waarbij de lage waarden buiten beschouwing worden genomen, resulteert in een gemiddelde meetwaarde van 102.000 mg/kg ds met een meetspreiding van 10%.

Tabel 18: Chloor resultaten van vliegias (2004/vliegias)

	Analyse- methode	Procedure	Ref.methode = bom	L/S10- uitloging	HPA	WD-XRF	Ref.methode = bom*
			mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	IC	0,06g/100ml-oil-H2O	90625				90625
	IC	0,06g/100ml-oil-H2O	110458				110458
	ICP-AES	0,5g/100 ml			108884		
	ICP-AES	0,5g/100 ml			111184		
	WD-XRF	10g				127000	
Labo 1	IC	0,25g/50ml-iso-prop.-H2O	106454	-	-	-	106454
	IC	0,25g/50ml-iso-prop.-H2O	98734	-	-	-	98734
	IC	0,25g/50ml-iso-prop.-H2O	108977	-	-	-	108977
Labo 2	IC	0,1g/100ml- paraff.-H2O	42445				-
	IC	0,1g/50ml-paraff.-NaOH	66000				-
Labo 3	FIA	0,25g/100ml-paraff.-H2O	105320				105320
	FIA	0,08g/100ml-paraff.-H2O	103912				103912
Labo 4	IC	0,5g/100 ml-paraff.-KOH	26600				-
	IC	0,5g/100ml-paraff.-NaOH	35100				-
Labo 5	IC	0,5g/100ml-H2O	87072				87072
	CFA	0,5g/100ml-H2O	69802				-
Labo 6	Titrim. SFA	0,2g/50ml-HNO3-H2O	116510				116510
				113000			
Gemidd.			77622	113000	110034	127000	102316
Stdev			30711		1626		10083
% RSD			39,6		1,5		9,9

* resultaten zonder lage meetwaarden

4.2.2.4 Besluit chloor bepaling

De bekomen resultaten van de ringtest bevestigen dat de bomverbranding als referentiemethode kan toegepast worden. Niettegenstaande dienen een aantal laboratoria actie te ondernemen om hun methode te optimaliseren. Specifieke aandacht dient besteed te worden aan de hoeveelheid materiaal dat in bewerking dient genomen te worden: bij lage chloor gehalte dient voldoende monster gedeutereerd te worden om de analytische meetspreiding te reduceren, bij hoge chloor gehalten dient een kleine hoeveelheid monster gedeutereerd te worden om hoge destructierendementen te bekomen.

Als alternatieve gelijkwaardige methode kan de HPA destructie worden toegepast. In Tabel 19 wordt een overzicht gegeven van de toepasbare methoden per matrixtype voor de bepaling van Cl in afvalstoffen.

Tabel 19: Overzicht meetmethoden voor de bepaling van Cl in afvalstoffen

	Chloor Referentiemethode	Chloor Alternatieve methoden
Olie	Bom + IC	Bom + ICP-AES
Hout		HPA + ICP-AES
Steenkool		Bom + FA ⁽¹⁾
Klei		Bom + titrimetrie ⁽¹⁾
Sediment		
Vliegias		
Varia		

	Chloor Referentiemethode	Chloor Alternatieve methoden
Polymeer	Bom + IC	Bom + ICP-AES Bom + FA ⁽¹⁾ Bom + titrimetrie ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Er dient echter opgemerkt te worden dat naast Cl ook Br wordt gedetecteerd. Deze analytische bepaling omvat dus een totaal halogeen bepaling en geen afzonderlijk bepaling van Cl en Br.

4.2.3 Zwavel resultaten

4.2.3.1 Bepaling van zwavel in hout- en oliemonsters

De referentiemethode voor de bepaling van zwavel in hout- en oliemonsters is de bomverbranding. Deze methode werd door alle deelnemende laboratoria toegepast. Als alternatieve methoden werd een zuurdestructie met enerzijds HF:HNO₃:HCl (CMA/2/II/A.3) en anderzijds met 20% HNO₃ toegepast, alsook een destructie met HPA. Een rechtstreekse analyse van het monster werd uitgevoerd met WD-XRF.

De resultaten voor de houtmonsters zijn weergegeven in Tabel 20 resp. Tabel 21.

Tabel 20: Zwavel resultaten van houtmonster 1 (2004/hout1)

	Analyse- methode	Procedure	Ref.meth. = bom	MG 20% HNO ₃	MG HF:HNO ₃ :HCl	HPA	WD-XRF
			mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	IC	1g/100ml-H ₂ O	761				
	IC	1g/100ml-H ₂ O	724				
	ICP-AES	0,5g/100 ml			972		
	ICP-AES	0,5g/100 ml			961		
	ICP-AES	0,5g/100 ml				934	
	ICP-AES	0,5g/100 ml				881	
	WD-XRF	6g					1060
Labo 1	IC	0,5g/50ml-H ₂ O	864				
	IC	0,5g/50ml-H ₂ O	821				
	IC	0,5g/50ml-H ₂ O	741				
Labo 2	IC	0,5g/100ml-H ₂ O	768				
	IC	0,5g/50ml-NaOH	761				
	ICP-AES	1g/40 ml		971			
Labo 3	IC	1g/100ml-H ₂ O	2251				
	IC	1,2g/100ml-H ₂ O	2208				
Labo 4	IC	1g/100 ml-KOH	584				
	IC	1g/100 ml-KOH	563				
	IC	1g/100ml-KOH	601				
Labo 5	IC	1g/100ml-H ₂ O	637				
	ICP-AES	0,35g/100ml			929		
	ICP-AES	1g/100ml-H ₂ O	763				
Labo 6	ICP-AES	1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O	793				
	IC	1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O	703				
Labo 8	ICP-AES				777		
Gemidd.			720	971	910	908	1060
Stdev			91,5		90,4	37,5	
% RSD			12,7		9,9	4,1	

Het gemiddeld zwavel gehalte na bomverbranding bedraagt voor houtmonster 1 en 2 720 mg/kg ds resp. 902 mg/kg ds met een meetspreiding van 13% resp. 9%, wat aanvaardbaar is. Zuurdestructies met microgolfoven resulteren gemiddeld in een hogere meetwaarde, maar de significantie hiervan is niet eenduidig voor beide houtmonsters. De resultaten na HPA destructie bevestigen bij houtmonster 1 de resultaten van de andere zuurdestructies, terwijl bij houtmonster 2 gelijkwaardige resultaten met de bomverbranding worden bekomen.

Tabel 21: Zwavel resultaten van houtmonster 2 (2004/hout2)

	Analyse- methode	Procedure	Ref.meth. = bom	MG 20% HNO3	MG HF:HNO3:HCl	HPA	WD-XRF
			mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	IC	1g/100ml-H2O	937				
	IC	1g/100ml-H2O	964				
	ICP-AES	0,5g/100 ml			1210		
	ICP-AES	0,5g/100 ml			1190		
	ICP-AES	0,5g/100 ml				943	
	ICP-AES	0,5g/100 ml				951	
	WD-XRF	6g					1380
Labo 1	IC	0,5g/50ml-H2O	833				
	IC	0,5g/50ml-H2O	945				
	IC	0,5g/50ml-H2O	1006				
Labo 2	IC	0,5g/100ml-H2O	927				
	IC	0,5g/50ml-NaOH	865				
	ICP-AES	1g/40 ml		1241			
Labo 3	IC	1g/100ml-H2O	2973				
	IC	1g/100ml-H2O	2935				
Labo 4	IC	1g/100 ml-KOH	793				
	IC	1g/100 ml-KOH	957				
	IC	1g/100ml-KOH	810				
Labo 5	IC	1g/100ml-H2O	780				
	ICP-AES	0,35g/100ml			1210		
	ICP-AES	1g/100ml-H2O	861				
Labo 6	ICP-AES	1,2g/50ml-HNO3-H2O	1010				
	IC	1,2g/50ml-HNO3-H2O	938				
Labo 8	ICP-AES				741		
Gemidd.			902	1241	1088	947	1380
Stdev			77,2		231,4	5,7	
% RSD			8,6		21,3	0,6	

De zwavel resultaten van het oliemonster (2004/olie) zijn weergegeven in Tabel 22. Vergelijkbare bevindingen in analyseresultaten als met de houtmonsters worden bekomen. Het gemiddelde zwavelgehalte na bomverbranding bedraagt 6340 mg/kg ds met een meetspreiding van 8%, wat aanvaardbaar is. De meetwaarde na zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl liggen gemiddeld hoger, terwijl de resultaten na HPA aansluiten bij de resultaten na bomverbranding.

Gezien het feit dat zowel voor de houtmonsters als het oliemonster over de verschillende laboratoria heen aanvaardbare meetspreidingen worden bekomen bij toepassing van de bomverbranding, kan deze ontsluitingsmethode weerhouden worden als referentiemethode.

Tabel 22: Zwavel resultaten van het oliemonster (2004/olie)

	Analyse- methode	Procedure	Referentiemethode = bomverbranding	MG HF:HNO ₃ :HCl	HPA
			mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	IC	1g/50ml-H ₂ O	6647		
	IC	1g/50ml-H ₂ O	6577		
	ICP-AES	0,5g/100 ml		7440	
	ICP-AES	0,5g/100 ml		7450	
	ICP-AES	0,5g/100 ml			5806
	ICP-AES	0,5g/100 ml			5659
Labo 1	IC	0,5g/50ml-H ₂ O	6967		
	IC	0,5g/50ml-H ₂ O	6126		
	IC	0,5g/50ml-H ₂ O	6229		
Labo 2	IC	0,5g/100ml-H ₂ O	10950		
	IC	0,5g/50ml-NaOH	6042		
	ICP-AES	1g/500 ml		2493	
Labo 3	FIA	1g/100ml-H ₂ O	5685		
	FIA	2,8g/100ml-H ₂ O	5729		
Labo 4	IC	1g/100 ml-KOH	6470		
	IC	1g/100 ml-KOH	6770		
	IC	1g/100ml-KOH	6835		
Labo 5	IC	0,25g/100ml-H ₂ O	5823		
	ICP-AES	0,15g/100ml		7390	
	ICP-AES	0,25g/100ml-H ₂ O	5560		
Labo 6	ICP-AES	1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O	6902		
	IC	1,2g/50ml-HNO ₃ -H ₂ O	6742		
Labo 7	IC	1g/100ml-HCO ₃ /CO ₃	12530		
Gemidd.			6340	7427	5733
Stdev			485,0	32,1	103,9
% RSD			7,6	0,4	1,8

4.2.3.2 Bepaling van zwavel in baggerspecie en vliegias

De referentiemethode voor de bepaling van zwavel in baggerspecie en vliegias is een zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl conform CMA/2/II/A.3. Deze ontsluitingsmethode werd door de verschillende laboratoria toegepast. Als alternatieve destructiemethode werd de bomverbranding en de HPA geëvalueerd. De monsters werden rechtstreeks geanalyseerd met WD-XRF.

De gerapporteerde zwavel resultaten voor het baggerspecie (2004/baggerspecie) zijn weergegeven in Tabel 23. De gemiddelde zwavelconcentratie bekomen na zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl bedraagt 2600 mg/kg ds met een spreiding van 10%, wat aanvaardbaar is. De resultaten na bomverbranding tonen een onderschatting van het werkelijk gehalte aan zwavel. De gemiddelde waarde bedraagt immers 1519 mg/kg ds. Deze resultaten bevestigen de bevindingen van de in 2003 uitgevoerde onderzoeksstudie en tonen dus duidelijk aan dat een zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl noodzakelijk is om het 'totaal' gehalte aan zwavel te bepalen.

De zwavelconcentratie bekomen na HPA destructie resulteert in een lagere waarde dan deze bekomen na zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl.

Tabel 23: Zwavel resultaten van baggerspecie (2004/baggerspecie)

	Analyse- methode	Procedure	Ref.meth. HF:HNO ₃ :HCl	MG 20% HNO ₃	Bom	HPA	WD-XRF
			mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	ICP-AES	0,5g/100 ml	2530				
	ICP-AES	0,5g/100 ml	2560				
	IC	1g/100ml-oil-H ₂ O			1876		
	IC	1g/100ml-oil-H ₂ O			2011		
	ICP-AES	0,5g/100ml				2108	
	ICP-AES	0,5g/100ml				1847	
	WD-XRF	10g					6520
Labo 1	ICP-AES	0,25g/100 ml	2038				
	ICP-AES	0,25g/100 ml	2463				
	ICP-AES	0,25g/100 ml	2541				
Labo 2	ICP-AES	1g/100 ml		8626			
Labo 3	ICP-AES	0,2g/100 ml	2977				
	ICP-AES	0,1g/100 ml	2722				
	ICP-AES	0,15g/100 ml	2803				
Labo 4	ICP-AES	0,25g/100ml	2900				
	ICP-AES	0,25g/100ml	2980				
	ICP-AES	0,25g/100ml	2840				
	IC	1g/100ml-paraff.-KOH			1130		
	IC	1g/100ml-paraff.-KOH			1400		
Labo 5	ICP-AES	0,5g/100 ml	2290				
	IC	1g/100ml-H ₂ O			1236		
	ICP-AES	1g/100ml-H ₂ O			1460		
Labo 6	ICP-AES	0,5g/50 ml	2628				
Labo 7	ICP-AES	0,25g/50ml	2160				
Labo 8	ICP-AES		2632				
Labo 9	ICP-AES	1g/100 ml	2525				
	ICP-AES	0,5g/100 ml	2616				
Gemidd.			2600	8626	1519	1978	6520
Stdev			266		352	185	
% RSD			10,2		23,2	9,3	

De bekomen zwavel resultaten voor het vliegias (2004/vliegias) zijn weergegeven in Tabel 24. Het gemiddelde zwavelgehalte na zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl bedraagt 31700 mg/kg ds met een lage meetspreiding van 7%. Analooq aan de resultaten van het baggerspecie resulteert de toepassing van de bomverbranding in onvolledige rendementen voor de zwavel bepaling (i.e. 17600 mg S/kg ds).

Zoals bij de chloor bepaling reeds beschreven, werd van het vliegias eveneens een waterige uitloging uitgevoerd. Het zwavelgehalte van 27700 mg/kg ds in het eluaat is een onderschatting t.o.v. de gemiddelde zwavelconcentratie na zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl. Vermoedelijk is een deel van de zwavel aanwezig als zout, terwijl een andere fractie meer geïncorporeerd is in de structuur en bijgevolg moeilijker vrijzetbaar. De zwavelconcentratie bekomen na HPA destructie resulteert in een lagere waarde dan deze bekomen na zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl.

Tabel 24: Zwavel resultaten van vliegas (2004/vliegas)

	Analyse- methode	Procedure	Ref.meth. HF:HNO ₃ :HCl	MG 20% HNO ₃	Bom	LS10- uitloging	HPA	WD-XRF
			mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg ds
Vito	ICP-AES	0,5g/100 ml	31100					
	ICP-AES	0,5g/100 ml	30800					
	IC	0,06g/100ml-oil-H ₂ O			24955			
	IC	0,06g/100ml-oil-H ₂ O			28479			
	ICP-AES	0,5g/100ml					23819	
	ICP-AES	0,5g/100ml					24045	
	WD-XRF	10g						35600
Labo 1	ICP-AES	0,25g/100 ml	33567					
	ICP-AES	0,25g/100 ml	32114					
	ICP-AES	0,25g/100 ml	34341					
Labo 2	ICP-AES	0,25g/100 ml		33441				
Labo 3	ICP-AES	0,2g/100 ml	32386					
	ICP-AES	0,1g/100 ml	32347					
	ICP-AES	0,15g/100 ml	35568					
Labo 4	ICP-AES	0,25g/100ml	31500					
	ICP-AES	0,25g/100ml	31400					
	ICP-AES	0,25g/100ml	32500					
	IC	0,5g/100ml-paraff.- KOH			10000			
Labo 5	ICP-AES	0,3g/100 ml	31000					
	IC	0,5g/100ml-H ₂ O			13722			
	ICP-AES	0,5g/100ml-H ₂ O			16100			
Labo 6	ICP-AES	0,5g/50 ml	33000					
	SFA	H ₂ O				27700		
Labo 7	ICP-AES	0,25g/50ml	26770					
Labo 8	ICP-AES		27550					
Labo 9	ICP-AES	0,5g/100 ml	32376					
	ICP-AES	0,25g/100 ml	30521					
Gemidd.			31696	33441	17633	27700	23932	35600
Stdev			2150,2		7390,5		160	
% RSD			6,8		41,9		0,7	

4.2.3.3 Besluit zwavel bepaling

Gebaseerd op de studie van 2003 en de bekomen ringtestresultaten kan besloten worden dat voor gemakkelijk verbrandbare materialen zoals hout en olie, de bomverbranding als referentiemethode kan toegepast worden. Voor moeilijk verbrandbare materialen zoals baggerspecie en vliegas, is het voor het bekomen van maximale rendementen noodzakelijk om de HF:HNO₃:HCl destructiemethode toe te passen.

In Tabel 25 wordt een overzicht gegeven van de toepasbare methoden per matrixtype voor de bepaling van S in afvalstoffen.

Tabel 25: Overzicht meetmethoden voor de bepaling van S in afvalstoffen

	Zwavel Referentiemethode	Zwavel Alternatieve methoden
Olie	Bom + IC	Bom + ICP-AES
Steenkool		HPA + ICP-AES
Hout		
Polymeer		
Klei	Microgolf + ICP-AES ⁽¹⁾	HPA + ICP-AES
Sediment		
Vliegas		
Varia		

⁽¹⁾ Microgolf zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl conform CMA/2/II/A.3

5 ALGEMEEN BESLUIT

De bekomen resultaten van de ringtest voor de bepaling van fluor, chloor en zwavel bevestigen de bevindingen van de in 2003 uitgevoerde studie.

Voor de bepaling van **fluor** in gemakkelijk verbrandbare materialen kan de bomverbranding (CMA/2/II/B.2) als referentiemethode toegepast worden. Voor moeilijk verbrandbare materialen is het noodzakelijk om hydrolyse (CMA/2/II/B.1) toe te passen.

Voor de bepaling van **chloor** kan de bomverbranding (CMA/2/II/B.2) als referentiemethode toegepast worden voor alle matrices. Niettegenstaande dienen een aantal laboratoria actie te ondernemen om hun methode te optimaliseren. Specifieke aandacht dient besteed te worden aan de hoeveelheid materiaal dat in bewerking dient genomen te worden: bij lage chloor gehalte dient voldoende monster gestedueerd te worden om de analytische meetspreiding te reduceren, bij hoge chloor gehalten dient een kleine hoeveelheid monster gestedueerd te worden om hoge destructierementen te bekomen.

Als alternatieve analysemethode kan de doorstroomanalysetechniek en de titrimetrische bepaling bijkomend opgenomen worden. Hierbij 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.

Voor de bepaling van **zwavel** kan voor gemakkelijk verbrandbare materialen zoals hout en olie, de bomverbranding (CMA/2/II/B.2) als referentiemethode kan toegepast worden. Voor moeilijk verbrandbare materialen zoals baggerspecie en vliegias, is het noodzakelijk om de HF:HNO₃:HCl destructiemethode (CMA/2/II/A.3) toe te passen.

Samengevat is in Tabel 26 een overzicht gegeven van de referentiemethoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffen.

Tabel 26: Overzicht referentiemethoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffenⁱⁱⁱ

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

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

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

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

Gelijkwaardig aan deze referentiemethode kunnen volgende alternatieve destructie- en meetmethoden (Tabel 27) worden toegepast.

Tabel 27: Overzicht alternatieve methoden voor de bepaling van S, Cl en F in afvalstoffen¹

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

⁽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.

De destillatie destructiemethode wordt eveneens weerhouden als een gelijkwaardige alternatieve methode voor de bepaling van anorganisch fluor.

REFERENTIES

- ¹ C. Vanhoof, Groep AN, V. Corthouts en K. Tirez, *Bepaling van halogenen en zwavel in vaste stoffen*, Vito rapport 2004/MIM/R/07.
- ² Koninklijk Besluit houdende algemeen reglement op giftig afval van 9 februari 1976 (B.S. 14 februari 1976), gewijzigd bij KB van 2 juni 1987 (B.S. 19 juni 1987) en bij besluit van de Vlaamse regering van 13 november 1991 (B.S. 4 januari 1992)
- ³ VLAREA: Besluit van de Vlaamse regering tot vaststelling van het Vlaams reglement inzake afvalvoorkoming en –beheer, 17 december 1997.
- ⁴ Richtlijn 2000/76/EG van het Europees Parlement en de Raad van 4 december 2000 betreffende de verbranding van afval, L332/91.
- ⁵ Richtlijn 2001/80/EG van het Europees Parlement en de Raad van 23 oktober 2001 inzake de beperking van de emissies van bepaalde verontreinigende stoffen in de lucht door grote stookinstallaties, L309/1.
- ⁶ Uitvoeringsplan Houtafval ter beschikking op de OVAM website www.ovam.be.
- ⁷ Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA) ter beschikking op de Vito-website <http://www.vito.be/milieu/milieumetingen8a.htm>.
- ⁸ prEN14582:2002 Characterization of waste – Halogen and sulphur – Oxygen combustion in closed systems and determination methods.
- ⁹ EN13656:2002 Characterization of waste – Microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO₃) and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements in waste.
- ¹⁰ ISO 10359-2:1994 Water quality – Determination of inorganic total fluoride after digestion and distillation.
- ¹¹ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998, 4500 F⁻ B. *Preliminary Distillation Step*.

Bijlage 1

Informatie ringtestmonsters

- Analysemonsters:
 - 2004/Hout1
 - 2004/Hout2
 - 2004/Olie
 - 2004/Baggerspecie
 - 2004/Vliegas
- Te bepalen parameters: fluor, chloor en zwavel
- De verschillende vaste monsters werden reeds gedroogd bij 105°C. Voor analyse dienen de houtmonsters nogmaals gedurende een korte tijd gedroogd te worden.
- De verschillende monsters dienen in ieder geval gedestruëerd te worden volgens de referentiemethode en eventueel volgens een andere alternatieve techniek. Ter informatie worden voor de verschillende monsters de referentiedestructiemethoden gegeven.

	Fluor	Chloor	Zwavel
Olie	Bom + ISE	Bom + IC	Bom + IC
Hout	Bom + ISE	Bom + IC	Bom + IC
Baggerspecie	Hydropyrolyse + ISE	Bom + IC	Microgolf + ICP-AES ⁽¹⁾
Vliegas	Hydropyrolyse + ISE	Bom + IC	Microgolf + ICP-AES ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Microgolf zuurdestructie met HF:HNO₃:HCl conform CMA/2/II/A.3.

Enkele praktische tips:

- Van de houtmonsters, het oliemonster en het baggerspecie dient een voldoende hoeveelheid van het monster (\pm 1g) afgewogen te worden om reproduceerbare resultaten te bekomen. Eventueel dient de destructie sequentieel te worden uitgevoerd. Bv. bomverbranding: 4 x 0.25g afwegen, telkens opgevangen in dezelfde absorptievloeistof.
- Bij bomverbranding van het baggerspecie en het vliegas dienen additieven (bv. olie) te worden toegevoegd om een hogere verbranding te bekomen.
- Het vliegas heeft een hoge belasting waardoor er slechts een kleine hoeveelheid monster dient gedestruëerd te worden.
- Na bomverbranding van het baggerspecie kunnen restanten van het monster aanwezig blijven in de bom.
- De normering van F in houtafval is vastgelegd op 30 mg/kg ds. Deze waarde ligt zeer laag waardoor er bijzondere aandacht dient besteed te worden aan de bekomen rapporteerwaarde van F.

Datum rapportering: woensdag 25 augustus 2004

Bijlage 2

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 1
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> FLUOR	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	113	92	96
2004/Hout2	136	99	94
2004/Olie	155	116	106
2004/Baggerspecie	449	258	359
2004/Vliegas	870	896	1209

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bomdestructie	bomdestructie	bomdestructie
Analysemethode	ionselectief	ionselectief	ionselectief
Gewicht (g)	0,5031	0,5075	0,5112
Eindvolume (g)	58,3	50	52,4
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	deminH2O	deminH2O	deminH2O
Opmerkingen			

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bomdestructie	bomdestructie	bomdestructie
Analysemethode	ionselectief	ionselectief	ionselectief
Gewicht (g)	0,4941	0,5235	0,5038
Eindvolume (g)	56,9	51	50,5
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	deminH2O	deminH2O	deminH2O
Opmerkingen			

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bomdestructie	bomdestructie	bomdestructie
Analysemethode	ionselectief	ionselectief	ionselectief
Gewicht (g)	0,4177	0,522	0,504
Eindvolume (g)	54,7	51,3	50,8
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	deminH2O	deminH2O	deminH2O
Opmerkingen			

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bomdestructie	bomdestructie	bomdestructie
Analysemethode	ionselectief	ionselectief	ionselectief
Gewicht (g)	0,2658	0,2661	0,2472
Eindvolume (g)	51,9	51,5	52,8
Additieven+hoeveelh.	isopropanol: 0.2398 g	isopropanol: 0.2439 g	isopropanol: 0.2518 g
Absorptievloeistof	deminH2O	deminH2O	deminH2O
Opmerkingen	geen hydrolyse	geen hydrolyse	geen hydrolyse

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bomdestructie	bomdestructie	bomdestructie
Analysemethode	ionselectief	ionselectief	ionselectief
Gewicht (g)	0,2637	0,2607	0,2622
Eindvolume (g)	51,4	52,3	68,3
Additieven+hoeveelh.	isopropanol: 0.255 g	isopropanol: 0.2714 g	isopropanol: 0.2628 g
Absorptievloeistof	deminH2O	deminH2O	deminH2O
Opmerkingen	geen hydrolyse	geen hydrolyse	geen hydrolyse

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 1
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> CHLOOR	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	1517	1720	1941
2004/Hout2	< 10	< 10	< 10
2004/Olie	1842	1043	1123
2004/Baggerspecie	805	723	972
2004/Vliegas	106454	98734	108977

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bomdestructie	bomdestructie	bomdestructie
Analysemethode	ionenchromatografie	ionenchromatografie	ionenchromatografie
Gewicht (g)	0,5031	0,5075	0,5112
Eindvolume (g)	58,3	50	52,4
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	deminH2O	deminH2O	deminH2O
Opmerkingen			

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bomdestructie	bomdestructie	bomdestructie
Analysemethode	ionenchromatografie	ionenchromatografie	ionenchromatografie
Gewicht (g)	0,4941	0,5235	0,5038
Eindvolume (g)	56,9	51	50,5
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	deminH2O	deminH2O	deminH2O
Opmerkingen			

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bomdestructie	bomdestructie	bomdestructie
Analysemethode	ionenchromatografie	ionenchromatografie	ionenchromatografie
Gewicht (g)	0,4177	0,522	0,504
Eindvolume (g)	54,7	51,3	50,8
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	deminH2O	deminH2O	deminH2O
Opmerkingen			

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bomdestructie	bomdestructie	bomdestructie
Analysemethode	ionenchromatografie	ionenchromatografie	ionenchromatografie
Gewicht (g)	0,2658	0,2661	0,2472
Eindvolume (g)	51,9	51,5	52,8
Additieven+hoeveelh.	isopropanol: 0.2398 g	isopropanol: 0.2439 g	isopropanol: 0.2518 g
Absorptievloeistof	deminH2O	deminH2O	deminH2O
Opmerkingen			

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bomdestructie	bomdestructie	bomdestructie
Analysemethode	ionenchromatografie	ionenchromatografie	ionenchromatografie
Gewicht (g)	0,2637	0,2607	0,2622
Eindvolume (g)	51,4	52,3	68,3
Additieven+hoeveelh.	isopropanol: 0.255 g	isopropanol: 0.2714 g	isopropanol: 0.2628 g
Absorptievloeistof	deminH2O	deminH2O	deminH2O
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 1
Contactpersoon	

RESULTATEN

Gehalten in mg/kg ds ZWAVEL	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	861	821	741
2004/Hout2	833	945	1006
2004/Olie	6967	6126	6229
2004/Baggerspecie	2038	2463	2541
2004/Vliegas	33567	32114	34341

BESCHRIJVING
ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bomdestructie	bomdestructie	bomdestructie
Analysemethode	ionenchromatografie	ionenchromatografie	ionenchromatografie
Gewicht (g)	0,5031	0,5075	0,5112
Eindvolume (g)	58,3	50	52,4
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	deminH2O	deminH2O	deminH2O
Opmerkingen			

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bomdestructie	bomdestructie	bomdestructie
Analysemethode	ionenchromatografie	ionenchromatografie	ionenchromatografie
Gewicht (g)	0,4941	0,5235	0,5038
Eindvolume (g)	56,9	51	50,5
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	deminH2O	deminH2O	deminH2O
Opmerkingen			

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bomdestructie	bomdestructie	bomdestructie
Analysemethode	ionenchromatografie	ionenchromatografie	ionenchromatografie
Gewicht (g)	0,4177	0,522	0,504
Eindvolume (g)	54,7	51,3	50,8
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	deminH2O	deminH2O	deminH2O
Opmerkingen			

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	MW-destructie	MW-destructie	MW-destructie
Analysemethode	ICP	ICP	ICP
Gewicht (g)	0,2444	0,2489	0,2077
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	HCl/HNO3/HF	HCl/HNO3/HF	HCl/HNO3/HF
Opmerkingen			

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	MW-destructie	MW-destructie	MW-destructie
Analysemethode	ICP	ICP	ICP
Gewicht (g)	0,2573	0,2678	0,2183
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	HCl/HNO3/HF	HCl/HNO3/HF	HCl/HNO3/HF
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 2
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> FLUOR	<i>Meting 1</i> (referentiemethode)	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	< 20	31	
2004/Hout2	< 20	32	
2004/Olie	76	71	
2004/Baggerspecie		140	126
2004/Vliegas		1000	955

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	0,5	0,5	
Eindvolume (g)	100	50	
Additieven+hoeveelh.			
Absorptievloeistof	ultrapuurwater	0,1 N NaOH	
Opmerkingen	bom gekoeld		

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	0,5	0,5	
Eindvolume (g)	100	50	
Additieven+hoeveelh.			
Absorptievloeistof	ultrapuurwater	0,1 N NaOH	
Opmerkingen	bom gekoeld		

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	0,5	0,5	
Eindvolume (g)	100	50	
Additieven+hoeveelh.			
Absorptievloeistof	ultrapuurwater	0,1 N NaOH	
Opmerkingen	bom gekoeld		

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode		bom	bom
Analysemethode		IC	IC
Gewicht (g)		0,5	0,5
Eindvolume (g)		100	50
Additieven+hoeveelh.		0,3 g paraffine	0,3 g paraffine
Absorptievloeistof		ultrapuurwater	0,1 N NaOH
Opmerkingen		bom gekoeld	

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode		bom	bom
Analysemethode		IC	IC
Gewicht (g)		0,1	0,1
Eindvolume (g)		100	50
Additieven+hoeveelh.		0,2 g paraffine	0,2 g paraffine
Absorptievloeistof		ultrapuurwater	0,1 N NaOH
Opmerkingen		bom gekoeld	

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 2
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> CHLOOR	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	957	1044	
2004/Hout2	501	510	
2004/Olie	802	288	
2004/Baggerspecie	505	180	
2004/Vliegas	42445	66000	

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	0,5	0,5	
Eindvolume (g)	100	50	
Additieven+hoeveelh.			
Absorptievloeistof	ultrapuurwater	0,1 N NaOH	
Opmerkingen	bom gekoeld		

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	0,5	0,5	
Eindvolume (g)	100	50	
Additieven+hoeveelh.			
Absorptievloeistof	ultrapuurwater	0,1 N NaOH	
Opmerkingen	bom gekoeld		

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	0,5	0,5	
Eindvolume (g)	100	50	
Additieven+hoeveelh.			
Absorptievloeistof	ultrapuurwater	0,1 N NaOH	
Opmerkingen	bom gekoeld		

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	0,5	0,5	
Eindvolume (g)	100	50	
Additieven+hoeveelh.	0,3 g paraffine	0,3 g paraffine	
Absorptievloeistof	ultrapuurwater	0,1 N NaOH	
Opmerkingen	bom gekoeld		

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	0,1	0,1	
Eindvolume (g)	100	50	
Additieven+hoeveelh.	0,2 g paraffine	0,2 g paraffine	
Absorptievloeistof	ultrapuurwater	0,1 N NaOH	
Opmerkingen	bom gekoeld		

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 2
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> ZWAVEL	<i>Meting 1</i> (referentiemethode)	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	768	761	971,4
2004/Hout2	927	865	1241
2004/Olie	10950	6042	2493
2004/Baggerspecie	8626		
2004/Vliegas	33441		

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	µgolf
Analysemethode	IC	IC	ICP-ES
Gewicht (g)	0,5	0,5	0,9781
Eindvolume (g)	100	50	40
Additieven+hoeveelh.			+20 % HNO3
Absorptievloeistof	ultrapuurwater	0,1 N NaOH	
Opmerkingen	bom gekoeld		

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	µgolf
Analysemethode	IC	IC	ICP-ES
Gewicht (g)	0,5	0,5	0,9638
Eindvolume (g)	100	50	40
Additieven+hoeveelh.			+20 % HNO3
Absorptievloeistof	ultrapuurwater	0,1 N NaOH	
Opmerkingen	bom gekoeld		

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	µgolf
Analysemethode	IC	IC	ICP-ES
Gewicht (g)	0,5	0,5	1,0491
Eindvolume (g)	100	50	500
Additieven+hoeveelh.			cfr CMA 2/II/A,3
Absorptievloeistof	ultrapuurwater	0,1 N NaOH	
Opmerkingen	bom gekoeld		

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	µgolf		
Analysemethode	ICP-ES		
Gewicht (g)	1,0427		
Eindvolume (g)	100		
Additieven+hoeveelh.	+20 % HNO3		
Absorptievloeistof			
Opmerkingen			

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	µgolf		
Analysemethode	ICP-ES		
Gewicht (g)	0,245		
Eindvolume (g)	100		
Additieven+hoeveelh.	+20 % HNO3		
Absorptievloeistof			
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 3
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> FLUOR	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	19,9	20,1	
2004/Hout2	14,2	14,4	
2004/Olie	30,3	28,6	
2004/Baggerspecie	201	208	
2004/Vliegas	2823	2770	

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	
Analysemethode	ISE	ISE	
Gewicht (g)	1,0564	1,2239	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	-	-	
Absorptievloeistof	bidest	bidest	
Opmerkingen			

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	
Analysemethode	ISE	ISE	
Gewicht (g)	1,0463	1,0358	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	-	-	
Absorptievloeistof	bidest	bidest	
Opmerkingen			

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	
Analysemethode	ISE	ISE	
Gewicht (g)	1,0929	2,7988	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	-	-	
Absorptievloeistof	bidest	bidest	
Opmerkingen			

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	destillatie	destillatie	
Analysemethode	ISE	ISE	
Gewicht (g)	1,1056	1,6460	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	paraffine	paraffine	
Absorptievloeistof	bidest	bidest	
Opmerkingen			

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	destillatie	destillatie	
Analysemethode	ISE	ISE	
Gewicht (g)	0,2498	0,0765	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	paraffine	paraffine	
Absorptievloeistof	bidest	bidest	
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 3
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> CHLOOR	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	1109	933	
2004/Hout2	484	500	
2004/Olie	533	541	
2004/Baggerspecie	161	131	
2004/Vliegas	105320	103912	

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	1,0564	1,2239	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	-	-	
Absorptievloeistof	bidest	bidest	
Opmerkingen			

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	1,0463	1,0358	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	-	-	
Absorptievloeistof	bidest	bidest	
Opmerkingen			

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	1,0929	2,7988	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	-	-	
Absorptievloeistof	bidest	bidest	
Opmerkingen			

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	1,1056	1,6460	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	paraffine	paraffine	
Absorptievloeistof	bidest	bidest	
Opmerkingen			

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	
Analysemethode	FIA	FIA	
Gewicht (g)	0,2498	0,0765	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	paraffine	paraffine	
Absorptievloeistof	bidest	bidest	
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 3
Contactpersoon	

RESULTATEN

Gehalten in mg/kg ds ZWAVEL	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	2251	2208	
2004/Hout2	2973	2935	
2004/Olie	5685	5729	
2004/Baggerspecie	2977	2722	2803
2004/Vliegas	32386	32347	35568

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	1,0564	1,2239	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	-	-	
Absorptievloeistof	bidest	bidest	
Opmerkingen			

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	
Analysemethode	IC	IC	
Gewicht (g)	1,0463	1,0358	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	-	-	
Absorptievloeistof	bidest	bidest	
Opmerkingen			

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	
Analysemethode	FIA	FIA	
Gewicht (g)	1,0929	2,7988	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	-	-	
Absorptievloeistof	bidest	bidest	
Opmerkingen			

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	microgolfoven	microgolfoven	microgolfoven
Analysemethode	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES
Gewicht (g)	0,206	0,1000	0,151
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	HF:HNO3:HCl	HF:HNO3:HCl	HF:HNO3:HCl
Opmerkingen			

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	microgolfoven	microgolfoven	microgolfoven
Analysemethode	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES
Gewicht (g)	0,202	0,1010	0,151
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	HF:HNO3:HCl	HF:HNO3:HCl	HF:HNO3:HCl
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 6.2004

Laboratorium	LABO 4
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> FLUOR	<i>Meting 1</i> (referentiemethode)	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	235	159	volgt
2004/Hout2	46,5	17	volgt
2004/Olie	130	73	volgt
2004/Baggerspecie	87	58	117
2004/Vliegas	450	407	1955

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Deconstructiemethode	BOM	BOM	Buisverbranding 950°C
Analysemethode	ISE na destillatie	IC	ISE
Gewicht (g)	± 1x1g	± 1x1g	0,1
Eindvolume (ml)	100	100	3
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	KOH 0,08M	KOH 0,08M	TISAB
Opmerkingen	Herhaalbaarheid van de verbranding is slecht (n=3) 157; 313; 5 mg/kg DS	IC meting vertoont slechte resolutie. 108; 209; 3 mg/kg DS	Methode is een soort hydropyrolyse

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Deconstructiemethode	BOM	BOM	Buisverbranding 950°C
Analysemethode	ISE na destillatie	IC	ISE
Gewicht (g)	± 1x1g	± 1x1g	0,1
Eindvolume (ml)	100	100	3
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	KOH 0,08M	KOH 0,08M	TISAB
Opmerkingen	Herhaalbaarheid van de verbranding is slecht (n=3) 83; <4; 10 mg/kg DS	IC meting slechte resolutie 47; 2; 3 mg/kg DS	Methode is een soort hydropyrolyse

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	Buisverbranding 950°C
Analysemethode	ISE na destillatie	IC	ISE
Gewicht (g)	± 1x1g	± 1x1g	0,1
Eindvolume (ml)	100	100	3
Additieven+hoeveelh.	-	-	-
Absorptievloeistof	KOH 0,08M	KOH 0,08M	TISAB
Opmerkingen	Herhaalbaarheid van de verbranding is slecht (n=3) 148; 23; 112 mg/kg DS	IC meting slechte resolutie 103; 18; 98 mg/kg DS	Methode is een soort hydroprolyse

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	Destillatie tot 140°C
Analysemethode	ISE na destillatie	IC	ISE na destillatie
Gewicht (g)	± 1x1g	± 1x1g	1g
Eindvolume (ml)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	1 g paraffine	1 g paraffine	H2SO4
Absorptievloeistof	KOH 0,08M	KOH 0,08M	NaOH 0,1N
Opmerkingen	Is niet de ref. methode Herhaalbaarheid van de verbranding is slecht (n=3) 53; 120 mg/kg DS	IC meting slechte resolutie 28; 87 mg/kg DS	Goede herhaalbaarheid 115; 118 mg/kg DS

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM	BOM	Destillatie tot 140°C
Analysemethode	ISE na destillatie	IC	ISE na destillatie
Gewicht (g)	± 0,5g	± 0,5g	1g
Eindvolume (ml)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	0,5 g paraffine	0,5 g paraffine	H2SO4
Absorptievloeistof	KOH 0,08M	KOH 0,08M	NaOH 0,1N
Opmerkingen	Is niet de ref. methode 410; 490 mg/kg DS	IC meting goede resolutie 482; 331 mg/kg DS	Goede herhaalbaarheid 1950; 1960 mg/kg DS

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 4
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> CHLOOR	<i>Meting 1</i> (referentiemethode)	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	1090		
2004/Hout2	483		
2004/Olie	247		
2004/Baggerspecie	159		
2004/Vliegas	30850		

BESCHRIJVING

ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM		
Analysemethode	Ionchromatografie		
Gewicht (g)	± 1x1g		
Eindvolume (ml)	100		
Additieven+hoeveelh.	-		
Absorptievloeistof	KOH 0,08 M		
Opmerkingen	Herhalingen 1040; 1130; 1100 mg/kg DS		

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM		
Analysemethode	IC		
Gewicht (g)	± 1x1g		
Eindvolume (ml)	100		
Additieven+hoeveelh.	-		
Absorptievloeistof	KOH 0,08 M		
Opmerkingen	Herhalingen 525; 477; 448 mg/kg DS		

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM		
Analysemethode	IC		
Gewicht (g)	± 1x1g		
Eindvolume (ml)	100		
Additieven+hoeveelh.	-		
Absorptievloeistof	KOH 0,08 M		
Opmerkingen	Herhalingen 191; 372; 178 mg/kg DS		

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM		
Analysemethode	IC		
Gewicht (g)	± 1x1g		
Eindvolume (ml)	100		
Additieven+hoeveelh.	1 g paraffine		
Absorptievloeistof	KOH 0,08 M		
Opmerkingen	Herhalingen 203; 114 mg/kg DS		

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM		
Analysemethode	IC		
Gewicht (g)	±0,5g		
Eindvolume (ml)	100		
Additieven+hoeveelh.	0,5 g paraffine		
Absorptievloeistof	KOH 0,08 M		
Opmerkingen	Herhalingen 26600; 35100 mg/kg DS		

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 4
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> ZWAVEL	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	584		
2004/Hout2	853		
2004/Olie	6690		
2004/Baggerspecie	2910	1265	
2004/Vliegas	31800	11270	

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Deconstructiemethode	BOM		
Analysemethode	IC		
Gewicht (g)	± 1g		
Eindvolume (ml)	100		
Additieven+hoeveelh.	-		
Absorptievloeistof	KOH 0,08 M		
Opmerkingen	Herhalingen 584; 563; 601 mg/kg DS		

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Deconstructiemethode	BOM		
Analysemethode	IC		
Gewicht (g)	± 1g		
Eindvolume (ml)	100		
Additieven+hoeveelh.	-		
Absorptievloeistof	KOH 0,08 M		
Opmerkingen	Herhalingen 793; 957; 810 mg/kg DS		

<i>OLIE</i>	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	BOM		
Analysemethode	IC		
Gewicht (g)	± 1g		
Eindvolume (ml)	100		
Additieven+hoeveelh.	-		
Absorptievloeistof	KOH 0,08 M		
Opmerkingen	Herhalingen 6470; 6770; 6835 mg/kg DS		

<i>BAGGERSPECIE</i>	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	Microgolf HF CMA2/II/A3	BOM	
Analysemethode	ICP-AES	IC	
Gewicht (g)	± 0,25g	± 1g	
Eindvolume ml)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	-	1 g paraffine	
Absorptievloeistof	-	KOH 0,08 M	
Opmerkingen	Herhalingen 2900; 2980; 2840 mg/kg DS	Herhalingen 1130; 1400 mg/kg DS	

<i>VLIEGAS</i>	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	Microgolf HF CMA2/II/A3	BOM	
Analysemethode	ICP-AES	IC	
Gewicht (g)	± 0,25g	± 0,5g	
Eindvolume (ml)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	-	0,5 g paraffine	
Absorptievloeistof	-	KOH 0,08 M	
Opmerkingen	Herhalingen 31500; 31400; 32500 mg/kg DS	Herhalingen 10000; 12540 mg/kg DS	

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 5
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> FLUOR	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	21,3	17,9	13
2004/Hout2	19,2	19,9	19,1
2004/Olie	48,4	43,4	
2004/Baggerspecie	207	193,1	54,5
2004/Vliegas	2979,2	652,8	610,5

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	hydropyrolyse
Analysemethode	ISE	IC	ISE
Gewicht (g)	1,0088	1,0088	0,4896
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	geen
Absorptievloeistof	water	water	water
Opmerkingen			

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	hydropyrolyse
Analysemethode	ISE	IC	ISE
Gewicht (g)	1,0298	1,0298	0,4896
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	geen
Absorptievloeistof	water	water	water
Opmerkingen			

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	<i>bom</i>	<i>bom</i>	
Analysemethode	<i>ISE</i>	<i>IC</i>	
Gewicht (g)	<i>0,2439</i>	<i>0,2439</i>	
Eindvolume (g)	<i>100</i>	<i>100</i>	
Additieven+hoeveelh.	<i>geen</i>	<i>geen</i>	
Absorptievloeistof	<i>water</i>	<i>water</i>	
Opmerkingen			

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	hydropyrolyse	hydropyrolyse	bom
Analysemethode	ISE	IC	ISE
Gewicht (g)	0,4977	0,4977	0,9759
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	geen
Absorptievloeistof	water	water	water
Opmerkingen			

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	hydropyrolyse	bom	bom
Analysemethode	ISE	IC	ISE
Gewicht (g)	0,5015	0,5209	0,5209
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	geen
Absorptievloeistof	water	water	water
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 5
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> CHLOOR	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	974	1582	159
2004/Hout2	656	681,68	254
2004/Olie	653	717,5	
2004/Baggerspecie	425	373,77	329
2004/Vliegas	87072	69802	

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	hydropyrolyse
Analysemethode	IC	CFA	IC
Gewicht (g)	0,9917	1,0088	0,4896
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	geen
Absorptievloeistof	water	water	water
Opmerkingen			

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	hydropyrolyse
Analysemethode	IC	CFA	IC
Gewicht (g)	1,0154	1,0298	0,4896
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	geen
Absorptievloeistof	water	water	water
Opmerkingen			

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	
Analysemethode	IC	CFA	
Gewicht (g)	0,2535	0,2439	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	
Absorptievloeistof	water	water	
Opmerkingen			

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	hydropyrolyse
Analysemethode	IC	CFA	IC
Gewicht (g)	0,9759	0,9926	0,4977
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	geen
Absorptievloeistof	water	water	water
Opmerkingen			

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	bom	
Analysemethode	IC	CFA	
Gewicht (g)	0,488	0,5209	
Eindvolume (g)	100	100	
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	
Absorptievloeistof	water	water	
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 5
Contactpersoon	

RESULTATEN

Gehalten in mg/kg ds ZWAVEL	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	637	929	763
2004/Hout2	780	1210	861
2004/Olie	5823	7390	5560
2004/Baggerspecie	2290	1236	1460
2004/Vliegas	31000	13722	16100

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	microgolf	bom
Analysemethode	IC	ICP	ICP
Gewicht (g)	0,9917	0,3494	0,9917
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	geen
Absorptievloeistof	water	water	water
Opmerkingen			

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	microgolf	bom
Analysemethode	IC	ICP	ICP
Gewicht (g)	1,0154	0,345	1,0154
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	geen
Absorptievloeistof	water	water	water
Opmerkingen			

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom	microgolf	bom
Analysemethode	IC	ICP	ICP
Gewicht (g)	0,2535	0,1551	0,2535
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	geen
Absorptievloeistof	water	water	water
Opmerkingen			

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	microgolf	bom	bom
Analysemethode	ICP	IC	ICP
Gewicht (g)	0,5384	0,9759	0,9759
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	geen
Absorptievloeistof	water	water	water
Opmerkingen			

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	microgolf	bom	bom
Analysemethode	ICP	IC	ICP
Gewicht (g)	0,3263	0,488	0,488
Eindvolume (g)	100	100	100
Additieven+hoeveelh.	geen	geen	geen
Absorptievloeistof	water	water	water
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 6
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> FLUOR	<i>Meting 1</i> (referentiemethode)	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	11,6	9,9	
2004/Hout2	15	14	
2004/Olie	26,6	28,95	
2004/Baggerspecie	238		
2004/Vliegas	2490		

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	verbranding	verbranding	
Analysemethode	SFA + ISE	IC	
Gewicht (g)	1.2g	1.2g	
Eindvolume (g)	50g	50g	
Additieven+hoeveelh.	1N HNO3 > pH7	1N HNO3 > pH7	
Absorptievloeistof	5ml H2O	5ml H2O	
Opmerkingen		IC: extern uitgevoerd	

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	verbranding	verbranding	
Analysemethode	SFA + ISE	IC	
Gewicht (g)	1.2g	1.2g	
Eindvolume (g)	50g	50g	
Additieven+hoeveelh.	1N HNO3 > pH7	1N HNO3 > pH7	
Absorptievloeistof	5ml H2O	5ml H2O	
Opmerkingen		IC: extern uitgevoerd	

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	verbranding	verbranding	
Analysemethode	SFA + ISE	IC	
Gewicht (g)	1.2g	1.2g	
Eindvolume (g)	50g	50g	
Additieven+hoeveelh.	1N HNO3 > pH7	1N HNO3 > pH7	
Absorptievloeistof	5ml H2O	5ml H2O	
Opmerkingen		IC: extern uitgevoerd	

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	Hydropyrolyse	-	-
Analysemethode	SFA+ISE	-	-
Gewicht (g)	0.5g	-	-
Eindvolume (g)	50g	-	-
Additieven+hoeveelh.	oxidatiereagens	-	-
Absorptievloeistof	25ml H2O	-	-
Opmerkingen		-	-

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	Hydropyrolyse		
Analysemethode	SFA+ISE		
Gewicht (g)	0.5g		
Eindvolume (g)	50g		
Additieven+hoeveelh.	oxidatiereagens		
Absorptievloeistof	25ml H2O		
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 6
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> CHLOOR	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	1003	946	907
2004/Hout2	389	383	415
2004/Olie	96	96,9	83,8
2004/Baggerspecie	<100	<100	<100
2004/Vliegas	116510	113000	

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	verbranding	verbranding	verbranding
Analysemethode	titrimetrie	SFA	IC
Gewicht (g)	1.2g	1.2g	1.2g
Eindvolume (g)	50g	50g	50g
Additieven+hoeveelh.	1N HNO ₃ > pH7	1N HNO ₃ > pH7	1N HNO ₃ > pH7
Absorptievloeistof	5ml H ₂ O	5ml H ₂ O	5ml H ₂ O
Opmerkingen			IC: extern uitgevoerd!

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	verbranding	verbranding	verbranding
Analysemethode	titrimetrie	SFA	IC
Gewicht (g)	1.2g	1.2g	1.2g
Eindvolume (g)	50g	50g	50g
Additieven+hoeveelh.	1N HNO ₃ > pH7	1N HNO ₃ > pH7	1N HNO ₃ > pH7
Absorptievloeistof	5ml H ₂ O	5ml H ₂ O	5ml H ₂ O
Opmerkingen			IC: extern uitgevoerd!

<i>OLIE</i>	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	verbranding	verbranding	Microcoulometrisch
Analysemethode	SFA	IC	Microcoulometrisch
Gewicht (g)	1.2g	1.2g	
Eindvolume (g)	50g	50g	
Additieven+hoeveelh.	1N HNO3 > pH7	1N HNO3 > pH7	
Absorptievloeistof	5ml H2O	5ml H2O	
Opmerkingen		IC: extern uitgevoerd!	

<i>BAGGERSPECIE</i>	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	verbranding	verbranding	verbranding
Analysemethode	titrimetrie	SFA	IC
Gewicht (g)	1.2g	1.2g	1.2g
Eindvolume (g)	50g	50g	50g
Additieven+hoeveelh.	1N HNO3 > pH7	1N HNO3 > pH7	1N HNO3 > pH7
Absorptievloeistof	5ml H2O	5ml H2O	5ml H2O
Opmerkingen			IC: extern uitgevoerd!

<i>VLIEGAS</i>	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	verbranding	LS10-uitloging	
Analysemethode	titrimetrie	SFA	
Gewicht (g)	0.2g		
Eindvolume (g)	50g		
Additieven+hoeveelh.	1N HNO3 > pH7		
Absorptievloeistof	5ml H2O	H2O	
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 6
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> ZWAVEL	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	793	703	
2004/Hout2	1010	938	
2004/Olie	6902	6742	
2004/Baggerspecie	2628		
2004/Vliegas	33000	27700	

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	verbranding	verbranding	
Analysemethode	ICP-OES	IC	
Gewicht (g)	1.2g	1.2g	
Eindvolume (g)	50g	50g	
Additieven+hoeveelh.	1N HNO ₃ > pH7	1N HNO ₃ > pH7	
Absorptievloeistof	5ml H ₂ O	5ml H ₂ O	
Opmerkingen		IC: extern uitgevoerd!	

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	verbranding	verbranding	
Analysemethode	ICP-OES	IC	
Gewicht (g)	1.2g	1.2g	
Eindvolume (g)	50g	50g	
Additieven+hoeveelh.	1N HNO ₃ > pH7	1N HNO ₃ > pH7	
Absorptievloeistof	5ml H ₂ O	5ml H ₂ O	
Opmerkingen		IC: extern uitgevoerd!	

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	verbranding	verbranding	
Analysemethode	ICP-OES	IC	
Gewicht (g)	1.2g	1.2g	
Eindvolume (g)	50g	50g	
Additieven+hoeveelh.	1N HNO ₃ > pH7	1N HNO ₃ > pH7	
Absorptievloeistof	5ml H ₂ O	5ml H ₂ O	
Opmerkingen		IC: extern uitgevoerd!	

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	totaal destructieHF		
Analysemethode	ICP-OES		
Gewicht (g)	0.5g		
Eindvolume (g)	50g		
Additieven+hoeveelh.	6mlHCl2mlHF2mlHNO ₃		
Absorptievloeistof			
Opmerkingen			

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	totaal destructieHF	LS10-uitloging	
Analysemethode	ICP-OES	SFA	
Gewicht (g)	0.5g		
Eindvolume (g)	50g		
Additieven+hoeveelh.	6mlHCl2mlHF2mlHNO ₃		
Absorptievloeistof		H ₂ O	
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 7
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> FLUOR	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	34,1		
2004/Hout2			
2004/Olie	33,7		
2004/Baggerspecie	318		
2004/Vliegas	3140		

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUTI	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom		
Analysemethode	ISE		
Gewicht (g)	1		
Eindvolume (g)	100		
Additieven+hoeveelh.	/		
Absorptievloeistof	buffer HCo3/CO3		
Opmerkingen			

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom		
Analysemethode	ISE		
Gewicht (g)	1		
Eindvolume (g)	100		
Additieven+hoeveelh.	/		
Absorptievloeistof	buffer HCo3/CO3		
Opmerkingen			

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Deconstructiemethode	hydropyrolyse		
Analysemethode	ISE		
Gewicht (g)	0,5 g		
Eindvolume (g)	50+50		
Additieven+hoeveelh.	oxidemengsel		
Absorptievloeistof	H2O		
Opmerkingen			

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Deconstructiemethode	hydropyrolyse		
Analysemethode	ISE		
Gewicht (g)	0,5 g		
Eindvolume (g)	50+50		
Additieven+hoeveelh.	oxidemengsel		
Absorptievloeistof	H2O		
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 7
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> CHLOOR	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	596		
2004/Hout2	352		
2004/Olie	56		
2004/Baggerspecie	90		
2004/Vliegas			

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom		
Analysemethode	IC		
Gewicht (g)	1		
Eindvolume (g)	100		
Additieven+hoeveelh.	/		
Absorptievloeistof	buffer HCO ₃ /CO ₃		
Opmerkingen			

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom		
Analysemethode	IC		
Gewicht (g)	1		
Eindvolume (g)	100		
Additieven+hoeveelh.	/		
Absorptievloeistof	buffer HCO ₃ /CO ₃		
Opmerkingen			

<i>OLIE</i>	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom		
Analysemethode	IC		
Gewicht (g)	1		
Eindvolume (g)	100		
Additieven+hoeveelh.	/		
Absorptievloeistof	buffer HCO ₃ /CO ₃		
Opmerkingen			

<i>BAGGERSPECIE</i>	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom		
Analysemethode	IC		
Gewicht (g)	1		
Eindvolume (g)	100		
Additieven+hoeveelh.	/		
Absorptievloeistof	buffer HCO ₃ /CO ₃		
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 7
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> ZWAVEL	<i>Meting 1</i> (referentiemethode)	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1			
2004/Hout2			
2004/Olie	12530		
2004/Baggerspecie	2160		
2004/Vliegas	26770		

BESCHRIJVING ANALYSE

OLIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	bom		
Analysemethode	IC		
Gewicht (g)	1		
Eindvolume (g)	100		
Additieven+hoeveelh.	/		
Absorptievloeistof	buffer HCO ₃ /CO ₃		
Opmerkingen			

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	microgolf		
Analysemethode	ICP		
Gewicht (g)	0,25		
Eindvolume (g)	50		
Additieven+hoeveelh.	HCL/HNO ₃ /HF		
Absorptievloeistof	zuur		
Opmerkingen			

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Deconstructiemethode	microgolf		
Analysemethode	ICP		
Gewicht (g)	0,25		
Eindvolume (g)	50		
Additieven+hoeveelh.	HCL/HNO3/HF		
Absorptievloeistof	zuur		
Opmerkingen			

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 8
Contactpersoon	

RESULTATEN

<i>Gehalten in mg/kg ds</i> ZWAVEL	<i>Meting 1</i> (referentiemethode)	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1	777		
2004/Hout2	741		
2004/Olie			
2004/Baggerspecie	2632		
2004/Vliegas	27550		

BESCHRIJVING ANALYSE

HOUT1	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	microgolf HF		
Analysemethode	ICP		

HOUT2	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	microgolf HF		
Analysemethode	ICP		

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	microgolf HF		
Analysemethode	ICP		

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	microgolf HF		
Analysemethode	ICP		

Proefronde halogenen

Periode : 06.2004

Laboratorium	LABO 9
Contactpersoon	

RESULTATEN

Gehalten in mg/kg ds ZWAVEL	<i>Meting 1</i> <i>(referentiemethode)</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
2004/Hout1			
2004/Hout2			
2004/Olie			
2004/Baggerspecie	2525	2616	
2004/Vliegas	32376	30521	

BESCHRIJVING ANALYSE

BAGGERSPECIE	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	microgolfoven	microgolfoven	
Analysemethode	ICP-AES	ICP-AES	
Gewicht (g)	1	0,5	
Eindvolume (g)	100 ml	100 ml	
Additieven+hoeveelh.			
Absorptievloeistof			
Opmerkingen			

VLIEGAS	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	<i>Meting 3</i>
Destructiemethode	microgolfoven	microgolfoven	
Analysemethode	ICP-AES	ICP-AES	
Gewicht (g)	0,1	0,25	
Eindvolume (g)	100 ml	100 ml	
Additieven+hoeveelh.			
Absorptievloeistof			
Opmerkingen			