

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr 219101007

**De extractie van anionen uit grond
en bouwmaterialen**

P. de Joode, H.J. van de Wiel,
M.A.G.T. van den Hoop

juli 1997

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van het Directoraat-Generaal Milieubeheer in het kader van project nr. 219101 'Milieunormalisatie'.

This investigation has been performed in order and for account of the Directorate-General for Environmental Protection within the framework of project no. 219101 'Environmental Standardization'.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven
tel. 030 274 91 11, fax 030 274 29 71

VERZENDLIJST

- 1 - 3 DGM Directie Stoffen, Veiligheid en Straling
- 4 - 9 DGM Directie Bodem
- 10 Plv. Directeur-Generaal Milieubeheer dr ir B.C.J. Zoeteman
- 11 - 25 Leden commissie Kwaliteit van het Actieprogramma Normalisatie en Validatie
Milieumeetmethoden
- 26 - 40 NOVEM projectbeheer Actieprogramma
- 41 - 50 Normcommissie uitloogonderzoek
- 51 Ir R. Eikelboom DGM
- 52 Directie RIVM
- 53 Dr H.A. van 't Klooster
- 54 Dr J. Kliest
- 55 Drs L.H.M. Koshiek
- 56 Ir R. van den Berg
- 57 Dr ir R.F.M.J. Cleven
- 58 Dr R. Ritsema
- 59 Dr J.L.M. de Boer
- 60 F.G. van Esseveld
- 61 M.E. Boshuis-Hilverdink
- 62 - 64 Auteurs
- 65 Hoofd Bureau Voorlichting en Public Relations
- 66 Bureau Rapportenregistratie
- 67 Bibliotheek RIVM
- 68 - 80 Reserve-exemplaren LAC
- 80 - 100 Bureau Rapportenbeheer

mede ter informatie aan:

- 101 Depot van Nederlandse publikaties en Nederlandse bibliografie
- 102 Dr R.N.J. Comans (ECN, Petten)

INHOUD

VERZENDLIJST	2
SUMMARY.....	4
SAMENVATTING	5
DANKWOORD.....	6
1. INTRODUCTIE	7
2. LITERATUURONDERZOEK	8
2.1 Inleiding.....	8
2.2 Meetmethoden voor anionen in (bodem)extracten.....	8
2.3 Extraheerbaarheid	10
3. MATERIALEN EN METHODEN.....	11
3.1 Monsters en voorbereiding.....	11
3.2 Bepaling fractie droge stof.....	12
3.3 Deeltjesgrootteverdeling.....	12
3.4 Bepaling extraheerbare gehalten.....	12
3.5 Totaalbepalingen	13
3.6 Analyses.....	14
4. RESULTATEN EN DISCUSSIE.....	15
4.1 Deeltjesgrootteverdeling.....	15
4.2 Aantoonbaarheidsgrenzen	16
4.3 Extraheerbare gehalten.....	17
4.3.1 <i>pH</i>	17
4.3.2 <i>Bodemmonsters</i>	18
4.3.3 <i>Bouwmaterialen</i>	20
4.4 Extractieduur	24
4.5 Concentratie extractiemiddel	25
4.6 Sulfide.....	26
4.7 Totaalgehalten	26
4.7.1 <i>Ontsluitingstemperatuur</i>	27
4.7.2 <i>Bodemmonsters</i>	28
4.7.3 <i>Bouwmaterialen</i>	29
4.7.4 <i>Zwavelgehalte</i>	33
4.8 Additionele kwaliteitsborging.....	34
CONCLUSIES.....	36
LITERATUUR	37

SUMMARY

The present report describes the results of an experimental study into aqueous extractable concentrations of bromide, chloride, fluoride, sulphate and sulphide in soils and in raw materials for building purposes and their relation with the corresponding total anion content.

It is concluded that there is a substantial difference in the release of the anions bromide, chloride, fluoride and sulphate from soil and raw materials. For soil the release is not quantitative for all these anions, for raw materials only bromide and chloride can be quantitatively extracted. In cases of non-quantitative releases, the extractable amount increases with increasing pH ($4.3 < \text{pH} < 14$). In general, for aqueous at high pH values extractions the highest yield is obtained.

From the literature it is well-known that the release of sulphide with the presently applied acid procedure is almost complete, except in the presence of pyrite (FeS_2). For the determination of this sulphur species an extreme digestion procedure is necessary.

Ion chromatography is suitable as analytical determination technique in most cases. Problems appear at high ionic strength (high pH values), especially for fluoride and chloride. In addition the ion chromatographic determination of fluoride might be less suitable due to possible interferences of organic acids and the non-detectability of complex associated fluoride.

SAMENVATTING

Ten behoeve van de implementatie van het bouwstoffenbesluit werd een onderzoek uitgevoerd naar extraheerbare gehalten bromide, chloride, fluoride, sulfaat en sulfide in grond en bouwmaterialen met verschillende waterige extractiemiddelen en de relatie van deze gehalten met de corresponderende totaalgehalten.

Er blijkt een substantieel verschil te bestaan in extraheerbaarheid van de anionen bromide, chloride, fluoride en sulfaat uit de matrix grond en de matrix bouw materiaal. Voor grond is de extractie voor geen van deze ionen kwantitatief, voor bouwstoffen alleen voor bromide en chloride. In geval van niet kwantitatieve extractie neemt de extraheerbaarheid toe met stijgende pH ($4.3 < \text{pH} < 14$). Bij waterige extractie wordt bij een hoge pH voor alle anionen de hoogste opbrengst bereikt.

Uit de literatuur is bekend dat de opbrengst van sulfide middels de toegepaste sterk zure extractie (pH 0) vrijwel volledig is, behalve voor pyriet (FeS_2). Voor de bepaling van deze zwavelspecies is een extreme ontsluitingsmethode noodzakelijk.

Ionchromatografie (IC) is veelal toepasbaar als analysemethode. Problemen ontstaan bij hoge ionsterkte (hoge pH extractiemiddel), met name voor fluoride en chloride. Voor fluoride is IC daarnaast ook minder geschikt vanwege de storingsgevoeligheid (organische zuren) en het niet detecteren van mogelijk complex gebonden fluoride.

DANKWOORD

De totstandkoming van dit rapport is mede mogelijk gemaakt door de medewerkers van de afdeling Ionogene Species van het Laboratorium voor Anorganische-analytische Chemie. Tevens danken wij Paul de Wilde van het Laboratorium voor Afvalstoffen en Emissies voor het verstrekken van de bouwmaterialen en Peter Melis van de afdeling Bibliotheek, Documentatie en Archief van het RIVM voor het uitvoeren van de literatuurscan.

1. INTRODUCTIE

In het projectenprogramma van het Actieprogramma Normalisatie & Validatie van Milieumeetmethoden (ANVM) is een project opgenomen gericht op de ontwikkeling van een genormaliseerde methode voor de bepaling van de samenstelling grond en bouwmaterialen met betrekking tot anionen. Voor de betekenis van de term samenstelling in deze kontekst kan, als voorbeeld, de parallel gelegd worden met de gangbare bepaling van de samenstelling van zware metalen via de ontsluiting met koningswater. De koningswaterontsluiting is een relatief krachtige ontsluiting, die het gehalte aan metalen geeft, met uitzondering van de metalen die ingebouwd zijn in de silicaatmatrix. Anionen zijn in het algemeen minder sterk aan grond en bouwmaterialen gebonden dan metalen. Dit zou kunnen betekenen dat met een relatief mild ontsluitingsmiddel reeds een hoge mate van ontsluiting bereikt kan worden ten opzichte van het totaalgehalte. Er bestaat echter weinig inzicht in de invloed van het extractiemiddel op de mate van ontsluiting van anionen. Dit strookt niet met de wens om reeds bij de start van het voornoemde project een keuze te maken voor het extractiemiddel, eventueel uitgesplitst naar verschillende anionen.

Besloten is, ter voorbereiding op het ANVM project, het RIVM een haalbaarheidsstudie uit te laten voeren, met als doel de invloed vast te stellen van verschillende extractiemiddelen op de mate van ontsluiting van anionen uit grond en bouwmaterialen [1]. Hierbij wordt in eerste instantie de aandacht gevestigd op de extractieprocedure en wordt qua analyse van de desbetreffende componenten in de extractie-oplossing vooralsnog en voor zover mogelijk aangesloten bij de binnen het laboratorium voorhanden zijnde meetmethoden. De resultaten worden gerelateerd aan het totaalgehalte bepaald door ontsluiting middels een basische smelt. In het onderzoek zijn de volgende drie extractiemiddelen toegepast: (a) een zwak zure oplossing (fosforzuur), (b) een zeer milde oplossing (demiwater) en (c) een matig basische oplossing (natronloog), behalve voor sulfide waar de extractie alleen met sterk zuur (HCl) werd uitgevoerd. Fosforzuur en natronloog zijn gekozen omdat de anioncomponent van deze middelen niet bepaald hoeft te worden.

Naast de in het Bouwstoffenbesluit Bodem en Oppervlaktewaterbescherming vermelde anionen, te weten bromide, chloride, fluoride en sulfide, waarvoor streefwaarden voor bodem/sediment zijn vastgesteld, wordt in dit onderzoek ook sulfaat, nitraat en opgeloste natuurlijke organische koolstof (DOC) betrokken:

- sulfaat is toegevoegd op verzoek van de opdrachtgever;
- nitraat is toegevoegd omdat deze component tegelijk met chloride en sulfaat ionchromatografisch bepaald wordt. Daarnaast is nitraat zeer inert en derhalve een geschikte tracer;
- DOC is toegevoegd vanwege de sterke correlatie tussen extraheerbaarheid van DOC uit grond en de zuurgraad van het extractiemiddel [2].

Verder is aandacht besteed aan de invloed van de sterkte van het basische extractiemiddel en de extractieduur.

Tevens is een beperkt literatuuronderzoek uitgevoerd, dat samengevat in hoofdstuk 2 is opgenomen. Het onderzoek is beschreven in onderzoeksplan 96/LAC/219101/Anion-extractie/00 en is uitgevoerd in de periode oktober 1996 t/m maart 1997.

2. LITERATUURONDERZOEK

2.1 Inleiding

Binnen het huidige onderzoek is een beknopte literatuurstudie uitgevoerd naar de extractie van chloride, bromide en fluoride uit bodem en bouwmaterialen. Hiervoor is gebruik gemaakt van een geautomatiseerde zoekactie in het bestand CHEMICAL ABSTRACTS op de casnummers van de betreffende componenten gelinkt met "analyte" in combinatie met de trefwoorden "soil", "building(s)", "slag(s)", "rock(s)", en "fly ash" samen met de termen "extract(s/ion/ed)", "destruct(ed/ion)" of "dissolut(e/ion)" sinds begin 1967 t/m 1996 voor engels-, Duits- en Nederlandstalige artikelen/publicaties.

2.2 Meetmethoden voor anionen in (bodem)extracten

Voor de bepaling van de anionen bromide, chloride, fluoride, nitraat, sulfide en sulfaat in waterige systemen is een groot arsenaal aan analysemethoden beschikbaar (zie bijv. [3]). De meeste methoden zijn ionspecifiek, d.w.z. dat met de meetmethode alleen het desbetreffende ion bepaald wordt, zoals bijv. bij potentiometrie het geval is. Met scheidingsmethoden zoals ionchromatografie [4] en capillaire elektroforese [5] is analyse van meerdere ionen in één run mogelijk.

In het geval van de bepaling van anionen in een vaste matrix, zoals bodem en bouwmaterialen, wordt de analyse veelal vooraf gegaan door een extractie of ontsluiting. Hierbij worden gebonden, geadsorbeerde en/of ingekapselde anionen in het waterige oplosmiddel gebracht. Directe totaalbepaling van elementen in de vaste matrix is mogelijk middels een techniek als XRF [6] of een gecombineerde methode van verbranding meteen gevolgd door een (gaschromatografische) analyse [7]. Opgemerkt dient te worden dat met deze methoden geen inzicht verschaft wordt in de verschijningsvorm, i.e. speciatie, van het desbetreffende element, zoals het (naast elkaar) voorkomen van verschillende zwavelvormen, te weten sulfaat, sulfiet, sulfide, thiosulfaat etcetera.

De gelijktijdige bepaling van chloride, nitraat en sulfaat in bodemvocht en bodemextracten m.b.v. van ionchromatografie is door meerdere onderzoeksgroepen gerapporteerd [8-13]. Bradfield en Cooke [9] en Dahlgren [12] bepaalden in dezelfde run tevens fosfaat. Nieto en Frankenberger [10] pasten een IC-methode toe op verschillende bodemextracten waar naast chloride, nitraat en sulfaat ook gelijktijdig bromide, sulfiet, chloraat en jodide werden bepaald. Weliswaar minder efficiënt, maar ionchromatografie kan natuurlijk ook gebruikt worden voor een enkelvoudige analyse, zoals Musmeci e.a. [14] doen voor de bepaling van chloride in uitloogoplossingen van "Portland" cement bestaande uit vliegash, zand en water. Conrad en Brownlee [15] gebruikten ionchromatografie voor de bepaling van fluoride in kool en geologische materialen na een hydrolytische ontsluiting. Daarnaast wordt melding gemaakt van het gebruik van ion-selectieve electrodes voor de bepaling van bromide [16], chloride [17,18] en fluoride [19-23]. Bromide is tevens gemeten via een indirecte spectrofotometrische methode, waarbij jodide werd toegevoegd aan 1 mol l⁻¹ NH₄OAc-bodem-

extracten en het verschil tussen toegevoegd en gemeten jodide een maat voor het bromide-gehalte was [24].

In het Accreditatie-programma “Bouwstoffenbesluit, onderdeel grond; samenstelling” [25] wordt een technische beschrijving en kwaliteitsborging voor de desbetreffende verrichting gegeven. Voor bromide en chloride wordt ca 10 gram grond gesuspenderd in 100 ml water, vervolgens gedurende 1 uur geschud en daarna gefiltreerd over een vouwfilter. In het geval van fluoride wordt de suspensie gedestilleerd volgens VPR C85-03. De voorgestelde bepalingmethode van het bodemextract (bromide en chloride) of destillaat (fluoride) is in tabel 2.1 vermeld.

Tabel 2.1: Methodegegevens voor de bepaling van bromide, fluoride en chloride in grond en de streefwaarde zoals vermeld in het Accreditatie-programma “Bouwstoffenbesluit, onderdeel grond; samenstelling” [25].

Anion	Methode	Streefwaarde ^a (mg kg ⁻¹)	Cag.eis ^b (mg kg ⁻¹)
Bromide	Fotometrisch (VPR C85-06)	20	5
Chloride	Potentiometrisch (NEN 6476)	200	50
Fluoride	Potentiometrisch (NEN 6483)	500	50

^a streefwaarde is gebaseerd op grond met 10% organische stof en 25% lutum.

^b Cag.eis = de vereiste aantoonbaarheidsgrens

Voor bouwmaterialen zijn vooralsnog geen streefwaarden op basis van totaalgehalten afgeleid. Wel zijn er normen voor de concentraties van diverse elementen in eluaten van bouwmaterialen na uitloging (zie “Bouwstoffenbesluit, onderdeel: uitloging; analyse van eluaten” [26]). In tabel 2.2 zijn enkele methodisch analytische gegevens voor eluaten vermeld. De maximaal aanvaarde uitloogconcentratie (MAU) is afhankelijk van het type materiaal en experiment. Met niet vormgegeven materialen worden kolomproeven uitgevoerd, terwijl met vormgegeven materialen diffusie-testen worden gedaan.

Tabel 2.2: Methodegegevens voor de analyse van bromide, chloride, fluoride en sulfaat in eluaten na uitloogproeven van bouwmaterialen [26].

Anion	Methode	MAU ^a (µg l ⁻¹)	Cag-eis ^b (µg l ⁻¹)
Bromide	NEN-ISO 10304-1 ^c	99-10	10
Chloride	NEN-ISO 10304-1 ^c	9900-6200	1000
Fluoride	NEN 6589	236-450	70
Sulfaat	NEN-ISO 10304-1 ^c	4300-9300	2000

^a MAU = maximaal aanvaarde uitloogconcentratie (eerste getal heeft betrekking op niet-vormgegeven materialen en het tweede getal op vormgegeven materialen)

^b Cag.eis = de vereiste aantoonbaarheidsgrens

^c NEN-ISO 10304-1 is een ionchromatografische methode

Door TNO is vrij recent een onderzoek verricht naar de bepaling van sulfaat, bromide, fluoride, chloride en cyanide (totaal en vrij) in eluaten van diverse bouwmaterialen, zoals kalkzandsteen, AVI-vliegas, AVI-bodemas, hoogovenslak en kolenvliegas [27]. Van Son en Bosman [27] concludeerden dat de in de praktijk ontwikkelde meetmethoden vaak niet voldoen aan de binnen het bouwstoffenbesluit gestelde eisen, omdat de precisie in de buurt van de bepalingsgrens groter is dan 10% of omdat deze niet gehaald wordt. Voor de bepaling

van sulfaat en chloride in eluaten, beide geanalyseerd middels een ionchromatografische methode (NEN-ISO 10304), en fluoride in eluaten, bepaald middels een ionselectieve methode (NEN 6578), werd voldaan aan de gestelde criteria. Voor bromide, middels NEN-ISO 10304 (ionchromatografie), en vrij- en gecomplexeed cyanide in eluaten (o-NEN 6655), werden de vereiste bepalingsgrenzen niet gehaald.

2.3 Extraheerbaarheid

Relatief weinig vergelijkend onderzoek naar de extraheerbaarheid van anionen uit bodem en bouwmaterialen is in de wetenschappelijke literatuur beschikbaar. Hieronder wordt de middels de literatuursearch gevonden informatie voor chloride, fluoride, nitraat en sulfaat puntsgewijs behandeld. Voor bromide is geen informatie gevonden over extraheerbare fracties.

1. Vergelijkbare hoeveelheden extraheerbaar chloride uit bodemmateriaal werden gevonden door Nieto en Frankenberger [10] met water en een 0.01 mol l^{-1} calciumacetaatoplossing als extractiemiddel.
2. Voor fluoride zijn de meeste data beschikbaar. Larsen en Widdowson [20] onderzochten landbouwgronden o.a. op de fractie CaCl_2 t.o.v een anion-uitwissel resin extraheerbaar fluoride en vonden dat m.b.v. het resin gemiddeld 50 tot 100 maal meer fluoride werd geëxtraheerd dan met een 0.01 mol l^{-1} calciumchloride oplossing. Ook Supharungsun en Wainwright [22] vonden dat de hoeveelheid resin extraheerbaar fluoride uit bodemmateriaal groter was (variërend van 7 tot 20 maal) dan met water of een oplossing van calciumchloride. Phuphatana e.a. [21] onderzochten de extraheerbaarheid van fluoride uit bodemmateriaal met zeer sterke basische en zure extractiemiddelen, te weten 5 mol l^{-1} natronloog, 70% perchloorzuur, geconcentreerd zoutzuur en geconcentreerd fosforzuur. Met natronloog en fosforzuur werd meer fluoride geëxtraheerd dan met zoutzuur en perchloorzuur (ongeveer een factor 10), echter slechts maximaal 10% van het totale fluoride. Teh en collega's [23] vonden ongeveer een factor 400 verschil tussen de verkregen hoeveel fluoride met een 0.01 mol l^{-1} HCl oplossing en na ontsluiting met NaOH bij ruim 600°C in geologische monsters.
3. Nieto en Frankenberger [10] extraheerden uit een Kimberlina bodemmonster vergelijkbare hoeveelheden nitraat met water, een 0.01 mol l^{-1} LiCl, een 0.01 mol l^{-1} KCl en een 0.15% CaCl_2 -oplossing, terwijl met een oplossing van 0.01 mol l^{-1} calciumacetaat ongeveer 2 x zoveel nitraat geëxtraheerd kon worden.
4. Uit hetzelfde bodemmonster als bij nitraat (zie punt 3) vonden Nieto en Frankenberger [10] vergelijkbare sulfaatgehalten voor de extractiemiddelen water, 0.01 mol l^{-1} LiCl en 0.01 mol l^{-1} KCl. Met een 0.15% calciumchlorideoplossing kon 30% meer geëxtraheerd worden. Tabatai [28] vond geen significant verschil tussen de hoeveelheid geëxtraheerd sulfaat in drie verschillende bodemmonsters met de vergelijkbare extractiemiddelen als Nieto en Frankenberger (LiCl, CaCl_2 en $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$).

3. MATERIALEN EN METHODEN

3.1 Monsters en voorbereiding

Het onderzoek werd uitgevoerd met 3 bodemmonsters en 6 bouwmaterialen. De bodemmonsters zijn reeds in het kader van een ander onderzoek bemonsterd en op een aantal fysisch-chemische eigenschappen gekarakteriseerd [29]. De bodemmonsters zijn afkomstig uit Nederlandse (natuur)gebieden waarvan verondersteld wordt dat eventuele verontreiniging door menselijk handelen minimaal is. In tabel 3.1 staan het organisch koolstofgehalte, het lutumgehalte en de coderingen die, in dit onderzoek (LIMS) en in een eerder onderzoek, aan deze monsters zijn gegeven.

Tabel 3.1: Codering, organisch koolstof- en lutumgehalte van de onderzochte bodemmonsters.

LIMS-code	Monstercode [29]	Organisch koolstofgehalte (%)	Lutumgehalte (%)
47560	E930611C	5.2	23.6
47561	E930720N	2.6	19.0
47562	E930707G	2.6	62.6

De bouwmaterialen zijn afkomstig uit het depot van het Laboratorium voor Afvalstoffen en Emissies van het RIVM (de Wilde, mond. mededeling). Van deze monsters is alleen de herkomst bekend. Deze is in tabel 3.2 is beschreven. Een korte, kwalitatieve visuele beschrijving van de monsters is hierin opgenomen. Opgemerkt dient te worden dat onduidelijk is om welk type jarosiet het gaat.

Tabel 3.2: Codering, herkomst en morfologie bouwmaterialen.

LIMS-code	Monster	Morfologie
48986	Hoogovenslak	Onregelmatige, lichtbruine/grijze korrels met diameter tussen 0 en 5 cm
48987	Bodemas van een vuilverbrandingsinstallatie (afgekort: AVI) (proefvak II)	Fijne, grijze deeltjes
48988	Bodemas van een AVI (proefvak III)	Fijne, grijze deeltjes
48989	Vliegias van een AVI	Heel fijne beige deeltjes
48990	Jarosiet	Fijne, lichtbruine deeltjes
48991	Fosforslak	Onregelmatige, gebroken witte korrels met diameter tussen 0 en 5 cm

De bodemmonsters waren reeds voorbehandeld, d.w.z. aan de lucht gedroogd en vervolgens met een mortier- of kogelmolen gemalen en gehomogeniseerd [29]. De bouwmaterialen waren op vrijwel identieke wijze voorbehandeld. Aangezien de granulaire samenstelling van de bouwmaterialen nogal divers was (zie tabel 3.2), is gekozen voor een individuele voorbehandeling, die in tabel 3.3 omschreven is.

Tabel 3.3: Voorbehandeling van bouwmaterialen

LIMS-code	Voorbehandeling
48986	Met een kogelmolen gemalen, gevolgd door het drogen bij 40° C en het malen met een mortiermolen.
48987	Met een mortiermolen gemalen
48988	Met een mortiermolen gemalen
48989	Geen voorbehandeling
48990	2 uur bij 40°C gedroogd , gevolgd door het malen met een mortiermolen
48991	Eerst gemalen met een kogelmolen, wat moeizaam gaat. Het fijnstgemalen fractie wordt met een mortiermolen nog fijner gemalen. De rest wordt niet verder behandeld en niet gebruikt.

3.2 Bepaling fractie droge stof

De bepaling van de fractie droge stof van de bouwmaterialen is gebaseerd op de procedure voor luchtdroge monsters en is in tweevoud uitgevoerd [30]. Hiertoe werden de monsters nauwkeurig afgewogen en bij 105°C gedroogd. Het drogen werd herhaald tot de gewichtsvermindering minder dan 1% bedroeg. De fractie droge stof van de bodemonsters waren reeds bekend uit eerder onderzoek (van den Hoop, mond. mede.). In tabel 3.4 staan alle fracties droge stof vermeld.

Tabel 3.4: Fracties droge stof van bodemonsters en bouwmaterialen

LIMS-code	Fractie droge stof (%)	LIMS-code	Fractie droge stof (%)
47560	94	48988	98
47561	93	48989	98
47562	92	48990	93
48986	99	48991	100
48987	99		

3.3 Deeltjesgrootteverdeling

Om een beeld van de invloed van het malen op het uiteindelijke vaste monster te krijgen, is de verdeling van de grootte van de vaste deeltjes bepaald m.b.v. een Mastersizer Microplus van Malvern op basis van de verstrooiing van laserlicht. Hiertoe werd tussen 0.05 en 0.50 gram van het monster gesuspenseerd in 500 ml Milli-Q-water. Om het klonteren tegen te gaan werd de suspensie 30 seconden ultrasoon getrild (ultrasonic displacement 15 microns). Vervolgens werd de suspensie met een pompsnelheid van 2000 omwentelingen per minuut door de meetcel gepompt, waarbij de duur van de meting 30 seconden bedroeg [31].

3.4 Bepaling extraheerbare gehalten

Voor de extractie van chloride, sulfaat, nitraat, fluoride, bromide en opgeloste organisch koolstof (DOC) werd een procedure gehanteerd die gebaseerd is op de extractie van grondmonsters met CaCl₂ zoals beschreven in SOP/LAC/M311/00 [32]. Hiertoe werd 10 gram monster afgewogen, waaraan 100 ml extractiemiddel werd toegevoegd. Na 2 uur

schudden werd de suspensie gedurende 10 minuten met een gekoelde superspeed centrifuge (Du Pont) gecentrifugeerd ($3000 \times g$). Voor de extracties en het centrifugeren zijn 250 ml wijdhalsflesjes (high-density-polyethyleen van Nalgene) gebruikt. Na het centrifugeren is ca 60 ml supernatant over een $0.45 \mu\text{m}$ filter (Millipore) gefiltreerd. De filtraten zijn in een koelcel bewaard tot verdere analyse. Van alle extracten is de pH met een gecombineerde pH-electrode en pH-meter van het merk Radiometer type PHM095 gemeten.

Alle monsters zijn in drievoud geëxtraheerd met drie verschillende oplossingen, (a) $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$, (b) Milli-Q-water en (c) $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$. Hierbij zijn voor elk extractiemiddel twee procedure-blanco's meegenomen. Daarnaast zijn monsters 47562 en 48988 in tweevoud geëxtraheerd met $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ gedurende 4 en 24 uur. Tevens zijn deze twee monsters met verschillende loogconcentraties in tweevoud geëxtraheerd ($[\text{NaOH}] = 1 \text{ mol l}^{-1}$, 0.1 mol l^{-1} en 0.001 mol l^{-1}). Voor het bereiden van de $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ werd 85%-ortho-fosforzuur (Merck; pro analysi) gebruikt. Met een Titrisol ampul (Merck; 4.000 gram NaOH) werd de $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ bereid. De overige loogoplossingen werden bereid door NaOH in vaste vorm op te lossen in Milli-Q-water.

Ook werd sulfide uit alle monsters geëxtraheerd. Dat gebeurde volgens de analyse-procedure voor de bepaling van Acid Volatile Sulfide (AVS) in sediment en bodem [33], waarin H_2S na toevoeging van geconcentreerde HCl onder het doorborrelen van monster-suspensie met N_2 -gas vrijkomt en direkt in een vat met $0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ ingevangen wordt. Tijdens de AVS-procedures werd er met vers O_2 -vrij Milli-Q-water gewerkt (door dit water continue met N_2 -gas te laten doorborrelen). I.p.v. 17 ml $6 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$, zoals vermeld in [33], werd 8.5 ml geconcentreerd rokende HCl (37%; Merck; pro analysi) gebruikt. Deze extractie werd in tweevoud uitgevoerd.

3.5 Totaalbepalingen

Er zijn twee verschillende totaalbepalingen uitgevoerd:

1. De eerste methode heeft betrekking op de elementen koolstof (C), stikstof (N) en zwavel (S). Het vaste stof monster wordt verbrand bij 1020°C in een reactiebuis van kwarts, gevuld met helium, tijdelijk verrijkt met zuurstof. Hierbij ontstaat een gasvormig mengsel bestaande uit CO_2 , N_2 en SO_2 (afhankelijk van de aanwezigheid van de desbetreffende component), dat vervolgens gescheiden en geanalyseerd wordt met een gaschromatograaf [34]. Alle monsters werden in tweevoud geanalyseerd.
2. De tweede bepaling is gebaseerd op het principe van de basische smelt, zoals o.a. beschreven in NEN-3106 [35]. Hierbij werd aan 0.5 gram vaste stof monster 0.33 gram Na_2CO_3 en 0.17 gram $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (beiden watervrij) toegevoegd en vervolgens werd het mengsel gedurende 2 uur in een moffeloven gesmolten. Na stolling werd de smelt "kapotgeslagen" en in 100 ml Milli-Q-water opgelost. Deze oplossing werd vervolgens via de methoden in paragraaf 3.6 op diverse anionen geanalyseerd. Door onbekendheid met deze procedure werd eerst onderzocht, wat de optimale ontsluitingstemperatuur is. Hiertoe werden een bodem- en een bouwmaterialmonster over het temperatuurtraject van 400°C tot 1000°C via bovenstaande procedure gesmolten en vervolgens geanalyseerd op een aantal anionen. Vervolgens werden in tweevoud alle monsters incl. procedure-blanco's en een gecertificeerd monster (Soil-7 van IAEA) bij 700°C gesmolten. De

smelten werden in demiwater opgelost en op bromide, chloride, fluoride, nitraat en sulfaat geanalyseerd volgens de methodes in paragraaf 3.6.

3.6 Analyses

Bij de analyses van de diverse componenten is zoveel mogelijk aangesloten bij methodes die binnen het laboratorium gebruikt worden voor operationele activiteiten. De concentraties van chloride, nitraat en sulfaat werden bepaald middels een ionchromatografische methode [36]. Ook voor de bepaling van bromide is een ionchromatografische methode gebruikt [37]. Voor de bepaling van fluoride is zowel gebruik gemaakt van een ionchromatografische methode als een methode met een ionselectieve electrode [38,39]. Sulfide is na een kleuringsreactie met een spectrofotometrische methode gemeten [33]. Ook het opgeloste organisch koolstofgehalte is met behulp van fotometrie bepaald [40]. In tabel 3.5 zijn enkele prestatiekenmerken van de meetmethodes samengevat. Aantoonbaarheidsgrenzen voor extraheerbare gehalten en ontsluitbare gehalten van de vaste fase worden in paragraaf 4.2 behandeld.

Tabel 3.5: Enkele prestatiekenmerken van de gebruikte meetmethodes zoals van toepassing op waterige monsters (a.g.: aantoonbaarheidsgrens; meetbereik; de in de binnenlaboratorium variatiecoëfficiënt (VC) in te vullen concentratie (c) in mmol l⁻¹).

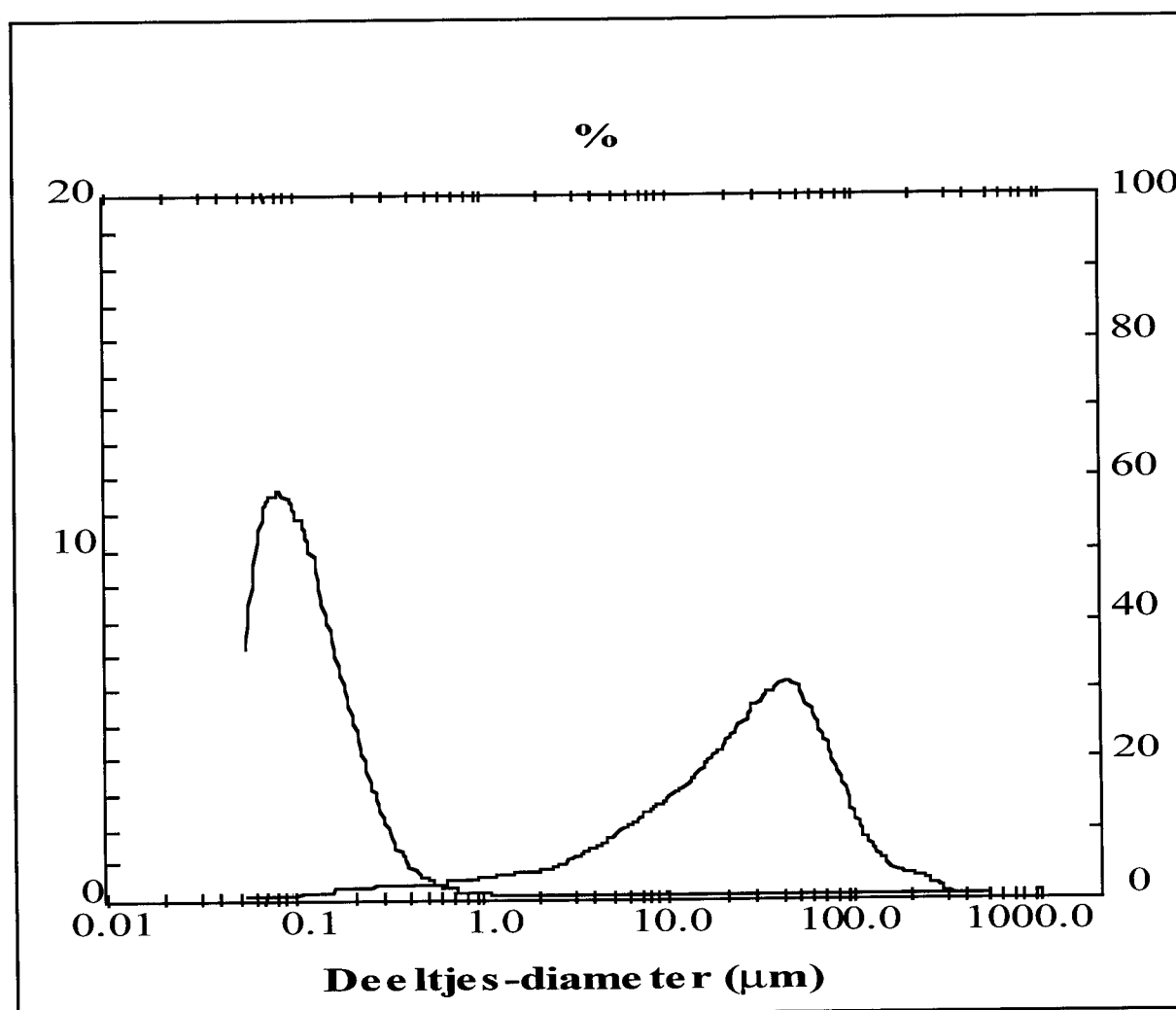
Component	a.g. ($\mu\text{mol l}^{-1}$)	meetbereik (mmol l ⁻¹)	binnen-laboratorium VC (%)
Bromide	0.3	0.1	0.6 ^a
Chloride	3	12	$\sqrt{((1.48)^2 + 0.0082/c^2)}$
Fluoride (IC)	0.02	0.01	3 ^a
Fluoride (ISE)	0.5	0.004	3.3 ^a
DOC	24	1.2	$\sqrt{((1.7)^2 + 0.6/c^2)}$
Nitraat	2	12	$\sqrt{((1.48)^2 + 0.0031/c^2)}$
Sulfaat	1	6	$\sqrt{((1.52)^2 + 0.0018/c^2)}$
Sulfide	1.6	0.012	niet bepaald [33]

^a percentage voor controlestandaard

4. RESULTATEN EN DISCUSSIE

4.1 Deeltjesgrootteverdeling

De mechanische voorbehandeling was niet gelijk voor alle monsters (zie voor details paragraaf 3.1). Dit zou kunnen leiden tot verschillen in de fysische parameters grootte en specifiek oppervlak van de deeltjes. Beide parameters kunnen op hun beurt weer effect hebben op de extraheerbaarheid van aan het oppervlak geadsorbeerde componenten. In figuur 4.1 is een typische verdeling van de deeltjesgrootte van de huidige set monsters weergegeven zoals bepaald middels lichtverstrooiing van een suspensie van monster 47560 in water in termen van volume en aantallen. Op de x-as staat de deeltjesgrootte in μm logaritmisch weergegeven. Op de y-as staat de bijbehorende frequentie in procenten. De piek rond $0.1 \mu\text{m}$ hoort bij de verdeling op basis van het aantal deeltjes en de piek rond $40 \mu\text{m}$ op basis van volume.



Figuur 4.1: Deeltjesgrootteverdeling van monster 47560 (suspensie van 0.12 gram droge stof in 500 ml water): verdeling op aantallen (piek bij $0.1 \mu\text{m}$) en verdeling op volume (piek bij $40 \mu\text{m}$).

Om de verschillende monsters onderling goed te kunnen vergelijken is in tabel 4.1 de distributie weergegeven in termen van volume percentielen. Dus bijv. voor monster 48988 heeft 10% een diameter kleiner dan 1.3 μm , 20% een diameter kleiner dan 5.4 μm , 50% een diameter kleiner dan 54 μm etcetera.

Tabel 4.1: Distributie deeltjesgrootte van de vaste stof monsters in μm op basis van volume percentielen.

LIMS-code	10%	20%	50%	80%	90%
47560	2.9	7.4	27	59	83
47561	2.1	7.7	33	72	103
47562	1.0	2.5	9.5	23	33
48986	2.0	8.6	47	114	164
48987	3.0	11	63	193	280
48988	1.3	5.4	54	181	264
48989	3.3	10	39	145	404
48990	0.3	0.4	1.8	15	49
48991	0.4	0.9	7.8	49	82

4.2 Aantoonbaarheidsgrenzen

Op basis van de aantoonbaarheidsgrens van de analytische meetmethode en de ingewogen hoeveelheid vaste stof, d.w.z. bij de extracties 10 gram per 100 ml en bij de ontsluiting middels de basische smelt 0.5 gram per 100 ml, zijn aantoonbaarheidsgrenzen geschat op basis van massa-eenheden welke in tabel 4.2 zijn samengevat. Tussen beide aantoonbaarheidsgrenzen zit voor alle componenten een factor 20.

Tabel 4.2: Geschatte aantoonbaarheidsgrenzen in mg kg^{-1} vaste stof t.a.v. extraheerbaarheid en ontsluiting vaste fase (nadere toelichting in de tekst).

Component	a.g. extraheerbaar (mg kg^{-1})	a.g. ontsluiting (mg kg^{-1})
Bromide	0.24	4.8
Chloride	1.1	22
Fluoride (IC)	0.004	0.08
Fluoride (ISE)	0.095	1.9
DOC	2.9	n.v.t.
Nitraat	1.2	n.v.t.
Sulfaat	0.96	n.v.t.
Sulfide	1.3	n.v.t.
Totaal C	n.v.t.	2000
Totaal N	n.v.t.	2000
Totaal S (methode) (a)	n.v.t.	5000
op basis van sulfaat (b)	n.v.t.	19.2

Het volgende dient opgemerkt te worden:

- de aantoonbaarheidsgrens van de ontsluiting ligt i.h.a. hoger dan die voor de extractie, omdat bij de ontsluiting aanzienlijk minder monster in behandeling wordt genomen.

Optimalisatie en daarmee gepaard gaand een verlaging van de aantoonbaarheidsgrens zou mogelijk moeten zijn.

- bij de schatting van de aantoonbaarheidsgrenzen is uitgegaan van de aantoonbaarheidsgrens van de desbetreffende meetmethode die veelal afgeleid is voor een andere (minder zware) matrix. Definitieve aantoonbaarheidsgrenzen dienen derhalve in een eventueel vervolgonderzoek vastgesteld te worden volgens de daarbij gangbare procedures [41].
- totaal N en S zijn op twee wijzen bepaald: (a) direct via verbranding waarbij alle N en S componenten in N_2 resp. SO_2 zijn omgezet en m.b.v. gaschromatografie gemeten, en (b) indirect via de ionchromatografische meting van nitraat en sulfaat in de ontsluitingsoplossing.
- bij de ontsluiting wordt het monster verhit tot minimaal $400^\circ C$ waarbij alle koolstof verbrand wordt en de DOC-bepaling dus geen functie meer heeft. Verder is door de gehanteerde methode geen onderscheid meer te maken in de bijdrage van sulfide en sulfaat aan het totale zwavelgehalte.

4.3 Extraheerbare gehalten

Alvorens in te gaan op de hoeveelheden geëxtraheerde componenten, wordt een aantal opmerkingen geplaatst bij de analytische meetmethodes:

1. de zure monsters, d.w.z. de $0.01 \text{ mol l}^{-1} H_3PO_4$ -extracten, storen de ionchromatografische analyse van chloride zodanig, dat er een hogere concentratie gemeten wordt. De oorzaak ligt bij het verschil in de pH van de extracten en die van het eluens van het IC-systeem ($NaHCO_3/Na_2CO_3$ -buffer). De pH van de extracten dient derhalve minstens 2.3 te zijn. Middels toevoeging van een natronloogoplossing werd de pH verhoogd, waarna de storingseffekten achterwege bleven.
2. fluoride werd in de extracten van de bouwmaterialen potentiometrisch bepaald. In de bodemextracten werd fluoride met de ionchromatograaf bepaald. Het nadeel van de ISE-methode t.o.v. de ionchromatografische methode is dat hoge loogconcentraties storend kunnen werken. Daar staat echter tegenover dat de ionchromatografische methode vrij fluoride meet en gemakkelijk door kleine organische zuren wordt gestoord.

4.3.1 pH

In tabel 4.3 staan de gemiddelde pH-waarden en standaarddeviaties van extractiemiddelen en extracten weergegeven met $n=2$ voor blanco's en $n=3$ voor monsters. Hier wordt opgemerkt, dat de gebruikte pH-meetmethode lineair is tot pH 12. De gemeten pH's in de extracten van bouw materiaal 48989 staan weergegeven zoals gemeten en zijn niet gecorrigeerd voor een eventuele afwijking in het hoge pH-bereik door de gehanteerde meetmethode.

Opvallend is dat een zuurextractiemiddel niet per definitie leidt tot een zuur extract. De zuurbuffercapaciteit van het monster speelt hierin een belangrijke rol. Voorbeelden hiervan zijn bijvoorbeeld bouwmaterialen 48989, 48986 en 48991, waarvan de pH van het fosforzuur-extract een waarde heeft van respectievelijk 12.3, 9.6 en 9.4. Daarnaast kunnen hydroxide-ionen met sommige metaalionen (zoals Cu, Al, Fe, Mg en Zn) een onoplosbaar zout vormen. Hierdoor wordt een lagere pH gemeten in het $0.01 \text{ mol l}^{-1} NaOH$ -extract dan verwacht wordt voor een niet metaalprecipiterend monster. Ook kunnen de evenwichtsliggingen van H_2CO_3 en H_3PO_4 een rol spelen. Bij aanwezigheid van (overmaat) waterstofcarbonaationen kan de pH

van het 0.01 mol l⁻¹ H₃PO₄-extract hoger worden door vorming van H₂CO₃, die op haar beurt tot water en kooldioxide onder het schudden kan dissociëren. De extractie van bouwmaterialen gebeurt steeds in een (zwak) basisch milieu, ongeacht het gebruikte extractiemiddel, met als uitzondering bouw materiaal 48990. De pH van de diverse extracten van de bodemmaterialen (monsters 47560-2) volgt de pH van het pure extractiemiddel. Deze monsters hebben een geringere buffercapaciteit vergeleken met de bouwmaterialen.

Tabel 4.3: pH's van extractiemiddelen, bodem- en bouwmaterialaalextracten

LIMS-code	0.01 mol l ⁻¹ H ₃ PO ₄	Milli-Q-water	0.01 mol l ⁻¹ NaOH
Blanco	2.3 ± 0.1	5.8 ± 0.3	12.1 ± 0.1
47560	6.3 ± 0.1	7.7 ± 0.1	10.9 ± 0.1
47561	3.5 ± 0.1	6.4 ± 0.2	8.5 ± 0.1
47562	4.4 ± 0.3	6.6 ± 0.1	7.8 ± 0.3
48986	9.6 ± 0.1	11.6 ± 0.1	12.1 ± 0.1
48987	7.5 ± 0.1	8.1 ± 0.2	11.1 ± 0.2
48988	7.1 ± 0.1	7.7 ± 0.1	11.2 ± 0.1
48989	12.3 ± 0.1	12.2 ± 0.1	12.4 ± 0.1
48990	3.6 ± 0.1	7.2 ± 0.1	6.6 ± 0.1
48991	9.4 ± 0.2	11.3 ± 0.1	11.8 ± 0.1

4.3.2 Bodemmonsters

Enkele technisch/analytische opmerkingen vooraf: na het centrifugeren van de Milli-Q-water-extracten (creme-kleurig à lichtbruin) ging het filtreren van supernatanten moeizaam. Vooral bodemmonster 47562 was nog niet helder t.g.v. het grootte percentage kleine deeltjes (meer dan 90% was kleiner dan 33 µm; zie tabel 4.1). Voor het filtreren van ongeveer 60 ml supernatant van dit monster waren vijf 0.45 µm-filters nodig. Voor die van bodemmonsters 47560 en 47561 waren respectievelijk één en drie filters nodig. Supernatanten van H₃PO₄-extracten (ook creme-kleurig à lichtbruin) waren alle helder en steeds met één filter te filtreren. Extractie met 0.01 mol l⁻¹ NaOH leverde midden/donkerbruine supernatanten op, die niet erg helder waren: voor bodemmonster 47560 waren drie filters nodig, voor bodem-monsters 47561 en 47562 respectievelijk twee en één.

In tabel 4.4 staan gemiddelde (n = 3) met fosforzuur-, Milli-Q-water en natronloog-extraheerbare gehalten van bromide, chloride, fluoride, nitraat, sulfaat en DOC in drie bodemmonsters weergegeven. Tevens zijn de variatiecoëfficiënten (VC in %) gedefinieerd als de standaarddeviatie gedeeld door het gemiddelde in procent weergegeven in tabel 4.4. In de meest rechter kolom staan de gemiddelde waarde en VC van de drie extracties (de VC is hier een indicatie van de afhankelijkheid van het extractiemiddel). De verschillen in extractievermogen van extractiemiddelen zijn schematisch in figuur 4.2 weergegeven. Om het vergelijken te vereenvoudigen is in deze figuur het extraheerbare gehalte relatief t.o.v. die in H₃PO₄-extracten weergegeven. In het geval van gehalten lager dan de aantoonbaarheidsgrens is wegens figuurtechnische redenen een waarde van nul opgegeven.

Tabel 4.4: Extraheerbare gehalten in bodemmonsters (VC afgerond naar boven op hele procenten). Het gemiddelde in de laatste kolom heeft betrekking op het gemiddelde van de drie extracties.

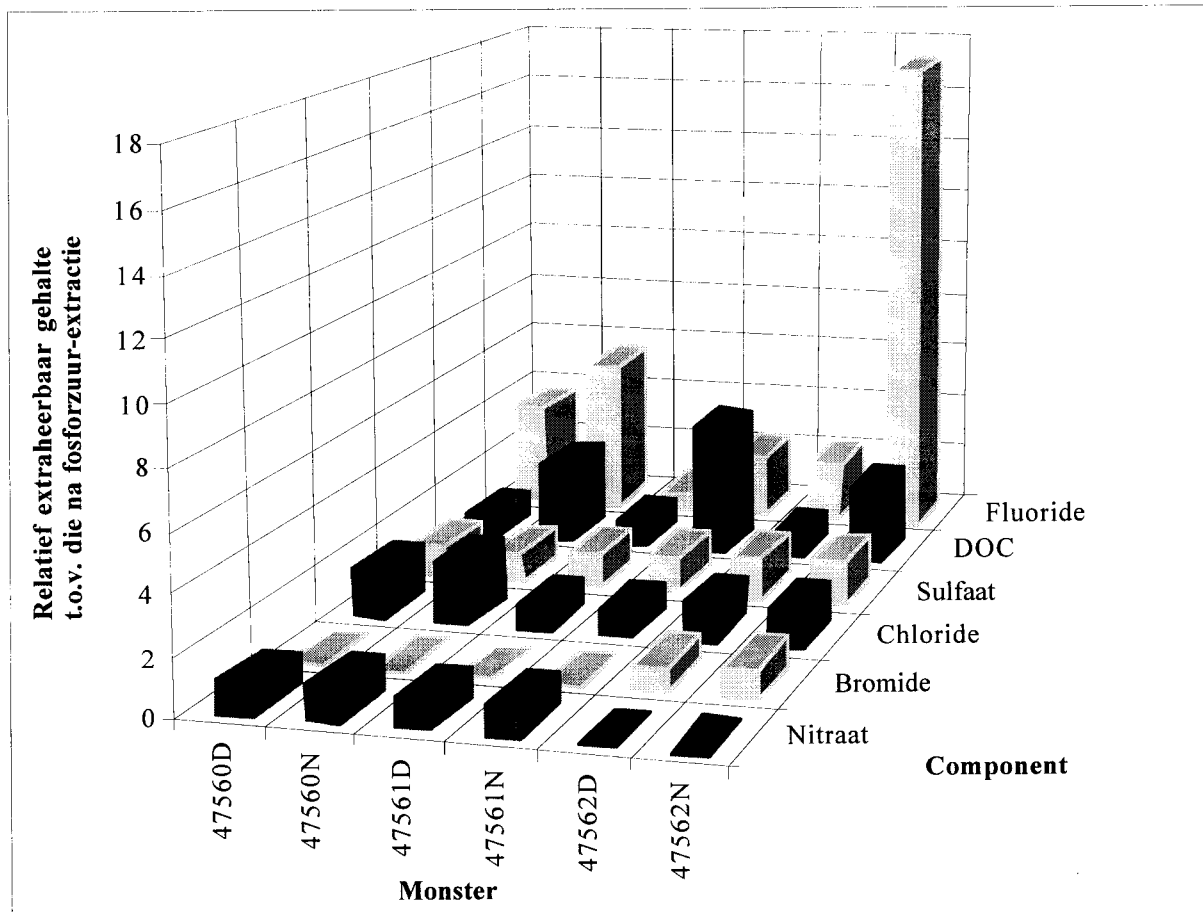
LIMS-code	0.01 mol l ⁻¹ H ₃ PO ₄		Milli-Q-water		0.01 mol l ⁻¹ NaOH		Gemiddelde	
Bromide	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC
47560	< 0.24	-	< 0.24	-	0.42	21	0.42*	21
47561	< 0.24	-	< 0.24	-	0.26	7	0.26*	7
47562	0.46	1	0.42	11	0.48	4	0.45	8
Chloride	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC
47560	3.6	18	6.0	15	7.7	6	5.8	36
47561	9.7	4	7.9	4	8.6	6	8.8	11
47562	10	11	14	7	13	2	12	15
Fluoride	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC
47560	1.1	15	4.0	2	6.1	9	3.7	67
47561	7.5	6	4.6	8	17	3	9.8	68
47562	1.7	8	3.6	5	29	1	11	134
DOC	g kg ⁻¹	VC	g kg ⁻¹	VC	g kg ⁻¹	VC	g kg ⁻¹	VC
47560	0.39	2	0.34	4	1.2	3	0.62	72
47561	0.32	2	0.27	4	1.4	5	0.67	97
47562	0.70	1	0.58	5	1.9	3	1.0	68
Nitraat	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC
47560	6.6	6	6.8	7	7.4	9	6.9	6
47561	24	2	24	1	24	2	24	1
47562	< 1.2	-	< 1.2	-	< 1.2	-	< 1.2	-
Sulfaat	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC
47560	325	3	334	1	341	1	333	3
47561	30	3	36	1	39	3	35	14
47562	47	7	68	17	69	1	61	21

*: gebaseerd op waarden > a.g.

Uit de resultaten kan het volgende worden afgeleid:

1. Voor de componenten bromide, chloride, nitraat en sulfaat wordt met de drie verschillende extractie-oplossingen een vergelijkbare hoeveelheid geëxtraheerd. Deze anionen vertonen blijkbaar geen sterke interactie met de vaste fase. In het geval van fluoride en DOC worden hogere gehalten gevonden naarmate de pH van het extract (zie tabel 4.3) toeneemt. Van DOC is bekend dat grotere moleculen (humuszuur) beter oplossen bij toenemende pH. Voor bodemmonster 47562 wordt met de loog-oplossing liefst 17 keer zoveel fluoride geëxtraheerd t.o.v. de zure oplossing. Hierbij speelt de uitwisseling van fluoride-ionen met hydroxide-ionen in (sterk) basische milieu's een belangrijke rol. Metaalfluoride complexen zoals CaF₂, FeF₃ en AlF₃ worden omgezet in hun zeer slecht oplosbare hydroxide-complexen, waardoor het extraheerbaar fluoride-gehalte toeneemt.
2. Voor elk afzonderlijk extractiemiddel is de variatiecoëfficiënt in de geëxtraheerde hoeveelheid op een enkele uitzondering na kleiner dan 10%. Voor het gemiddelde ligt deze waarde meestal boven de 10% en neemt drastisch toe indien sterke variaties in extraheerbaarheid voor de verschillende oplosmiddelen bestaan.

3. De absolute gehalten variëren sterk per component en bodemonmonster. In het geval van bromide worden alleen gehalten rondom de aantoonbaarheidsgrens gemeten. Voor sulfaat is de geëxtraheerde hoeveelheid in bodemonmonster 47560 ongeveer 10 maal hoger dan in beide andere monsters. De oorzaak van deze verschillen ligt ten grondslag aan de oorsprong/herkomst van deze monsters.



Figuur 4.2: Relatief extractievermogen oplosmiddel t.o.v. fosforzuur-extractie voor bodemonsters. Monsters staan vermeld als LIMS-code met toevoegsel van "D" (Milli-Q-water) of "N" ($0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$). In geval van gehalten $< \text{a.g.}$ is een 0 opgegeven.

4.3.3 Bouwmaterialen

Enkele technisch/analytische opmerkingen vooraf: de supernatanten zijn steeds helder en kleurloos, op de H_3PO_4 -extracten van bouwmaterialen 48987 en 48988 na. Deze zijn lichtgeel, doch helder. Er werd dan ook steeds één $0.45 \mu\text{m}$ filter per 60 ml supernatant gebruikt in tegenstelling tot een aantal bodem supernatanten. Opvallend is het twee-fasen-systeem dat ontstond tijdens de extractie van bouw materiaal 48989 met $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$: de bovenste laag was helder en kleurloos, terwijl de onderlaag troebel en donkergrijs was. De onderste laag verdween niet, zelfs na een tijd staan ook niet. Hetzelfde fenomeen is ook waargenomen in Milli-Q-water-extracten, maar niet in $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ -extracten. Tijdens de extractie met $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ van bouw materiaal 48991 kwam zwavelwaterstof vrij (rotte-eierengeur goed te ruiken). Hetzelfde deed zich voor bij bouw materiaal 48986, maar dan in minder mate.

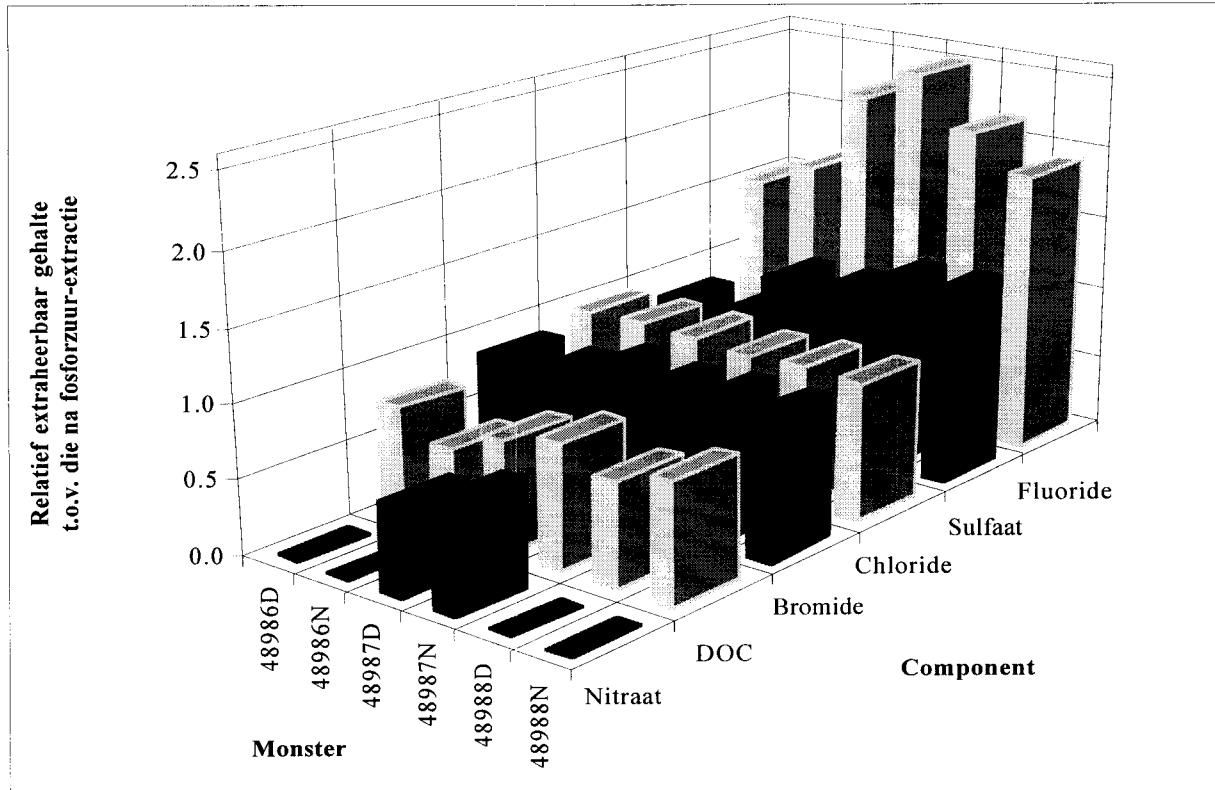
In tabel 4.5 staan gemiddelde ($n = 3$) met fosforzuur-, Milli-Q-water- en natronloog-extraheerbare gehalten van bromide, chloride, fluoride, nitraat en sulfaat in zes bouwmaterialen weergegeven. Naast die gehalten staan de variatiecoëfficiënten en gemiddelden weergegeven. De verschillen in extractievermogen van de diverse extractiemiddelen zijn in figuren 4.3a en 4.3b weergegeven, waarbij net als in figuur 4.2 het extraheerbare gehalte relatief is t.o.v. die in H_3PO_4 -extracten. Als voorheen in het geval de gehalten beneden de aantoonbaarheidsgrens lagen is een waarde van 0 genomen.

Uit de resultaten kan het volgende worden afgeleid:

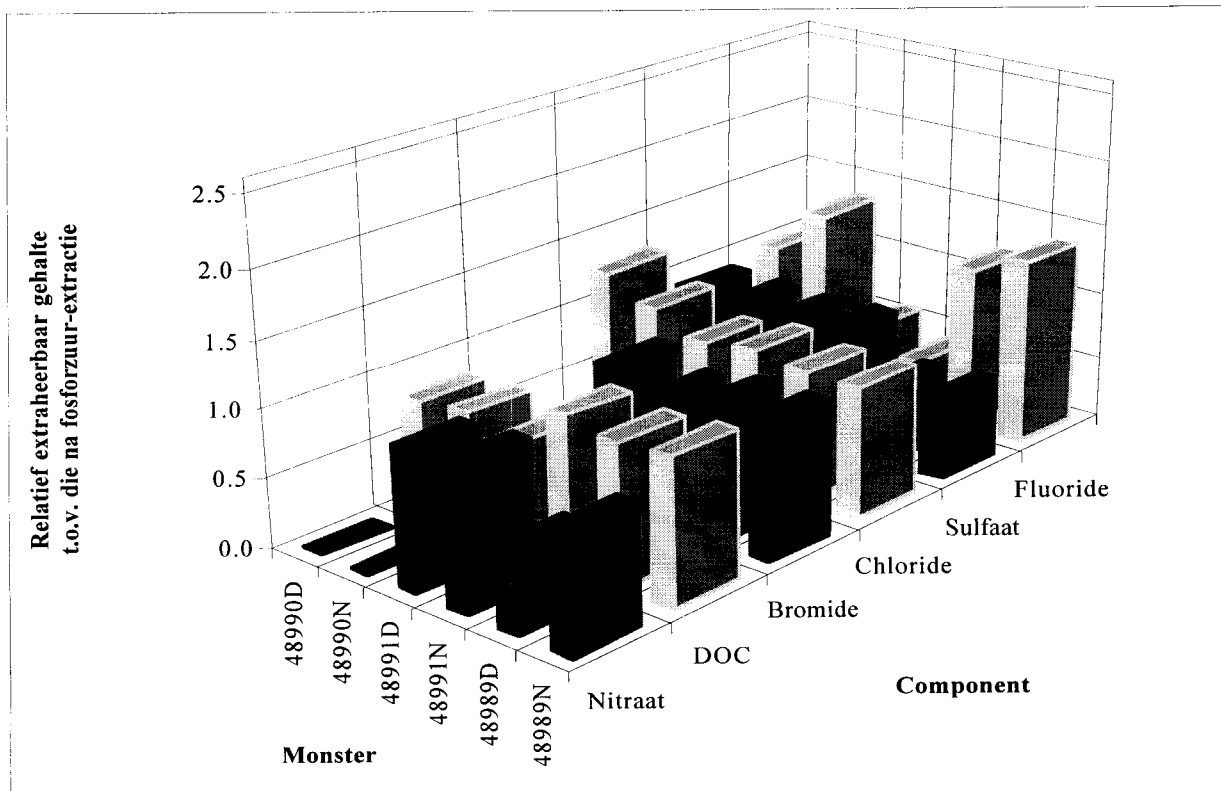
1. Net als voor de bodemmaterialen is de extraheerbare hoeveelheid bromide, chloride, nitraat en sulfaat onafhankelijk van het gebruikte extractiemiddel. Dit komt ook tot uitdrukking in de lage VC waarden voor het gemiddelde (rechter kolom).
2. In tegenstelling tot bodemmonsters wordt het extraheerbare DOC-gehalte hier vrijwel niet beïnvloed door het extractiemiddel. De reden hiervoor kan zijn dat de uiteindelijke pH van bijna alle oplossingen (ruim) boven de 7 ligt. Een andere reden kan zijn dat deze bouwmaterialen restanten van het één of andere verbrandingsproces zijn, waarbij grote(re) organische verbindingen tot kleinere koolstofverbindingen gedegradeerd worden. Kleinere organische verbindingen zijn veelal beter oplosbaar in waterige oplossingen dan grotere moleculen. Opgemerkt dient te worden dat het absolute DOC-gehalte veel lager is dan bij de bodemmaterialen, hetgeen in de lijn van de verwachting ligt.
3. De extraheerbaarheid van fluoride in bouwmaterialen vertoont een vergelijkbaar gedrag als in bodemmonsters: er vindt veelal een toename in absolute hoeveelheid plaats met toename van de pH. De sterke afname van extraheerbaar fluoride in bouw materiaal 48991 bij toenemende pH is opvallend: het is het enige monster in dit onderzoek, dat een afwijkende trend vertoont. De herhaling van de extractie van 48991 met alle extractiemiddelen leverde vrijwel gelijke resultaten op. Een verklaring hiervoor is vooralsnog niet gevonden.

Tabel 4.5: Extraheerbare gehalten in bouwmaterialen (VC afgerond naar boven op hele procenten). Het gemiddelde in de laatste kolom heeft betrekking op het gemiddelde van de drie extracties (*: gebaseerd op waarden > a.g.).

LIMS-code	0.01 mol l ⁻¹ H ₃ PO ₄		Milli-Q-water		0.01 mol l ⁻¹ NaOH		Gemiddelde	
Bromide	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC
48986	3.8	2	3.4	2	3.3	3	3.5	9
48987	7.0	2	6.8	1	6.6	2	6.8	3
48988	7.2	1	7.0	2	7.0	2	7.0	2
48989	417	2	419	1	419	1	418	1
48990	< 0.24	-	< 0.24	-	< 0.24	-	< 0.24	-
48991	1.3	5	1.4	2	1.2	2	1.3	7
Chloride	g kg ⁻¹	VC	g kg ⁻¹	VC	g kg ⁻¹	VC	g kg ⁻¹	VC
48986	1.5	1	1.5	1	1.5	2	1.5	1
48987	2.5	2	2.4	2	2.4	2	2.4	3
48988	2.8	2	2.7	3	2.6	1	2.7	3
48989	134	1	132	1	131	1	132	1
48990	0.03	6	0.03	10	0.03	17	0.03	13
48991	0.28	4	0.28	5	0.29	2	0.28	3
Fluoride	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC
48986	4.2	4	6.4	4	7.1	10	5.9	26
48987	3.6	3	8.2	2	9.0	14	7.0	43
48988	3.7	5	8.0	3	7.1	14	6.3	37
48989	43	1	53	5	60	2	52	17
48990	0.59	15	0.59	5	0.80	4	0.65	19
48991	351	9	200	5	148	4	233	46
DOC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC
48986	9.2	10	7.1	4	5.3	22	7.2	28
48987	162	3	120	2	135	2	139	16
48988	154	3	107	2	124	1	128	19
48989	19	5	20	5	20	6	20	3
48990	49	1	40	4	42	3	44	10
48991	4.5	12	3.5	9	4.9	28	4.3	18
Nitraat	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC
48986	< 1.2	-	< 1.2	-	< 1.2	-	< 1.2	-
48987	2.4	50	1.4	5	1.7	9	1.8	29
48988	< 1.2	-	< 1.2	-	1.7	20	1.7*	20
48989	20	21	12	28	17	31	16	26
48990	< 1.2	-	< 1.2	-	< 1.2	-	< 1.2	-
48991	2.0	2	2.0	8	2.0	4	2.0	2
Sulfaat	g kg ⁻¹	VC	g kg ⁻¹	VC	g kg ⁻¹	VC	g kg ⁻¹	VC
48986	9.1	1	7.7	2	7.3	1	8.1	12
48987	6.6	3	7.6	2	7.7	2	7.3	9
48988	7.6	5	10	2	10	1	9.2	15
48989	12	3	7.0	10	7.2	4	8.7	31
48990	26	1	24	1	23	1	24	6
48991	1.5	6	1.3	9	1.4	4	1.4	6



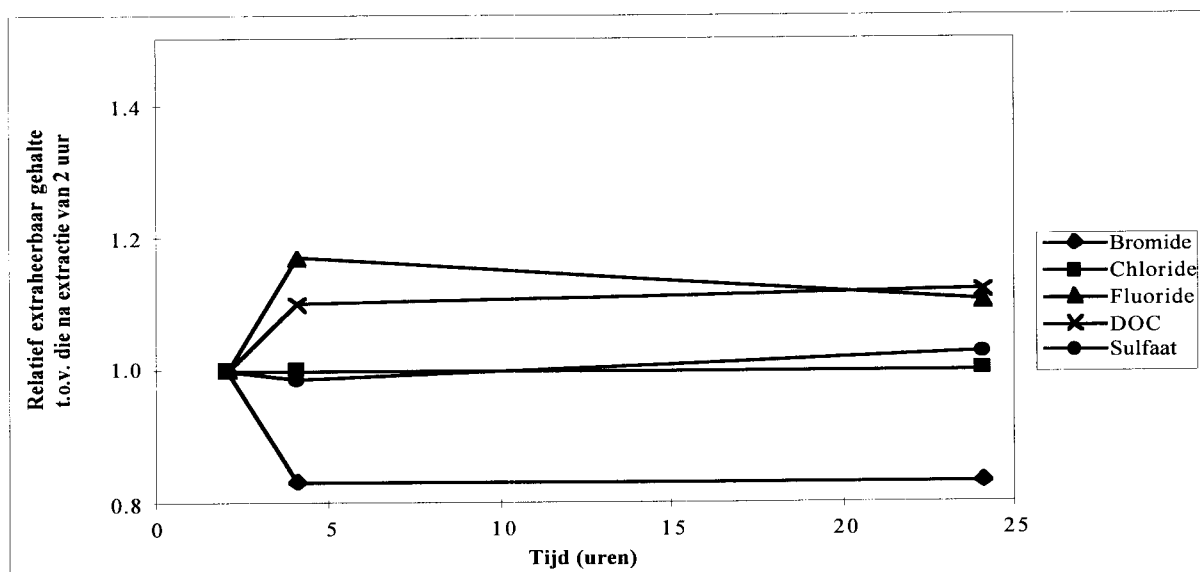
Figuur 4.3a: Relatief extractievermogen t.o.v. fosforzuur-extractie (bouwmaterialen; 48986 t/m 48988). Monsters staan vermeld als LIMS-code met toevoegsel van "D" (Milli-Q-water) of "N" ($0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$).



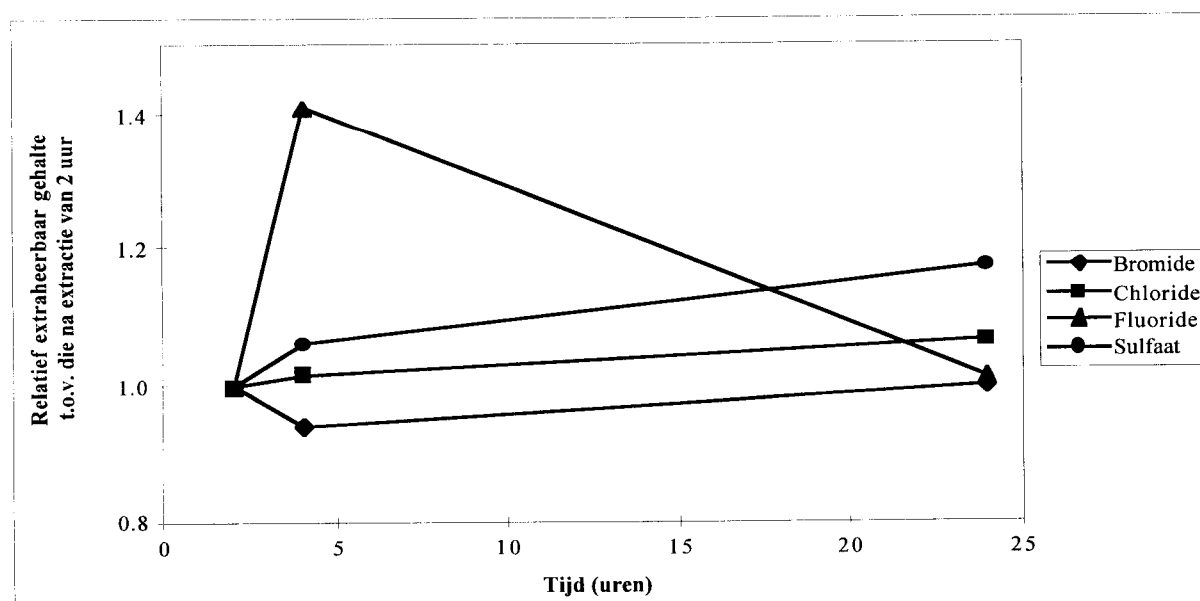
Figuur 4.3b: Relatief extractievermogen t.o.v. fosforzuur-extractie (bouwmaterialen; 48989 t/m 48991). Monsters staan vermeld als LIMS-code met toevoegsel van "D" (Milli-Q-water) of "N" ($0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$).

4.4 Extractieduur

In figuur 4.4 en 4.5 zijn de relatieve extraheerbare gehalten verkregen met 0.01 mol l⁻¹ NaOH weergegeven als functie van de extractietijd voor respectievelijk bodemmonster 47562 en bouw materiaal 48988. De gehalten zijn genormeerd naar de “opbrengst” bij 2 uur extraheren. In beide figuren wordt nitraat niet weergegeven, omdat het extraheerbare gehalte steeds onder de aantoonbaarheidsgrens lag. Uit beide figuren blijkt dat de duur van de extractie weinig invloed heeft op de geëxtraheerde hoeveelheid. De toename in het extraheerbare gehalte neemt niet beduidend toe als de extractie tot 4 of 24 uur verlengd wordt. Vergelijkbare bevindingen zijn in de literatuur gerapporteerd [18,42], waarbij voor chloride al vanaf 5 minuten een constante hoeveelheid werd geëxtraheerd. Tot slot, aangezien de experimenten bij zogenaamde omgevingstemperatuur zijn uitgevoerd, zou met name bij langere extractietijden enige variatie in “opbrengst” kunnen ontstaan door temperatuurschommelingen.



Figuur 4.4: Relatief extraheerbaar gehalte als functie van tijd (47562)



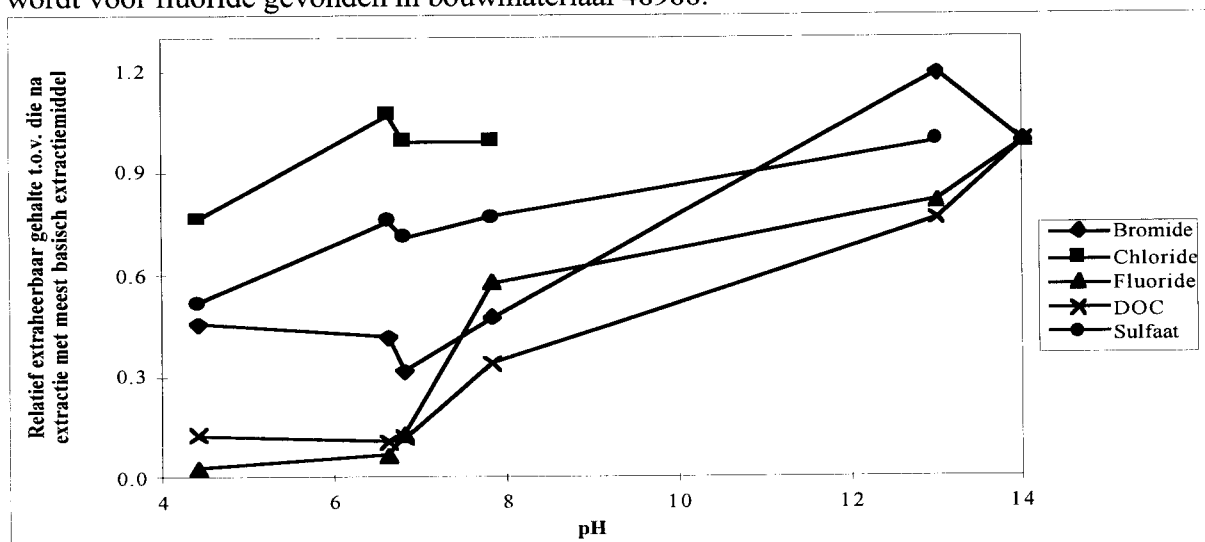
Figuur 4.5: Relatief extraheerbaar gehalte als functie van tijd (48988)

4.5 Concentratie extractiemiddel

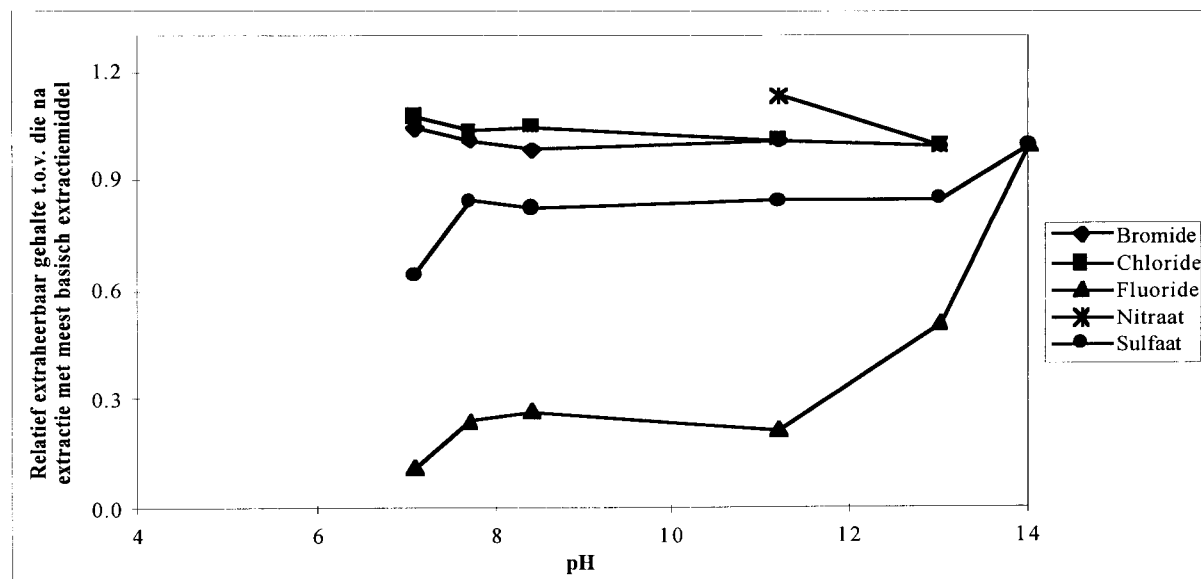
In figuren 4.6 en 4.7 zijn de relatieve extraheerbare gehalten van een aantal componenten uitgezet als functie van de pH voor respectievelijk bodemmonster 47562 en bouwmetaal 48988. Uitgaande van de extractiemiddelen wordt in deze figuren de "opbrengst" vergeleken zoals verkregen met extracties met $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$, Milli-Q-water, $0.001 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$, $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ en $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$. Bij de normalisatieprocedure is als uitgangspunt steeds het extraheerbare gehalte van de desbetreffende component aan het eind van de meetserie gehanteerd. In de zeer geconcentreerde loogextracten, d.w.z. $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ en $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ werden pH's van 12.3 (47562) en 12.5 (48988) respectievelijk 12.1 (47562) en 12.3 (48988) gemeten. Deze waarden liggen buiten het meetbereik en aangezien hoge concentraties natrium kunnen storen in dit pH-traject, zijn de pH's arbitrair op 13 respectievelijk 14 gesteld.

Extraheerbare nitraatgehalten lagen in het merendeel van de gevallen beneden de aantoonbaarheidsgrens en zijn hier dan ook buiten beschouwing gelaten. Hoge zoutconcentraties (zoals 0.1 of $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$) bemoeilijken de ionchromatografische bepaling van een aantal anionen. De chloridegehalten van bodemmonster 47562 in zeer basische extracten konden derhalve niet gemeten worden, omdat de bijbehorende ionchromatografische respons gestoord werd door een sterke dip op de plaats waar de chloridepiek in het chromatogram zou moeten staan. Na toevoeging van oxaalzuur aan de extracten ter neutralisatie bleef de dip weliswaar minder sterk maar toch aanwezig in het chromatogram. Door de onregelmatige basislijn kon het sulfaatgehalte van bodemmonster 47562 in $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$ -extract niet bepaald worden.

De extraheerbare gehalten zijn afhankelijk van de combinatie van de aard van het monster en het extractiemiddel. Zo nemen de gehalten van vrijwel alle componenten toe in het bodemmonster (47562) met de toenemende pH. Voor het bouwmetaal (48988) blijven in de pH-range van 7 tot 14 vrijwel alle gehalten constant, behalve in het geval van fluoride. In bodemmonster 47562 is de mate van afhankelijkheid van de pH per component verschillend. Deze is het sterkst voor DOC en fluoride. Het DOC-gehalte neemt met een factor 8 toe over het pH-traject van 4.4 tot 14. Voor fluoride is deze toename zelfs 30 keer. Eenzelfde trend wordt voor fluoride gevonden in bouwmetaal 48988.



Figuur 4.6: Relatief extraheerbaar gehalte als functie van pH (bodemmonster 47562)



Figuur 4.7: Relatief extraheerbaar gehalte als functie van pH (bouw materiaal 48988)

4.6 Sulfide

De extraheerbare sulfide-gehalten staan in tabel 4.6 weergegeven. Ter herinnering: het gaat hierbij om zuur-extraheerbare gehalten. Deze waren voor alle bodemmonsters en bouwmaterialen 48990 lager dan de aantoonbaarheidsgrens. De hogere gehalten in bouwmaterialen 48986 en 48991 stemmen goed overeen met de waarneming van de kenmerkende waterstofsulfidegeur tijdens de fosforzuurextractie. Toepassing van hogere zuurconcentraties (6N HCl) leiden veelal niet tot hogere extraheerbare sulfidegehalten. Echter blijft pyriet (FeS₂) onder deze condities onaantast en zijn zeer extreme ontsluitingstechnieken noodzakelijk [43].

Tabel 4.6: Extraheerbare sulfide-gehalten in bodemmonsters en bouwmaterialen (VC afgerond naar boven op hele procenten).

LIMS-code	Sulfide (mg kg ⁻¹)	VC	LIMS-code	Sulfide (mg kg ⁻¹)	VC
47560	< 1.3	-	48987	8.7	4
47561	< 1.3	-	48988	16	14
47562	< 1.3	-	48989	56	16
48986	192	7	48990	< 1.3	-
			48991	2161	3

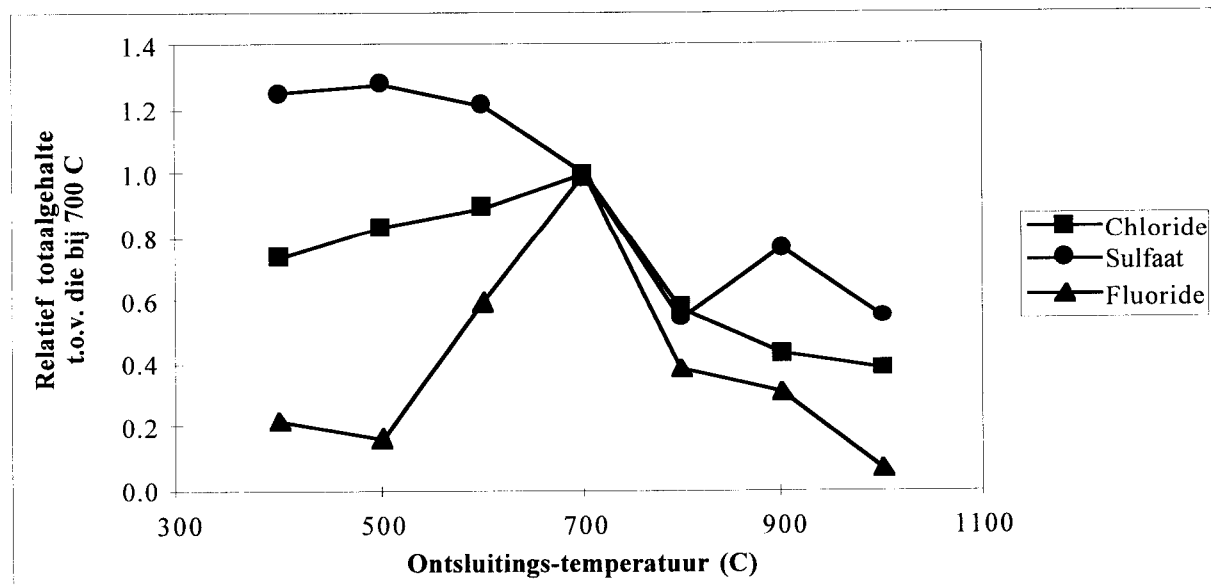
4.7 Totaalgehalten

Om totaalbepalingen overzichtelijk te houden wordt eerst in paragraaf 4.7.1 het onderzoek naar de optimale ontsluitingstemperatuur behandeld. In de paragrafen 4.7.2 en 4.7.3 komen de totaalgehalten in respectievelijk bodemmonsters en bouwmaterialen aan de orde. Wegens de complexiteit worden in paragraaf 4.7.4 afzonderlijk de zwavelgehalten in alle monsters met elkaar vergeleken.

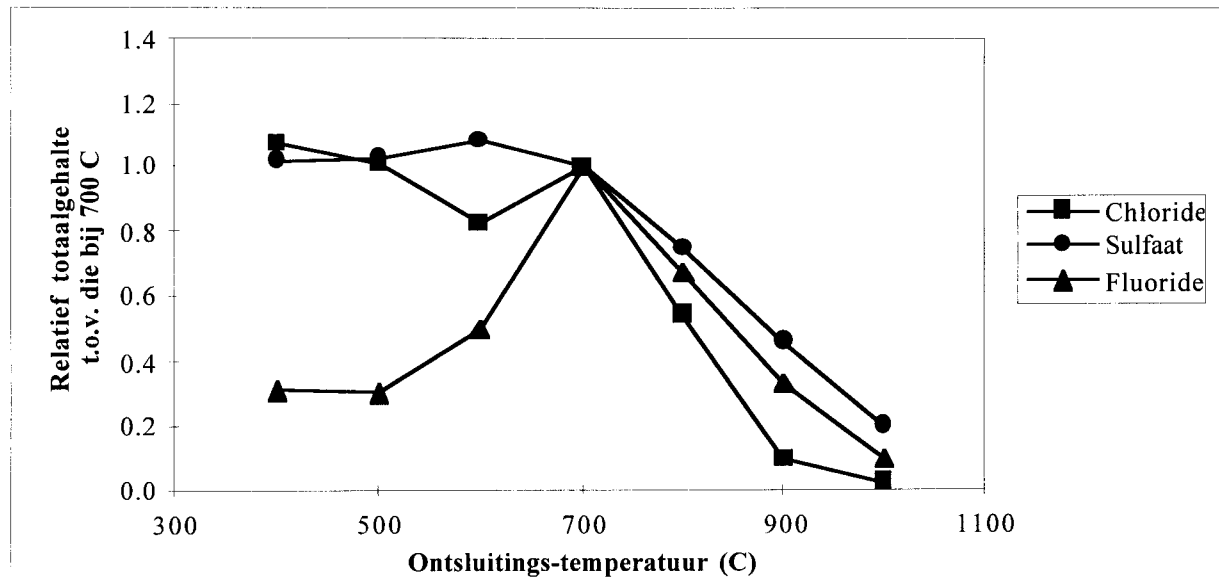
4.7.1 Ontsluitingstemperatuur

Bij de ontsluitingsprocedure werd het monster onder andere verhit. Wegens gebrek aan ervaring op dit terrein is eerst onderzoek verricht naar de invloed van de ontsluitings-temperatuur op de opbrengst. Daartoe werden twee monsters, een bodemmonster (47561) en een bouwmetaal (48988) bij verschillende temperaturen in het temperatuurtraject van 400°C tot 1000°C (met intervallen van 100°C) gesmolten. Omdat bromide en nitraat in de meeste monsters in (zeer) lage gehalten voorkomen, worden hieronder alleen waarden voor chloride, fluoride en sulfaat gegeven. In figuren 4.8 en 4.9 zijn de relatieve totaalgehalten van deze drie anionen als functie van ontsluitingstemperatuur uitgezet voor respectievelijk bodemmonster 47561 en bouwmetaal 48988. Als normalisatiepunt is het gehalte bij 700°C gekozen.

Bij temperaturen tussen 400°C en 700°C is sulfaat goed te ontsluiten ongeacht het monster. Bij hogere temperaturen neemt de hoeveelheid sulfaat vrij snel af tot ongeveer 50% van het gehalte bij 700°C mogelijk ten gevolge van ontleding. Bij lagere temperaturen lijkt het totaalgehalte van chloride wel van het monster afhankelijk te zijn. In bodemmonster 47561 neemt het chloridegehalte over het temperatuurtraject van 400 t/m 700°C toe. Bij hogere temperaturen neemt de chloride "opbrengst" net als in het geval van sulfaat sterk af (vervluchtiging van chloridezouten). Bij 900°C is het totaalgehalte van chloride in beide monsters al minder dan 50% t.o.v. de hoeveelheid bij 700°C. Het meest opvallend is de sterke afhankelijkheid van fluoride van de temperatuur. Voor beide monsters is bij 700°C een duidelijk optimum zichtbaar. Net als bij andere anionen neemt het totaalgehalte van fluoride bij hogere temperaturen dan 700°C snel af. Bij een te lage temperatuur kan een anion niet ontsloten worden, en bij een te hoge temperatuur kan een anion juist als een verbinding verdampen en zo voor een analyse verloren gaan.



Figuur 4.8: Relatief totaalgehalte als functie van ontsluitingstemperatuur (bodemonster 47561)



Figuur 4.9: Relatief totaalgehalte als functie van ontsluitingstemperatuur (bouw materiaal 48988)

Uit praktisch oogpunt is 700°C als ontsluitingstemperatuur gekozen, wat voor sulfaat inderdaad niet optimaal (een lagere temperatuur zou een betere keuze zijn) is. Het doel van dit onderzoek is nl. het vergelijken van de mate van extractie t.o.v. het totaalgehalte, en niet de bepaling van de exacte totaalgehalten op zich. Om een echt optimale ontsluitings-temperatuur te kiezen dient men ook nog rekening te houden met de aard van het monster en de component, zoals gebleken is bij chloride. Zo zal het toepassen van verschillende ontsluitings-temperaturen veel werk met zich meebrengen: daarom is hier voor één ontsluitingstemperatuur voor alle componenten in alle monsters gekozen.

4.7.2 Bodemmonsters

In tabel 4.7 staan zowel de extraheerbare gehalten bromide, chloride, fluoride, koolstof en stikstof als de corresponderende totaalgehalten in de drie onderzochte bodemmonsters. Opgemerkt dient te worden dat het extraheerbare nitraatgehalte is omgerekend naar gehalten stikstof om het vergelijk te vereenvoudigen. De sulfide/sulfaat/zwavelgehalten worden in paragraaf 4.7.4 behandeld. Voor bromide, chloride en stikstof zijn voor zover mogelijk de gemiddelde waarden uit tabel 4.4 overgenomen. Voor fluoride en DOC/koolstof zijn de hoogste extraheerbare gehalten en de daarbij behorende variatiecoëfficiënten genomen.

Volgens de totaalbepaling zit er veel meer bromide (10 à 30 keer zo veel) en fluoride (17 à 60 keer zo veel) in de bodemmonsters, dan op basis van de gehanteerde extractiemiddelen geëxtraheerd kan worden. Waarschijnlijk zijn ze dermate sterk gebonden of ingekapseld in bodemcomponenten dat de 3 gebruikte extractiemiddelen niet sterk genoeg zijn om ze volledig vrij te maken. Ook de geconcentreerde natronloogoplossing (1 mol l⁻¹) blijkt niet in staat te zijn om alle bromide en fluoride te extraheren. Het totaalgehalte van chloride is 2 à 6 hoger dan het gemiddelde extraheerbare gehalte. Of chloride met 1 mol l⁻¹ NaOH wel volledig geëxtraheerd wordt, kon niet worden nagegaan, omdat chloride bij dit hoge zoutniveau niet meetbaar bleek te zijn (paragraaf 4.5).

Tabel 4.7: Vergelijking van extraheerbare en totaalgehalten in bodemmonsters (VC afgerond naar boven op hele procenten)

LIMS-code	Extraheerbaar		Totaal (basische smelten)		Totaal (CNS-methode)	
Bromide	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC		
47560	0.42	21	14	11	-	-
47561	0.26	7	< 4.8	-	-	-
47562	0.45	8	5.0	25	-	-
Chloride	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC		
47560	5.8	36	30	33	-	-
47561	8.8	11	57	18	-	-
47562	12	15	30	64	-	-
Fluoride	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC		
47560	6.1	9	364	12	-	-
47561	17	3	304	1	-	-
47562	29	1	720	6	-	-
DOC/Koolstof	g kg ⁻¹	VC			g kg ⁻¹	VC
47560	1.2	3	-	-	48	2
47561	1.4	5	-	-	24	3
47562	1.9	3	-	-	25	2
Stikstof	g kg ⁻¹	VC			g kg ⁻¹	VC
47560	0.002	9	-	-	5	12
47561	0.005	2	-	-	4	<30
47562	< 0.0003	-	-	-	4	<30

Totaal koolstof en stikstof zijn niet middels een basische smelt te bepalen, omdat respectievelijk verbranding en ontleding voor “verliezen” zorgen. Het totale koolstof- en stikstofgehalte, zoals bepaald met de CNS-methode is aanzienlijk hoger dan respectievelijk het geëxtraheerde DOC- en stikstofgehalte. Hierbij dient opgemerkt te worden dat bij de totaalbepaling ook anorganisch koolstof bepaald wordt, zoals calcië. Gezien de pH van de H₂O-extracten is de bijdrage van calcië voor deze monsters waarschijnlijk verwaarloosbaar. Voor stikstof liggen de totaalgehalten nabij de aantoonbaarheidsgrens waardoor geen harde uitspraak over de relatie extraheerbaar/totaal gedaan kan worden.

4.7.3 Bouwmaterialen

In tabel 4.8 zijn analoog aan tabel 4.7 totaal- en extraheerbare gehalten uit bouwmaterialen samengevat. Voor extraheerbaar bromide, chloride, DOC en nitraat zijn de gemiddelde waarden uit tabel 4.5 genomen. Voor fluoride zijn de hoogste extraheerbare gehalten overgenomen. De nitraatgehalten zijn eveneens als voorheen omgerekend naar stikstofgehalten.

Bij de totaalbepaling is geen bromide in bouwmaterialen (behalve in monster 48989) aangetroffen. De extraheerbare bromide gehalten lagen bijna alle op het niveau van de aantoonbaarheidsgrens. Deze monsters geven derhalve weinig informatie. In bouw materiaal

48989 is het gehalte hoger en komen de totaal en gemiddeld extraheerbare gehalten goed met elkaar overeen.

Tabel 4.8: Vergelijking van extraheerbare en totaalgehalten in bouwmaterialen (VC afgerond naar boven op hele procenten)

LIMS-code	Extraheerbaar		Totaal (basische smelten)		Totaal (CNS-methode)	
Bromide	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC		
48986	3.8	2	< 4.8	-	-	-
48987	7.0	2	< 4.8	-	-	-
48988	7.2	1	< 4.8	-	-	-
48989	419	1	434	6	-	-
48990	< 0.24	-	< 4.8	-	-	-
48991	1.4	2	< 4.8	-	-	-
Chloride	g kg ⁻¹	VC	g kg ⁻¹	VC		
48986	1.5	1	1.2	5	-	-
48987	2.5	2	2.2	14	-	-
48988	2.8	2	2.4	8	-	-
48989	134	1	123	2	-	-
48990	0.03	17	0.26	13	-	-
48991	0.29	2	0.29	4	-	-
Fluoride	mg kg ⁻¹	VC	mg kg ⁻¹	VC		
48986	7.1	10	419	5	-	-
48987	9.0	14	434	13	-	-
48988	8.0	3	425	5	-	-
48989	60	2	2407	3	-	-
48990	0.80	4	< 1.9	-	-	-
48991	351	9	23894	17	-	-
DOC/Koolstof	g kg ⁻¹	VC			g kg ⁻¹	VC
48986	0.009	10	-	-	3	1
48987	0.16	3	-	-	17	3
48988	0.15	3	-	-	22	10
48989	0.020	6	-	-	9	6
48990	0.049	1	-	-	< 2	-
48991	0.005	28	-	-	< 2	-
Stikstof	g kg ⁻¹	VC			g kg ⁻¹	VC
48986	< 0.0003	-	-	-	< 2	-
48987	0.001	50	-	-	< 2	-
48988	0.0004	20	-	-	2	<30
48989	0.005	21	-	-	< 2	-
48990	< 0.0003	-	-	-	6	24
48991	0.0005	8	-	-	< 2	-

Wat chloride betreft komen de totaal- en extraheerbare gehalten in alle bouwmaterialen zeer goed met elkaar overeen. Met een mild extractiemiddel zoals Milli-Q-water kan dus op eenvoudige wijze inzicht in het totaalgehalte verkregen worden. Dit is beduidend anders voor

het element fluoride. Hiervoor zijn grote verschillen tussen extraheerbaar en totaal gevonden: ongeveer 2% van het totaalgehalte blijkt extraheerbaar te zijn met relatief milde extractiemiddelen, zoals $0.01 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaOH}$. Een hogere natronloogconcentratie (1 mol l^{-1}) is nog niet in staat om alle fluoride uit bouw materiaal 48988 te extraheren. Er wordt “slechts” 9 keer meer fluoride geëxtraheerd t.o.v. een 0.01 mol l^{-1} natriumhydroxide-oplossing (zie figuur 4.7).

In het kader van het raamproject “Milieuhygiënische implicaties van nuttige toepassingen van primaire en secundaire grondstoffen, op of in de bodem”, kortweg genoemd “Mammoet ‘85” is aan het eind van de jaren tachtig voor een serie producten, gebroken producten en grondstoffen de samenstelling en de emissies middels diverse testen van een serie metalen en anionen bepaald [44]. Uit de integrale evaluatie van de deelonderzoeken van het Mammoet ‘85 project [44], zijn emissiewaarden voor chloride en fluoride uit grondstoffen, zoals vermeld in de bijlagen van het desbetreffende rapport, bewerkt weergegeven in tabellen 4.9 en 4.10. Ter verduidelijking dient het volgende hierbij vermeld te worden:

1. er zijn geen gegevens beschikbaar voor bromide, nitraat en DOC. De gegevens voor sulfaat zijn in tabel 4.12 in paragraaf 4.7.4 opgenomen.
2. in het Mammoet ‘85 project zijn emissies bepaald middels een drietal experimenten, te weten: (i) een beschikbaarheidstest, (ii) een kolomtest en (iii) een cascadetest. Een korte omschrijving van de verschillende testen is hieronder weergegeven. In tabellen 4.9 en 4.10 worden alleen die grondstoffen vermeld waarvoor data van alle drie de testen beschikbaar zijn.
3. de gegevens zijn genormaliseerd weergegeven, dat wil zeggen dat de procentuele waarde van de desbetreffende test aangeeft hoeveel chloride dan wel fluoride geëmitteerd werd t.o.v. het totaalgehalte. In beide tabellen worden cumulatieve emissies weergegeven tot maximaal een vloeistof/vaste fase verhouding van 10 l/kg voor de kolomtest en tot maximaal 100 l/kg voor de cascadetest (zie hieronder).

Hieronder volgt een korte experimentele omschrijving van de binnen het Mammoet ‘85 project uitgevoerde emissietesten [44]:

- De beschikbaarheidstest bestond uit een extractie met een vloeistof/vaste fase verhouding (L/S) van 100 (l/kg) bij constante pH = 4 (gestuurd). Hiervoor werd fijn gemalen materiaal ($95\% < 125\mu\text{m}$) gebruikt.
- De kolomtest werd uitgevoerd aan droog materiaal met een maximale korrelgrootte van 3 mm. Dit materiaal werd onder trillen in een kolom met een diameter van 5 cm gebracht tot een bedhoogte van circa 20 cm. Vervolgens werd demi-water (op pH=4 gebracht met HNO_3) continu in opwaartse richting door de kolom gevoerd met een zodanige snelheid dat per dag 200 ml eluaat aan de bovenzijde kon worden opgevangen. De totale testduur bedroeg 20 dagen. Gedurende deze periode werden 7 eluaatfracties opgevangen met de volgende cumulatieve L/S waarden: 0.1; 0.5; 1; 2; 3; 5; 10 l/kg. De opgevangen fracties werden gefiltreerd over een $0.45 \mu\text{m}$ filter en vervolgens met salpeterzuur aangezuurd tot pH=2.
- Bij de cascadetest werd op een dezelfde manier als bij de kolomtest bewerkt monster, tezamen met op pH=4 gebracht demi-water in een L/S-verhouding van 20 l/kg in een gesloten container gebracht en 5x achtereenvolgend gedurende 23 uur geschud of gerold. Na beëindiging werd het supernatant gefiltreerd over een $0.45 \mu\text{m}$ filter. Het filtraat werd vervolgens op dezelfde wijze behandeld als bij de kolomtest. Het afgefilterde materiaal werd met het filter weer gebruikt voor het volgende deel van de cascadetest.

De emissietesten gaan uit van voornamelijk zure extractieomstandigheden, terwijl in dit onderzoek ook een basisch extractiemiddel onderzocht is. In het integratierapport [44] worden geen pH waarden van het na de test overgebleven supernatant/filtraat vermeld, zodat onduidelijk is of deze oplossingen net als in het geval van een fosforzuurextractie alsnog een (sterk) basisch karakter hebben (zie ook tabel 4.3).

Emissiegegevens van chloride zijn voornamelijk aanwezig voor slakken en vliegas van Afvalverbrandingsinstallaties (AVI). In andere grondstoffen, zoals bodemas van energiecentrales onderzocht in het Mammoet '85 project [44], is het totale chloridegehalte beneden de aantoonbaarheidsgrens, waardoor een vergelijk met de emissiegegevens van de drie testen niet mogelijk is. In geval van aantoonbare totaalgehalten blijkt chloride veelal kwantitatief terugvindbaar, enkele gevallen uitgezonderd waarbij ca. 50% wordt teruggevonden. In grove lijnen kan geconcludeerd worden dat de in dit onderzoek gebruikte extractiemiddelen vergelijkbare chloridegehalten opleveren als de beschikbaarheids-, kolom- en cascadetest voor grondstoffen en dat deze vrijwel gelijk zijn aan het totale chloridegehalte.

Tabel 4.9: Opbrengsten van **chloride** (in %) van diverse grondstoffen zoals bepaald met een drietal testen t.o.v. van het totaal aanwezige chloride (nadere toelichting in de tekst). Data afgeleid van Mammoet '85 [44].

Grondstof	beschikbaarheidstest	kolomtest	cascadetest
Slak van AVI Amsterdam	96	77	101
Slak van AVI Den Haag	89	82	98
Slak van AVI Rotterdam	116	85	98
Vliegas van AVI Amsterdam	51	104	58
Vliegas van AVI Rotterdam	97	112	53
Vliegas van AVI Den Haag	111	100	111
Fosforslak Vlissingen	92	44	<62

Emissiegegevens van fluoride zijn voornamelijk beschikbaar voor vliegas van energiecentrales en verscheidene slakken (zie tabel 4.10). Het algemeen beeld is hier beduidend verschillend dan voor in tabel 4.9 vermelde waarden voor chloride. De drie verschillende testen leveren uiteenlopende opbrengsten op. Met de beschikbaarheidstest (constante pH van 4) wordt ongeveer tussen de 20 en 60% kwantitatief gevonden. Voor de kolomtest en cascadetest zijn deze gehalten aanzienlijk lager, in een aantal gevallen slechts enkele procenten. Dit verschijnsel strookt niet met het algemene beeld in dit onderzoek, waarbij meer fluoride werd geëxtraheerd bij toenemende pH (procesmatig: verdringing van fluoride uit complexen). Wellicht zijn er bij lage pH andere processen van belang (oplossen van de matrix?). De lage percentages bij de kolom- en cascadetest komen overeen met de resultaten van de extractieproeven in dit onderzoek (zie tabel 4.8). Globaal gezegd is de hoeveelheid geëxtraheerd fluoride met 0.01 mol l⁻¹ natriumhydroxide oplossing in dezelfde orde van grootte als de "opbrengsten" van een kolomtest of cascadetest, maar beduidend lager dan die van een beschikbaarheidstest.

Tabel 4.10: Opbrengsten van **fluoride** (in %) van diverse grondstoffen zoals bepaald met een drietal testen t.o.v. van het totaal aanwezige fluoride (nadere toelichting in de tekst). Data afgeleid van Mammoet '85 [44].

Grondstof	beschikbaarheidstest	kolomtest	cascadetest
Bodemas E-centrale ^a Nijmegen	<58	<7	<58
Vliegass E-centrale ^a (neutraal)	48	<2	<14
Vliegass E-centrale ^a (zuur)	63	21	42
Vliegass E-centrale ^a (basisch)	56	<2	<17
Staalslak IJmuiden	63	<1	<4
Hoogovenslak IJmuiden	67	<1	<7
Hoogovenslakkezand IJmuiden	37	<1	<4
Fosforslak Vlissingen	17	<1	2
Lavaliet	3	1	6

^a E-centrale = energiecentrale

4.7.4 Zwavelgehalte

In tabel 4.11 zijn alle zwavelgehalten in de monsters verzameld. Van ieder monster werd voor sulfaat steeds het gemiddelde extraheerbare gehalte (en daarbijbehorende variatie-coëfficiënten) uit tabellen 4.4 en 4.5 overgenomen en naar het gewicht van zwavel omgerekend. Die omrekening geldt ook voor de totaal zwavelgehalten die via de ionchromatografische sulfaatbepaling in de basische smelten zijn bepaald.

Tabel 4.11: Vergelijking van zwavelgehalten (g/kg) in alle monsters (VC in elke tweede kolom vermeld en afgerond naar boven op hele procenten).

LIMS-code	extraheerbaar sulfide		extraheerbaar sulfaat		extraheerbaar sulfide+sulfaat		Basische smelt totaal S		CNS-methode totaal S	
47560	< 0.0013	-	0.11	3	0.11	3	3.0	6	< 5	-
47561	< 0.0013	-	0.01	14	0.01	14	0.33	1	< 5	-
47562	< 0.0013	-	0.02	21	0.02	21	0.32	6	< 5	-
48986	0.192	7	2.7	12	2.9	12	3.8	3	< 5	-
48987	0.009	4	2.4	9	2.4	9	3.3	3	< 5	-
48988	0.016	14	3.1	15	3.1	15	3.8	7	< 5	-
48989	0.056	16	2.9	31	2.9	31	23	4	23	4
48990	< 0.0013	-	8.0	6	8.0	6	122	1	142	1
48991	2.2	3	0.47	6	2.7	3	4.7	4	5	1

Uit tabel 4.11 kan worden afgeleid:

1. het sulfidegehalte zoals bepaald middels een zuurextractie is voor het merendeel van de monsters slechts een fractie van het totale zwavelgehalte (0-7%) met uitzondering van monster 48991, waarvan ongeveer de helft van het totale zwavel afkomstig is van sulfide.
2. er is geen duidelijk verband tussen de som van extraheerbaar sulfaat en sulfide en het totaal zwavelgehalte zoals bepaald in de basische smelten. Voor de grondmonsters is de extraheerbare fractie slechts ongeveer 3 tot 5% van het totale zwavelgehalte. Voor de bouwmaterialen is deze somming in een aantal gevallen binnen een factor twee gelijk aan het totaalgehalte (monsters 48986, 48987, 48988 en 48991). Voor monster 48989 is de fractie extraheerbaar zwavel ongeveer 13%, voor monster 48990 ongeveer 7%.

3. meetbare zwavelgehalten met de CNS-methode komen goed overeen met totaal zwavel volgens de basische smelt methode.

In tabel 4.12 is analoog aan tabellen 4.9 en 4.10 de opbrengsten van sulfaat van diverse grondstoffen zoals bepaald met een drietal testen in het Mammoet '85 project weergegeven [44]. Voor beknopte experimentele gegevens over de testen en de afleiding van de gepresenteerde wordt de lezer verwezen naar paragraaf 4.7.3.

Tabel 4.12: Opbrengsten van **sulfaat** (in %) van diverse grondstoffen zoals bepaald met een drietal testen t.o.v. van het totaal aanwezige sulfaat (nadere toelichting in de tekst). Data afgeleid van Mammoet '85 [44].

Grondstof	beschikbaarheidstest	kolomtest	cascadetest
Slak van AVI Amsterdam	111	46	95
Slak van AVI Den Haag	110	41	93
Slak van AVI Rotterdam	132	39	101
Vliegas van AVI Amsterdam	49	26	64
Vliegas van AVI Rotterdam	97	32	56
Vliegas van AVI Den Haag	101	29	80
Vliegas E-centrale (neutraal)	155	75	124
Vliegas E-centrale (zuur)	183	108	160
Vliegas E-centrale (basisch)	163	42	139
Staalslak IJmuiden	<45	<14	137
Betonggranulaat gewassen	109	3	45
Betonggranulaat ongewassen	119	2	51
Metselwerkgranulaat gewassen	205	19	150
Metselwerkgranulaat ongewassen	134	88	117
Mijnsteen Brunssum	8	4	9
Hoogovenslak IJmuiden	38	11	<25
Hoogovenslakkezand IJmuiden	3	0	<7
Fosforslak Vlissingen	17	7	<16
Lavaliet	<43	<7	<43

Ook uit de metingen van het Mammoet '85 project blijkt dat voor sulfaat geen vast patroon af te leiden is uit de diverse emissietesten (zie tabel 4.12). De kolomtest heeft in het algemeen een lagere opbrengst dan de beschikbaarheidstest en cascadetest. De variatie in opbrengst binnen de drie testen is erg groot: bijvoorbeeld voor de beschikbaarheidstest is de opbrengst voor Hoogovenslakkezand uit IJmuiden slechts 3% terwijl deze voor ongewassen metselwerkgranulaat meer dan 200% is. Wel lijkt er een verband te bestaan met het type grondstof. Voor het merendeel van de slakken en vliegassen uit de AVI's levert de beschikbaarheidstest een opbrengst van gemiddeld ongeveer 100%, terwijl dit voor Mijnsteen, Hoogovenslak en Fosforslak in orde grootte van de 10% ligt. Voor sulfaat komt deze "overall trend" overeen met de bevindingen in het onderhavige onderzoek.

4.8 Additionele kwaliteitsborging

Het merendeel van de gebruikte meetmethoden is ontworpen voor relatief minder interfererende matrices, zoals regenwater en grondwater. Om de invloed van de huidige matrices

op de respons van de analysemethode te onderzoeken is voor chloride, bromide en fluoride een terugvindingsexperiment uitgevoerd, d.w.z. dat aan het fosforzuur-, Milli-Q-water en natronloogextract van bodem- en bouw materiaal een bekende hoeveelheid anion is toegevoegd. In tabel 4.13 staan de terugvindingen. Deze metingen zijn in enkelvoud uitgevoerd. De letter achter de LIMS-code heeft betrekking op het extract (P: fosforzuur; N: natronloog; D: Milli-Q-water). De terugvindingen voor de verschillende extracten is als goed te kwalificeren en varieert van 98 tot 109%.

Daarnaast is gecertificeerd bodemmateriaal van het IAEA middels de basische smelt methode ontsloten en op bromide en fluoride geanalyseerd. Bromide is door meerdere andere laboratoria gemeten. Met de hier gehanteerde methode wordt ruim 80% bromide gevonden t.o.v. de gecertificeerde getallen hetgeen als voldoende bevredigend wordt ervaren. Voor fluoride wordt minder gevonden, slechts 50%. Echter is deze meting door slechts twee andere laboratoria uitgevoerd. Voor chloride is door IAEA geen waarde genoemd.

Tabel 4.13: Terugvinding van chloride, bromide en fluoride in extracten en in een gecertificeerd referentiemonster. De letter achter de limscode heeft betrekking op het type extract: P: fosforzuur; N: natronloog; D: Milli-Q-water.

LIMS-code	Chloride ($\mu\text{mol l}^{-1}$)			Bromide ($\mu\text{mol l}^{-1}$)			Fluoride ($\mu\text{mol l}^{-1}$)		
	Verw.	Gem.	Terugvinding (%)	Verw.	Gem.	Terugvinding (%)	Verw.	Gem.	Terugvinding (%)
47560P				8.92	8.83	99.0			
47561D	46.05	46.25	100						
47562N							177.8	193.2	109
48986N							52.5	53.6	102
48988D				17.4	17.1	98.3			
48990P	127.2	124.7	98.0						
Soil-7				7*	5.7*	81.4	480**	238*	49.6

* $\mu\text{g/g}$

** Slechts 2 keer gemeten op 2 andere laboratoria. Gevonden waren: 344 en 618 $\mu\text{g/g}$.

CONCLUSIES

Op basis van de in dit rapport beschreven resultaten over de mate van extraheerbaarheid van bromide, chloride, fluoride, sulfide en sulfaat uit grond en bouwmaterialen bij gebruik van milde waterige extractiemiddelen wordt het volgende geconcludeerd:

- 1) Er blijkt een substantieel verschil te bestaan in extraheerbaarheid van de anionen bromide, chloride, fluoride en sulfaat uit de matrix grond en de matrix bouw materiaal. Voor grond is de extractie voor geen van deze ionen kwantitatief, voor bouwstoffen alleen voor bromide en chloride. In geval van niet kwantitatieve extractie neemt de extraheerbaarheid toe met stijgende pH ($4.3 < \text{pH} < 14$). Bij waterige extractie wordt bij een hoge pH voor alle anionen de hoogste opbrengst bereikt.
- 2) Uit de literatuur is bekend dat de opbrengst van sulfide middels de toegepaste sterk zure extractie (pH 0) vrijwel volledig is, behalve voor pyriet (FeS_2). Voor de bepaling van deze zwavelspecies is een extreme ontsluitingsmethode noodzakelijk.

- 3) De relatie tussen totaal versus maximaal geëxtraheerd, hieronder aangeduid als “opbrengst”, is:

component	bouw materiaal	grond
opbrengst bromide	circa 100 %	3-10 %
opbrengst chloride	circa 100 %	16-50 %
opbrengst fluoride	circa 2 %	2-6 %
opbrengst zwavel ($=\Sigma(\text{SO}_4^{2-} + \text{S}^{2-})$)	7-80 %	3-5 %

- 4) De opbrengst voor zwavel in bouwmaterialen en chloride in grond varieert sterk. Ondanks de variatie in zwavelopbrengst is de pH-afhankelijkheid van sulfaat vergelijkbaar met die van bromide en chloride. Het naast elkaar voorkomen van meerdere zwavelspecies bemoeilijkt een diepgaandere interpretatie. Hiervoor is nader onderzoek nodig.
- 5) De pH van het extract kan beduidend afwijken van die van het extractiemiddel. De zuurbuffercapaciteit van het monster speelt hierbij een belangrijke rol.
- 6) De extractieduur heeft geen beduidende invloed op de “opbrengst” over het traject 2 tot 24 uur.
- 7) Ionchromatografie (IC) is veelal toepasbaar als analysemethode. Problemen ontstaan bij hoge ionsterkte (hoge pH extractiemiddel), met name voor fluoride en chloride. Voor fluoride is IC daarnaast ook minder geschikt vanwege de storingsgevoeligheid (organische zuren) en het niet detecteren van mogelijk complex gebonden fluoride.

LITERATUUR

- 1 Brief 96/M2236/RWi/Kn d.d. 3 oktober 1996 vanuit Novem aan de Leden Commissie Kwaliteit met als onderwerp Projectbeschrijving 126: bepaling van anionen in grond en bouwmaterialen, haalbaarheidsstudie.
- 2 Schnitzer, M. and S.U. Kahn, Soil organic matter, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- 3 Standard methods for the examination of water and wastewater, APHA-AWWA-WPCF, Washington, 1985.
- 4 Haddad, P.R. and P.E. Jackson, Ion Chromatography: principles and applications, Journal of Chromatography Library, Volume 46, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- 5 Van den Hoop, M.A.G.T., Literatuurstudie naar de analyse van anionen en kationen met behulp van capillaire zone elektroforese, RIVM-rapport 502501022, 1994.
- 6 Bertin, E.P., Introduction to X-ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York, 1978.
- 7 Pella, E. and B. Colombo, Simultaneous C-H-N and S microdetermination by combustion and gas chromatography, Mikrochimica Acta (1978) 271-286.
- 8 Hern, J.A., G.K. Rutherford and G.W. van Loon, Determination of chloride, nitrate, sulphate, and total sulphur in environmental samples by single-column ion chromatography, Talanta 30 (1983) 677-682.
- 9 Bradfield, E.G. and D.T. Cooke, Determination of inorganic anions in water extracts of plants and soils by ion chromatography, Analyst 110 (1985) 1409-1410.
- 10 Nieto, K.F. and W.T. Frankenberger, Jr., Single column ion chromatography: I. analysis of inorganic anions in soils, Soil Sci. Soc. Am. J. 49 (1985) 587-592.
- 11 Wolt, J. and J.G. Gravel, A rapid routine method for obtaining soil solution using vacuum displacement, Soil Sci. Soc. Am. J. 50 (1986) 602-605.
- 12 Dahlgren, R.A., Comparison of soil solution extraction procedures: effect on solute chemistry, Commun. Soil Sci. Plant Anal. 24 (1993) 1783-1794.
- 13 Sheppard, M.I., D.H. Thibault and P.A. Smith, Effect of extraction techniques on soil porewater chemistry, Commun. Soil Sci. Plant Anal. 23 (1992) 1643-1662.
- 14 Musmeci, L., E. Beccaloni and M. Chirico, Determination of chloride in the leachates of stabilised waste by ion chromatography and by a volumetric method: analysis and comparison, J. Chromatogr. A 706 (1995) 321-325.

- 15 Conrad, V.B. and W.D. Brownlee, Hydroxylytic-ion chromatographic determination of fluoride in coal and geological materials, *Anal. Chem.* 60 (1988) 365-369.
- 16 Van Staden, J.F., Flow injection determination of inorganic bromide in soils with a coated tubular solid-state bromide-selective electrode, *Analyst* 112 (1987) 595-599.
- 17 Sekerka, I. and J.F. Lechner, Ion selective electrode for determination of chloride ion in biological materials, food products, soils, and waste water, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 61 (1978) 1493-1495.
- 18 Selmer-Olsen, A.R. and A. Øien, Determination of chloride in aqueous soil extracts and water samples by means of a chloride-selective electrode, *Analyst* 98 (1973) 412-415.
- 19 Devey, P.J., Potentiometric determination of fluoride in coal ores and slags after direct fusion, *Anal. Chim. Acta* 219 (1989) 335-338.
- 20 Larsen, S. and A.E. Widdowson, Soil fluorine, *J. Soil Sci.* 22 (1971) 210-221.
- 21 Phuphatana, A., E.H. Carlson and R.W. Manus, The fluoride ion-specific electrode as applied to fluorspar deposits in southwest Texas and southern Illinois, *Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geol.* 71 (1976) 661-665.
- 22 Supharunsun S. and M. Wainwright, Determination, distribution and adsorption of fluoride in atmospheric polluted soils, *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 28 (1982) 632-636.
- 23 Teh, G.H., K.W. Fung and K.F.G. Hosking, The analysis of fluoride in tropical soils by selective ion electrode methods and its possible application to the search for sub-outcropping tin deposits in Peninsular Malaysia, *Geol. Soc. Malaysia Bull.* 8 (1977) 151-158.
- 24 Miller, J.W. and K.T.P. Angui, Indirect determination of bromide at trace levels in soil extracts, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55 (1991) 384-388.
- 25 Accreditatie-programma "Bouwstoffenbesluit, onderdeel: grond; samenstelling", Raad voor Accreditatie, document nummer AP04 uitgave februari 1997.
- 26 Accreditatie-programma "Bouwstoffenbesluit, onderdeel: uitloging; analyse van eluaten", Raad voor Accreditatie, document nummer AP04E uitgave februari 1997.
- 27 Van Son, M. en R. Bosman, Bepaling van anorganische componenten in bouwmaterialen, afvalstoffen en eluaten van deze materialen. Fase 2: ontsluiting en bepaling van anionen, TNO-rapport TNO-MEP R 96/248, 1996.
- 28 Tabatabai, M.A., Determination of sulfur and basic cations in soil and plant materials by ion chromatography, *Proceedings SULPHUR-84, International Conference* (1985) page 661-669.

- 29 Van den Hoop, M.A.G.T., Metal speciation in Dutch soils: Field-based partition coefficients for heavy metals at background levels, RIVM-rapport 719101013, 1995.
- 30 SOP nummer LAC/M080/01, Bepaling van de fractie droge stof in diverse materialen (concept d.d. 96/11/15).
- 31 Bepaling van de deeltjesgrootte verdeling van droge monsters zoals grond met de Mastersizer Microplus, Huisvoorschrift RIVM, 1997.
- 32 SOP nummer LAC/M311/00, Extractie van grond met calciumchloride.
- 33 Den Hollander, H.A. en M.A.G.T. van den Hoop, Meetprocedure voor de bepaling van Acid Volatile Sulfide en Simultaneously Extracted Metals in sediment en bodem, RIVM-rapport nummer 719101017, 1994.
- 34 SOP nummer LAC/M369/01, Elementanalyse van stikstof, koolstof en zwavel in vaste monsters.
- 35 NEN-3106, Ontsluiting door smelten met natriumcarbonaat en dinatriumtetraboraat.
- 36 SOP nummer LAC/M302/02, Automatische ionchromatografische bepaling van chloride, nitraat en sulfaat in water met behulp van systeem-1 en systeem-2.
- 37 SOP nummer LAC/M299, Automatische ionchromatografische bepaling van bromide in water met behulp van systeem-2 (concept).
- 38 SOP nummer LAC/M280/01, Automatische ionchromatografische bepaling van fluoride in regenwater met behulp van systeem-4.
- 39 SOP nummer LAC/M058/02, Potentiometrische bepaling van totaal fluoride in regenwater met een doorstroom-systeem.
- 40 SOP nummer LAC/M049/03, Automatische fotometrische bepaling van het opgelost organisch koolstof (DOC) in verschillende watersoorten.
- 41 Van de Wiel, H.J., M.A.F.P. van Rooij, H. Janssens, Prestatiekenmerken voor meetmethoden, RIVM-rapport nummer 219101004, 1994.
- 42 Gaines, T.P., M.B. Parker and G.J. Gascho, Automated determination of chlorides in soil and plant tissue by sodium nitrate extraction, *Agron. J.* 76 (1984) 371-374.
- 43 Morse, J.W., F.J. Millero, J.C. Cornwell and D. Rickard, The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters, *Earth-Sci. Rev.* 24 (1987) 1-42.
- 44 Versluijs, C.W., I.H. Anthonissen en E.A. Valentijn, Mammoet '85: integrale evaluatie van de deelonderzoeken, RIVM-rapport 738504008, 1990.