

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEUHYGIENE
BILTHOVEN

Rapport nr. 217702014

Optimaliseren van de bepaling van vluchtige
organohalogeenvverbindingen (VOX)

L. Fokkert en R.F.M.J. Cleven

mei 1989

Dit onderzoek is uitgevoerd in opdracht en ten laste van de Directie van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne in het kader van het project nr. 217702 'Ontwikkeling en verbetering van elektrochemische methoden'.

VERZENDLIJST

1	Directie RIVM
2	Dr.Ir. C. van den Akker
3	Dr. H.A.M. de Kruijf
4	Ir. F. Langeweg
5	Dr. A.W. Fonds
6	Ir. J. Hrubec
7	M.J. 't Hart
8	Drs. R.C.C. Wegman
9	Ir. H.J. van de Wiel
10	Dr. Th.G. Aalbers
11	Dr. J.L.M. de Boer
12	Dr. H.F.R. Reijnders
13	F.G. van Esseveld
14-15	Auteurs
16-17	Bureau Projecten- en Rapportenregistratie
18-20	Reserve-exemplaren LAC
21-30	Reserve-exemplaren

INHOUDSOPGAVE

	<u>Blz.</u>
Verzendlijst	ii
Inhoudsopgave	iii
Summary	iv
Samenvatting	v
1. Inleiding	1
2. Methode, apparatuur, werkwijze	4
2.1. Methode	4
2.2. Apparatuur	4
2.3. Werkwijze	5
2.3.1. Monstername en monstervoorbehandeling	5
2.3.2. Reagentia	5
2.3.3. Proefopzet	6
3. Resultaten en discussie	9
3.1. Purgetijd en purgedebiet	9
3.2. Purgetemperatuur	11
3.3. Desorptietemperatuur	13
3.4. Onderste analysegrens	13
3.5. Rendement en herhaalbaarheid	13
4. Konklusies	15
Literatuur	16
Bijlage: Voorlopig voorschrift VOX-bepaling	17

SUMMARY

Volatile organic halogens (VOX) are currently present in detectable concentrations in the environment. The coulometric determination of the sumparameter VOX enables a fast and reliable screening of these potentially toxic compounds. However, the coulometric method is not yet sufficiently standardized. An investigation of the recovery of the method for dichloromethane solutions under different experimental conditions, using a Bimas Telacsy Nanocoulometer, resulted in optimum values for purgetime, purge rate, purge temperature and desorption temperature, to be recommended in the analyses of unknown samples. Based on the results of the investigation, existing procedures, and instructions of the manufacturer, a new provisional procedure has been described for coulometric VOX analyses. The detection limit turned out to be $0.001 \mu\text{mol.l}^{-1}$ X. The recovery of the VOX analyses, under the recommended experimental conditions, is $> 80 \%$, which is required for the acceptance of the results of a VOX analysis.

SAMENVATTING

Hoewel vluchtige organohalogeenvverbindingen van nature slechts in geringe mate voorkomen, heeft de grote omvang van het gebruik van deze stoffen geleid tot aantoonbare concentraties van de meer stabiele verbindingen uit deze groep. Voor een snelle en eenvoudige screening van deze groep, die potentieel toxische verbindingen omvat, staat de bepaling van de somparameter vluchtige organohalogenen (VOX) in de belangstelling. De coulometrische bepaling van de halogeniden die bij verbranding van VOX-verbindingen ontstaan, is een methode om deze parameter te meten. De methode is snel, en de onderste analysegrens ervan is laag. Het resultaat van een screening van organohalogeenvverbindingen door het meten van de somparameter VOX, kunnen nadere onderzoeken ter identifikatie van mogelijke verdachte verbindingen.

Omdat de bedoelde coulometrische methode niet in voldoende mate is gestandaardiseerd werd een onderzoek verricht om tot optimale waarden te komen van een aantal belangrijke experimentele variabelen, namelijk de purgetijd, het purgedebiet, de purgetemperatuur en de desorptietemperatuur. Het onderzoek werd verricht met een Bimas Telacsy Nanocoulometer. Er werd gebruik gemaakt dichloormethaan als standaardstof. Als optimale waarden voor de experimentele variabelen bij de VOX-bepaling aan een onbekend monster worden aanbevolen: een purgetijd van 18 min, een purgedebiet van 80 ml.min⁻¹, een purgetemperatuur van 80 °C en een desorptietemperatuur van 200 °C. Met behulp van de verkregen resultaten werd, in samenhang met NEN 6401 en de aanwijzingen van de fabrikant, een voorlopig voorschrift voor de coulometrische VOX-bepalingen opgesteld.

Als onderste analysegrens wordt 0.001 µmol.l⁻¹ aangehouden. Het rendement van de VOX-bepaling, uitgevoerd bij de uit dit onderzoek resulterende waarden van de experimentele variabelen, is > 80%, hetgeen als een vereiste geldt voor de acceptatie van de resultaten.

1. INLEIDING

Vluchtige organohalogeenvverbindingen komen van nature vrijwel niet voor. De grote omvang van het gebruik van deze stoffen, met name bij ontvettings- en reinigingswerkzaamheden, heeft geleid tot aantoonbare concentraties in het milieu van de meer stabiele verbindingen uit deze groep. Ook door industriële emissies wordt het milieu door deze categorie stoffen belast. In de metaalverwerkende en machine-industrie worden voor de ontvetting en reiniging trichlooretheen, 1,1,1-trichloorethaan en tetrachloorethaan gebruikt. Verfabijtmiddelen kunnen dichloormethaan bevatten. Trichloormethaan en tetrachloormethaan zijn grondstoffen bij de produktie van freonen. Vinylchloride en 1,1-dichlooretheen worden als reinigingsmiddel in chemische wasserijen toegepast. 1,2-dichloorethaan is een grondstof voor de produktie van vinylchloride en ethyleendiamine. Monochloormethaan wordt gebruikt als grondstof voor de produktie van diverse chemische stoffen. Tetrachlooretheen wordt toegepast in chemische wasserijen (dry-cleaning).

Verontreiniging van de inademingslucht is voor de meeste verbindingen uit deze VOX-groep de voornaamste blootstellingsroute voor de mens. Maar bij tetrachlooretheen is de blootstelling via voedsel 4 à 5 maal zo groot als via de inademingslucht. Met name vlees, eieren en melkprodukten kunnen restanten tetrachlooretheen bevatten (1).

Vluchtige organohalogeenvverbindingen (VOX, waarbij X = Cl, Br, I, ook wel purgable organic halogen POX of POH genoemd) kunnen als somparameter **coulometrisch** worden bepaald. In diverse waterlaboratoria wordt deze parameter bij de screening van de waterkwaliteit gebruikt. De methode is snel, de detektiegrens is laag en de zeer vluchtige verbindingen die met de gaschromatografie (GC) niet gedetekteerd kunnen worden, zoals monochloormethaan, monochloorethaan en difluordichloormethaan, worden in de somparameter VOX coulometrisch wel gemeten (2). Aan de hand van het resultaat van de VOX bepaling kan besloten worden of een verdere identifikatie van de verbindingen nodig is, bijvoorbeeld met GC.

In vergelijking met andere somparameters, zoals adsorbeerbare en extraheerbare organohalogeenvverbindingen (AOX en EOX), is VOX één van de best gedefinieerde parameters, omdat in beginsel alle componenten die als

VOX gemeten kunnen worden bekend zijn (2). In tabel 1 worden de eigenschappen gegeven van een aantal VOCl-verbindingen, die in diverse soorten water in Nederland voorkomen.

Tabel 1: Eigenschappen van een aantal organochloorverbindingen, die in diverse soorten water in Nederland voorkomen (2,3).

VOCl-verbinding	oplosbaarheid in water (mg.l^{-1}) bij 20°C en 1 bar	kook- punt (°C)	dampdruk bij 20 °C in mm Hg	halfwaarde tijd (maanden)
monochlooretheen	40 - 100 (25 °C)	-14	2.3×10^3	
dichloormethaan	13200 - 20000	40	3.2×10^2	18
trichloormethaan *)	7950 - 8200	61	1.5×10^{-7}	15
1,1,1-trichloorethaan *)	4500	74	1.0×10^2	6 - 7
tetrachloormethaan *)	770 - 800	77	9.1×10^1	
1,2-dichloorethaan *)	8620 - 9000	83	6.2×10^1	
trichlooretheen *)	1000 - 1100	87	5.8×10^1	10.7
tetrachlooretheen *)	150 - 400	121	1.4×10^1	8.8

*) verdacht van carcinogene en/of mutagene eigenschappen (4)

De methode om VOX coulometrisch te bepalen bestaat uit de volgende stappen:

- de VOX-verbindingen worden in een uitdrijftoestel uit het (water)monster geblazen, waarbij ze met de gasstroom worden meegevoerd;
- ze worden geadsorbeerd op een kolom, gevuld met adsorptiemiddelen;
- na de adsorptiefase worden ze, door verwarming van de kolom, gedesorbeerd en in een hete kwartsbuis geleid;
- de VOX-verbindingen worden in de kwartsbuis omgezet in de overeenkomstige waterstofhalogeniden;
- deze halogeniden worden vervolgens in een titratiecel geleid waar ze microcoulometrisch worden bepaald.

De hiervoor kort beschreven methode om VOX coulometrisch te meten is niet zódanig gestandaardiseerd in NEN 6401 (5) dat een éénduidig resultaat verkregen wordt bij het uitvoeren van de bepaling op verschillende commercieel verkrijgbare typen apparatuur.

In dit rapport worden de resultaten beschreven van een onderzoek naar de optimale waarden van een viertal belangrijke experimentele variabelen: de purgetijd, het purgedebiet, de purgetemperatuur en de desorptietemperatuur. De purgetijd is de periode waarin de VOX-verbindingen uit het monster worden geblazen; het purgedebiet is de volumieke snelheid van het (draag)gas waarmee de VOX-verbindingen uit het monster worden geblazen; de purgetemperatuur is de temperatuur van het monster waarbij het uitblazen plaatsvindt; de desorptietemperatuur is de kolomtemperatuur waarbij de VOX verbindingen gedesorbeerd worden. In de literatuur worden purgetijden van 15 - 20 minuten, purgedebieten van 20 - 40 ml.min⁻¹, purgetemperaturen van 60 - 95 °C, en desorptietemperaturen van 190 - 250 °C gemeld.

Het hier beschreven onderzoek werd verricht met oplossingen van dichloormethaan in water.

Op grond van de onderzoeksresultaten, het NEN-voorschrift 6401 en aanwijzingen van de fabrikant werd een voorlopig voorschrift ontworpen voor de VOX-bepalingen met de gebruikte apparatuur, een Bimas Telacsy Nanocoulometer.

2. METHODE, APPARATUUR, WERKWIJZE

2.1. Methode

VOX verbindingen worden uit watermonsters geïsoleerd door de monsters met helium uit te blazen (strippen). De VOX-verbindingen worden naar een adsorptiekolom geleid, waar ze aan 'Tenax TA' en 'OV-1' geadsorbeerd worden. Vervolgens worden de VOX-verbindingen gedesorbeerd door de kolom te verwarmen met een eromheen te plaatsen oven, in een verbrandingsoven geleid en bij ca. 1000 °C verbrand tot eenvoudige reactieprodukten zoals CO₂, H₂O en HX. Vanuit de verbrandingsoven wordt het mengsel van reactieprodukten via een vochtvanger gedroogd en ontdaan van storende verbindingen, waarna het in een titratiecel wordt geleid, waar de hoeveelheid haliden microcoulometrisch wordt bepaald. Organisch gebonden chloriden worden voor $\geq 80 \%$ gemeten, bromiden voor ca. 50 %, jodiden worden vrijwel niet en fluoriden helemaal niet gemeten.

2.2. Apparatuur

Voor het onderzoek werd gebruik gemaakt van de Bimas Telacsy Nanocoulometer (Fa. Bester). Deze bestaat uit een gassenverdeeltank, een verbrandingsoven, een vochtvanger en een titratiecel, in serie geplaatst. Het door te leiden gasmengsel bestaat uit zeer zuivere helium en zeer zuivere zuurstof. In de oven wordt de heliumstroom waarin de VOX-verbindingen worden meegevoerd gemengd met de zuurstof. In de verbrandingsoven heerst een temperatuur van ca. 1000 °C, de vochtvanger is gevuld met een 77 %-ige zwavelzuuroplossing, en de titratiecel bevat een zilver/zilverchloride meetelektrode, een calomel referentie-elektrode, een zilveren generatie-elektrode, en een platina hulpelektrode en een 70 %-ige azijnzuuroplossing als elektrolyet. Met behulp van deze elektrodenconfiguratie en een ermee geschakelde coulometer wordt de grootte van de hoeveelheid ingeleide halogeniden via een lineair verband omgezet in een meetsignaal dat naar een printer/plotter wordt gestuurd. Een uitvoerige beschrijving van het apparaat is gegeven in een rapport over AOX-bepalingen met de Bimas Telacsy Nanocoulometer (6). Voor de VOX-optie van de beschreven apparatuur is de microprocessorsturing geprogrammeerd voor VOX-bepalingen, en worden een uitdrijftoestel en een

desorptie-oven met de ingang van de verbrandingsoven verbonden. Het uitdrijftoestel bestaat uit een met een waterbad gethermostreerde kolf, die in het algemeen 50 ml monster zal bevatten, waardoor een gecontroleerde heliumflow wordt gestuurd. De opzet van de kolf is watergekoeld, en staat in verbinding met de adsorptiekolom. Tijdens de adsorptiefase wordt de gasstroom niet naar de verbrandingsoven geleid. De kolom wordt, vlak voor de desorptiefase, automatisch in verbinding gebracht met de verbrandingsoven en verwarmd met een eroverheengeplaatste oven.

2.3. Werkwijze

2.3.1. Monstername en monstervoorbehandeling

De monstername, opslag en voorbehandeling zijn voor een korrekte meting van belang omdat **vluchtige** verbindingen worden gemeten. Watermonsters moeten worden bewaard in glazen flessen met een gasdichte schroefdop.

Drinkwater kan, door chlorering, vrij chloor bevatten dat met organisch materiaal, samen met eventueel aanwezige bromiden en jodiden, trihalomethanen kan vormen. Om zulke reacties tijdens de monsteropslag tegen te gaan, moet **vrij chloor** verwijderd worden, bijvoorbeeld door toevoegen van chemicaliën zoals natriumthiosulfaat, natriumsulfiet, kalium- of ijzercyanide of met ascorbinezuur. Natriumthiosulfaat en natriumsulfiet kunnen echter ook met alkylhalogeniden reageren onder de vorming van sulfonzuur en s-alkylthiosulfaat (2).

Opslag van monsters in gasdichte flessen vindt plaats bij ca. 4 °C in het donker. De monsters moeten zo spoedig mogelijk, uiterlijk binnen drie dagen geanalyseerd worden. Niet alleen kan verlies van vluchtig materiaal optreden maar ook kunnen er reacties tussen te analyseren componenten ontstaan.

2.3.2. Reagentia

Dichloormethaan.

Als standaardstof voor het onderzoek is dichloormethaan gebruikt. Voor de bereiding van de standaard is 5.0 µl CH₂Cl₂ in 100 ml methanol geïnjecteerd en gehomogeniseerd. Hiervan wordt 2 ml verdund tot 1000 ml met water in een

maatkolf. Voor het onderzoek wordt de inhoud verdeeld in erlenmeyers van 25 ml met ingeslepen stop, die tot de rand gevuld zijn om vervluchtiging tegen te gaan. Van deze verdunning wordt 5 ml in een VOX flesje gepipetteerd, waar 45 ml water aan toe wordt gevoegd. Deze monsteroplossing bevat $0.312 \mu\text{mol.l}^{-1} \text{ Cl}$.

Tenax en OV-1.

Tenax TA is een poreus polymeer van 2,6-diphenyl-p-phenyleenoxide. Het adsorbeert ook de meest vluchtige fraktie goed bij kamertemperatuur. OV-1 adsorbeert vooral de minder vluchtige VOX-fraktie. OV-1 bestaat uit een oliecoating op een kiezelgoerbasis, 10 % silicone op chromosorb W-HP, waarbij veel methylgroepen het oppervlak bezetten.

Water.

Gebruik werd gemaakt van gedemineraliseerd water dat over actieve kool is geleid en vervolgens gedurende twee uur is uitgekookt onder doorleiden van stikstof om eventueel nog aanwezige vluchtige halogeenvverbindingen te verwijderen.

Overige hulpstoffen.

De overige hulpstoffen, zoals methanol, zuurstof en helium zijn chloorvrij. Voor de gasen werd een 99.995 % kwaliteit gebruikt. Het methanol was p.a.-kwaliteit, en bevatte ten hoogste $10 \mu\text{mol.l}^{-1} \text{ X}$.

2.3.3. Proefopzet

Om vergelijkingen mogelijk te maken tussen onderzoeksresultaten bij het bepalen van de optimale purgetijd en het optimale purgedebiet, verkregen bij verschillende experimentele settings, werd één bepaalde setting van experimentele variabelen als referentie genomen. In de referentietoestand werden de volgende waarden aangenomen:

purgetijd = 16 min;

purgedebiet = 80 ml.min^{-1} ;

purgetemperatuur = 60°C ;

desorptietemperatuur = 190°C .

Waarden van andere experimentele variabelen die in dit onderzoek niet werden gewijzigd zijn onder andere de helium- en zuurstofdebieten door de verbrandingsoven, respektievelijk 80 en 300 ml.min⁻¹. Bij een volume van de hete zône in de oven van ca. 200 ml, leidt het ingestelde totale debiet tot een effectieve verblijftijd van de VOX-verbindingen van ca. 0.5 min in de verbrandingszône.

De bias- en gain-instelling van de coulometer waren, met geringe variaties, respektievelijk -120 mV en 500.

In het onderzoek naar de purgetijd en het purgedebiet werd de dagelijks vers bereide standaardoplossing gemeten in de referentietoestand van de apparatuur, en werd aan het meetresultaat de index 100 toegekend. De indexering van de andere meetresultaten van een bepaalde dag werden vervolgens berekend met:

$$\text{index} = \frac{\mu\text{mol.l}^{-1} \text{ VOX}_{(\text{gemeten})} \times 100}{\mu\text{mol.l}^{-1} \text{ VOX}_{(\text{referentietoestand})}}$$

Deze indexering verkleint de invloed van bepaalde storingen met een dag-tot-dag variatie.

Bij vier purgedebieten in de range van 60 - 120 ml.min⁻¹ werd een tiental metingen uitgevoerd bij verschillende purgetijden. Met de aldus verkregen optimale waarden voor de purgetijd en het purge-debiet werd de optimale purgetemperatuur vastgesteld. Daartoe werden metingen uitgevoerd bij verschillende temperaturen van het waterbad. Nadat bij kamertemperatuur het VOX-gehalte is gemeten, werd tijdens opwarmen naar een volgende temperatuur nogmaals hetzelfde monster gestript, om vast te stellen of er nog VOX in het gemeten monster is achtergebleven. Deze werkwijze werd toegepast totdat bij hogere temperaturen geen VOX meer werd gemeten in de tweede run. Vervolgens werd alleen nog enkelvoudig gemeten.

De optimale desorptietemperatuur werd bepaald bij de eerder verkregen resultaten met de vastgestelde optimale settings voor purgetijd, purgedebiet en purgetemperatuur. Er werd, nadat bij een lage desorptietemperatuur het VOX-gehalte is gemeten, tijdens opwarmen van de kolom naar een volgende temperatuur met behulp van een föhn, nogmaals een

desorptierun uitgevoerd, om vast te stellen of er nog VOX op de kolom is achtergebleven. Deze werkwijze werd toegepast totdat bij hogere temperaturen geen VOX meer werd gemeten in de tweede run. Vervolgens werd alleen nog enkelvoudig gemeten. De VOX-verbindingen werden tijdens de desorptiefase met een heliumstroom meegevoerd naar de verbrandingsoven.

Bij de optimale instelling van de apparatuur werd de onderste analysegrens bepaald met behulp van blankobepalingen, waarbij de onderste analysegrens is gedefinieerd als driemaal de waarde van de standaarddeviatie (s) van een serie blankobepalingen. De blankowaarde werd bepaald met gedemineraliseerd water dat over actieve kool is geleid en vervolgens gedurende 2 uur is uitgekookt onder doorleiden van stikstof.

Bij de uit dit onderzoek voortgekomen waarden voor de experimentele variabelen werden het rendement van een standaardoplossing en de herhaalbaarheid van de meetresultaten vastgesteld.

3. RESULTATEN EN DISKUSSIE

Een door NEN 6401 voorgeschreven standaard bij de VOX-bepaling is een dichloormethaanoplossing. Het rendement ('recovery') van zulk een bepaling dient $\geq 80 \%$ te zijn voor organochloorhoudende verbindingen.

Bij de gekozen uitgangswaarden voor de experimentele variabelen (referentietoestand), zie 2.3.3, bleek het rendement in enkele dagen terug te vallen van ca. 90 % tot ca. 60 %.

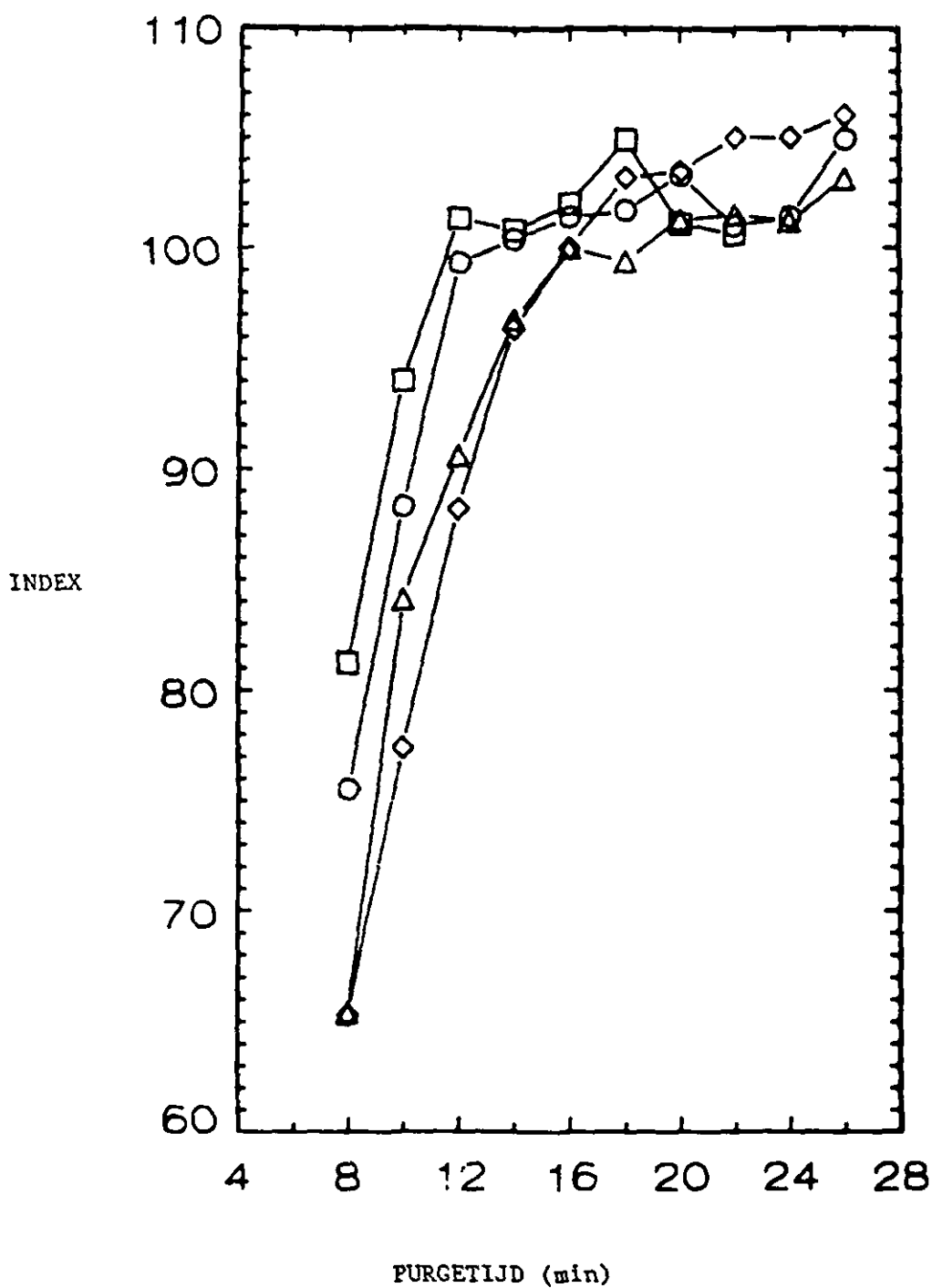
Zulke verliezen moeten worden toegeschreven aan ontsnappen van dichloormethaan bij het meerdere malen bereiden van standaardoplossingen met behulp van een bestaande stockoplossing. Als meteen na bereiding van de stockoplossing meerdere standaarden worden bereid, bijvoorbeeld door verdeling van standaardoplossing over meerdere tot aan de rand gevulde gesloten erlenmeyers, dan treden er geen verliezen op. Voor vier op genoemde wijze bereide standaarden, werden rendementen bepaald van respectievelijk 85.2, 88.3, 85.7 en 86.2 %. Deze bevindingen leerden dat het aanbeveling verdient om voor een bepaalde meetdag, 's ochtends een verse stockoplossing te bereiden.

3.1. Purgetijd en purgedebiet

Organische verbindingen kunnen door een inert gas uit een oplossing worden meegevoerd als ze de volgende fysische eigenschappen hebben (7):

een geringe oplosbaarheid in water (minder dan 1 %, met uitzondering van dichloormethaan), een laag kookpunt ($< 180 \text{ }^{\circ}\text{C}$) en een Henry-coëfficiënt > 0.05 . De effectiviteit van het strippen is naast factoren zoals een goede gas/vloeistof-menging en een optimaal gasvolume boven het vloeistofniveau, mede afhankelijk van de purgetijd en purgedebiet.

In figuur 1 worden de resultaten van het onderzoek naar de purgetijd en purgedebiet gegeven. De eerder gedefinieerde index (als maat voor de recovery) is uitgezet als functie van de purgetijd, bij verschillende waarden voor het purgedebiet. Uit figuur 1 blijkt dat na 16 minuten voor alle onderzochte purgedebieten de index ≥ 100 . Bij de laagste waarde van de



Figuur 1: Rendement-index als funktie van de purgetijd bij verschillende purgedebieten in de coulometrische VOX-bepaling met dichloormethaan als standaard. Purgedebieten: ◇-◇ 60 ml.min⁻¹; Δ-Δ 80 ml.min⁻¹; ○-○ 100 ml.min⁻¹; □-□ 120 ml.min⁻¹.

onderzochte purgedebieten ($60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) bereikt de betrokken curve geen goed gedefinieerde plateauwaarde. Om deze reden en vanwege een gewenste beperking van gasverbruik en een inkorting van analysetijd, zullen een purgetijd van 18 minuten en een purgedebiet van $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ aangehouden worden.

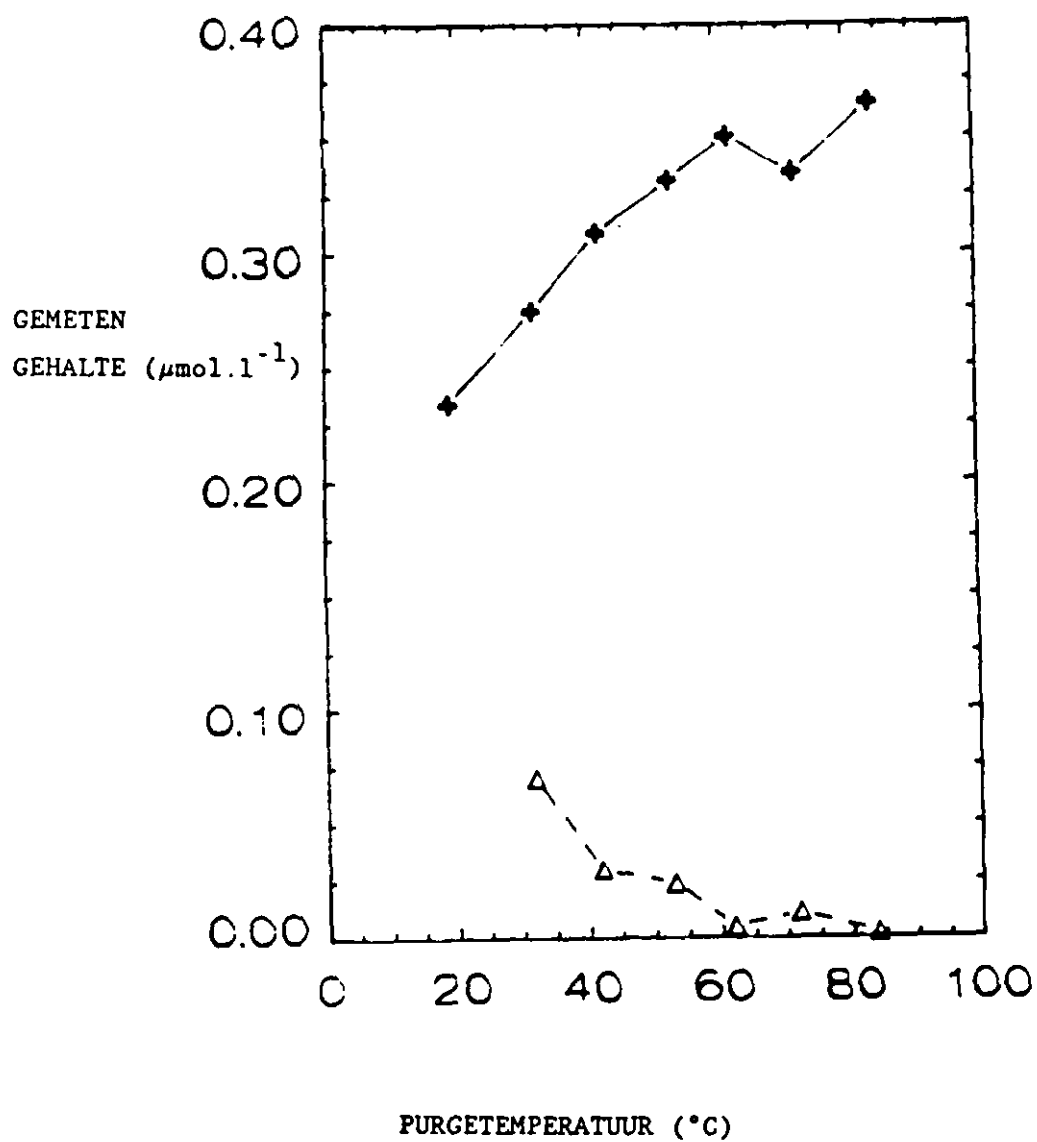
Opgemerkt wordt dat NEN 6401 (5) een purgetijd van 15 min en een purgedebiet van $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ voorschrijft, bij een groter monstervolume (80 ml) dan in dit onderzoek (50 ml) en bij een hogere, en via een andere tijd/temperatuur-route te bereiken purgetemperatuur (zie 3.2).

Tijdens de purgetijd zal ruim 1.5 liter He door 50 ml monster worden geleid. Volgens Piet & Wegman (2) hangt de optimale verhouding tussen purgegas en monstervolume ook sterk af van de grootte van de gasbellen, naast factoren als de purgetemperatuur, het type water, en de aard van de vluchtige componenten die moeten worden gemeten. Een verhouding purgegas/monstervolume van 20 zou voor de meeste vluchtige organohalogeenvverbindingen voldoende zijn. Met de gekozen waarden voor de purgetijd en purgedebiet wordt aan de aanbevolen verhouding ruim voldaan.

3.2. Purgetemperatuur

In figuur 2 is voor een dichloormethaan-standaard, die ca. $0.35 \mu\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bevat, het gemeten gehalte uitgezet tegen de purgetemperatuur. Ook is het gemeten gehalte van een tweede run met hetzelfde monster weergegeven. Het blijkt dat bij een purgetemperatuur van minimaal 60°C de hoeveelheid dichloormethaan na een purgetijd van 18 min geheel is verdreven uit de oplossing. Om een veiligheidsmarge in acht te nemen in verband met mogelijke lagere rendementen bij aanwezigheid van andere verbindingen dan dichloormethaan, wordt een purgetemperatuur van 80°C nodig geacht.

Opgemerkt wordt dat in NEN 6401 (5) een purgetemperatuur van 95°C aanbevolen wordt, welke in 8 - 10 minuten na het begin van de purgefase (vanaf kamertemperatuur) wordt bereikt.



Figuur 2: Het gemeten gehalte van een monster dichloormethaan als functie van de purgetemperatuur (+--+). Het gemeten gehalte na een tweede bepaling aan hetzelfde monster (Δ-Δ).

3.3. Desorptietemperatuur

In figuur 3 is voor een dichloormethaan-standaard, die $0.30 \mu\text{mol.l}^{-1}$ bevat, het gemeten gehalte uitgezet tegen de desorptietemperatuur. De desorptietijd is bij de gebruikte apparatuur identiek aan de meettijd. Ze is geheel vrij instelbaar, en werd op 6 minuten gefixeerd, omdat het aantal coulombs in die periode al voldoende tijd op een konstante waarde is gekomen. Ook is het gemeten gehalte van een tweede run (van 6 minuten) aan dezelfde kolom weergegeven. Het blijkt dat bij een desorptietemperatuur van minimaal 60°C geen dichloormethaan meer op de kolom achterblijft. Omdat in de literatuur steeds een temperatuur van ongeveer 200°C wordt voorgesteld, voornamelijk met het oog op andere VOX-verbindingen dan dichloormethaan, wordt die waarde overgenomen.

3.4. Onderste analysegrens

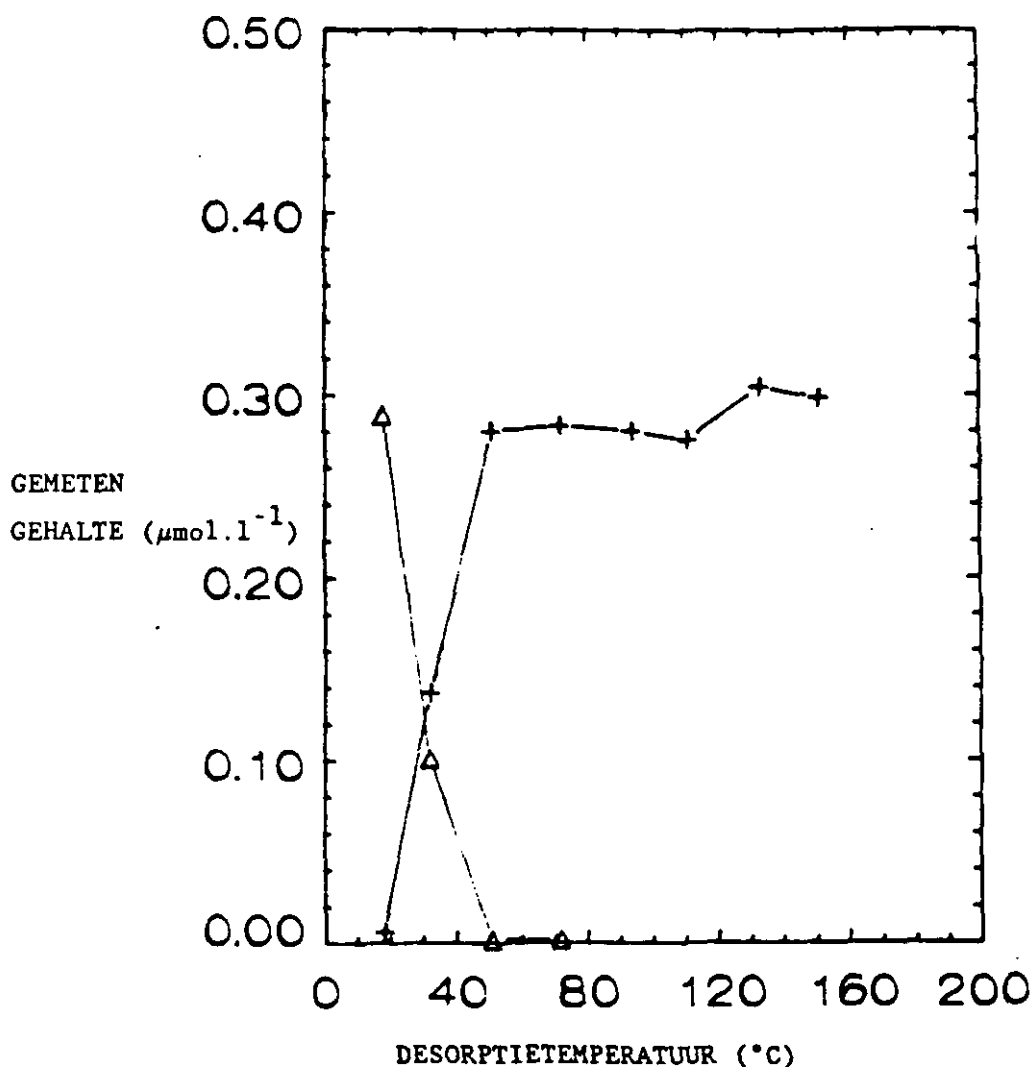
Bij de uit dit onderzoek verkregen als optimaal te beschouwen waarden van de experimentele variabelen bij de bepaling van een onbekend monster, te weten: purgetijd 18 min, purgedebiet 80 ml.min^{-1} , purgetemperatuur 80°C en desorptietemperatuur 200°C , werden de resultaten voor een serie blanco-monsters vastgesteld. Het gemiddelde uit zeven waarnemingen bedroeg $0.002 \mu\text{mol.l}^{-1} \text{ Cl}$, bij een standaarddeviatie $s = 0.00014 \mu\text{mol.l}^{-1}$. Als onderste analysegrens wordt in beginsel de waarde van $3s$ voor blanco-bepalingen genomen. Omdat een onbekend monster ook andere verbindingen dan het hier onderzochte CH_2Cl_2 kan bevatten, zal als praktische maat voor de onderste analysegrens voor VOX-bepalingen $0.001 \mu\text{mol.l}^{-1} \text{ X}$ gehanteerd worden.

Opgemerkt wordt dat het uitvoeren van de analyse procedure *zonder monster* gemiddeld een 'blankowaarde' van $0.0003 \mu\text{mol.l}^{-1} \text{ X}$ opleverde, berekend op basis van 50 ml monster.

3.5. Rendement en herhaalbaarheid

Uit een serie van vijf bepalingen aan dichloormethaan-monsters die $0.362 \mu\text{mol.l}^{-1} \text{ Cl}$ bevatten, gemeten bij de uit eerder onderzoek tot stand gekomen instelling van de experimentele variabelen, resulteerden gehalten

van 0.326, 0.323, 0.320, 0.319 en 0.326 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ Cl. Het rendement van de bepalingen blijkt gemiddeld 89.2 % met een standaarddeviatie $s = 1$ %. Voor lagere concentraties kan de s -waarde tot 3 % oplopen.



Figuur 3: Het gemeten gehalte van een monster dichloormethaan ($0.30 \mu\text{mol.l}^{-1}$) als functie van de desorptietemperatuur (+-+). Het gemeten gehalte na een tweede bepaling met hetzelfde kolom (Δ-Δ).

4. KONKLUSIES

De optimale waarden van vier belangrijke experimentele variabelen bij de microcoulometrische VOX-bepaling zijn met de Bimas Telacsy Nanocoulometer bepaald, met dichloormethaan als standaardstof.

Aanvaardbare rendementen van de VOX-bepaling kunnen worden verkregen bij toepassing van een purgetijd van 16 min, een purgedebiet van 60 ml.min^{-1} , een purgetemperatuur van 60°C en een desorptietemperatuur van 60°C . Wegens het feit dat een onbekend monster uit een mengsel bestaat van meerdere (vluchtige) organohalogeenvverbindingen, moet een ruime veiligheidsmarge aangehouden worden. In een opgesteld voorlopig voorschrift (zie Bijlage) wordt een purgetijd van 18 min, een purgedebiet van 80 ml.min^{-1} , een purgetemperatuur van 80°C en een desorptietemperatuur van 200°C in acht genomen.

Het rendement bedraagt voor dichloormethaan ca. 89 % met een standaarddeviatie van ca. 3 %. De Bimas Telacsy Nanocoulometer blijkt voor de VOX-bepalingen een goed inzetbaar apparaat. De onderste analysegrens voor onbekende monsters zal, op grond van de metingen aan dichloormethaan, ca. $0.001 \mu\text{mol.l}^{-1}$ X bedragen.

Voor een gewenste nadere normering van de meetprocedure voor de VOX-bepaling, zullen ook medebepalende factoren als monstervolume, temperatuur/tijd-pad tijdens uitblazen, en kwalifikaties met betrekking tot de adsorptiemiddelen in een voorschrift dienen te worden betrokken.

LITERATUUR

1. Ministerie van VROM

Metingen van radioactiviteit en xenobiotische stoffen in het biologisch milieu in Nederland 1985

Hoofdstuk 15, 36-38

2. Piet GJ en Wegman RCC (1983)

The determination of Purgeable Organic Halogen (POH) in: Concerted action analysis of organic micropollutants in water

Workshop, working party 8: specific analytical problems, 2-4 March 1983, The Hague

Commission of the European Communities, Doc. OMP/37/83, part I, 9-21

3. Bauer U (1981)

Belastung des Menschen durch Schadstoffe in der Umwelt - Untersuchungen über leicht flüchtige organische Halogenverbindungen in Wasser, Luft, Lebensmitteln und im menschlichen Gewebe. I. Mitteilung: Eigenschaften Verbreitung und Wirkung leicht flüchtiger Organohalogenverbindungen - Untersuchungsmethodik

Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B 174, 15-56

4. Upton AC (1978)

Human health considerations of carcinogenic organic chemical contaminants in drinking water.

Position Paper, National Cancer Institute, National Institute of Health, Dept. of Health, Education, and Welfare, Bethesda, Maryland/USA.

5. NEN 6401, 1e druk, oktober 1986

Water -- Bepaling van het halogeengehalte afkomstig van vluchtige organohalogeenvverbindingen.

NNI, Delft

6. Cleven RFMJ, Fokkert L en Esseveld FG van (1988)

Bepaling van het halogeengehalte aan actieve kool adsorbeerbare opgeloste organohalogeenvverbindingen in water

RIVM-rapport nr. 217702012, Bilthoven

7. Zurcher F en Luk F (1980)

Simultaneous determination of total volatile organochlorine, -bromine and -fluorine compounds in water by ionchromatography

Workshop on Ion-Chromatography, juni 1980, Petten

BIJLAGE: Voorlopig voorschrift VOX-bepaling

BEPALING VAN VLUCHTIGE ORGANOHALOGENEN (VOX) OPGELOST IN WATER

1. Onderwerp

Dit voorschrift beschrijft een methode voor de bepaling van de hoeveelheid vluchtige organohalogenen (VOX) in watermonsters.

2. Definitie

Voor dit voorschrift geldt de volgende definitie voor **vluchtige organohalogenen**: halogenen afkomstig van organische halogeenvverbindingen die onder de in dit voorschrift beschreven condities met gas uitdrijfbaar zijn en die kunnen worden geadsorbeerd en vervolgens gedesorbeerd.

Opmerking:

Zeer vluchtige verbindingen, zoals bijv. vinylchloride kunnen onder de beschreven condities niet volledig geadsorbeerd worden.

3. Doel en toepasbaarheid

Het doel van de analyse is de bepaling van de hoeveelheid vluchtige organohalogenen (somparameter VOX) in diverse watermonsters. De beschreven methode is toepasbaar voor de bepaling van het VOX-gehalte in ongefiltreerde monsters van de volgende watersoorten: drinkwater, grondwater, oppervlaktewater en afvalwater met een gehalte groter dan $0.001 \mu\text{mol.l}^{-1}$ X. X staat voor de halogenen chloor, broom en jood, waarbij broom en jood met een lager rendement worden bepaald.

4. Beginsel

Het watermonster wordt zo genomen en bewaard, dat er geen vluchtige verbindingen kunnen ontwijken tijdens de monsternamen of het bewaren en er geen veranderingen in de samenstelling van de organohalogeenvverbindingen plaatsvinden. Zo nodig wordt bij chloorhoudende watermonsters natriumthiosulfaatoplossing toegevoegd teneinde vrij chloor te verwijderen. Het watermonster wordt in een uitdrijftoestel uitgeblazen, waarbij de VOX verbindingen met het gas worden meegevoerd door een kolom gevuld met een adsorptiemiddel. De vluchtige organische verbindingen worden hierbij geadsorbeerd. Deze verbindingen worden door verhitting van de kolom gedesorbeerd en overgebracht in een kwartsglazen ovenbuis en bij ca. 1000 °C in een zuurstof/helium mengsel omgezet in de overeenkomstige waterstofhalogeniden (HX) en in andere eenvoudige reaktieprodukten zoals H₂O en CO₂. Ter verwijdering van storende componenten bij de bepaling van halogeniden (HX) in de titratiecel, wordt het gasmengsel door een zwavelzuur-scrubber gevoerd, waarna het in de titratiecel wordt geleid. De microcoulometrische bepaling van X is geautomatiseerd.

5. Reagentia en hulpstoffen

Alle reagentia en hulpstoffen dienen ten minste van analysekwaliteit te zijn. De bruikbaarheid van deze stoffen dient vooraf te worden gecontroleerd door een blankobepaling uit te voeren (zie 9).

5.1 Water, vrij van vluchtige halogeenvverbindingen, verkregen door gedemineraliseerd water over actieve kool te leiden en vervolgens gedurende 2 uren uit te koken onder doorleiden van stikstof. Het water wordt bewaard in een glazen fles onder actieve kool.

5.2 Methanol, dat ten hoogste 10 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ X bevat.

5.3 De volgende VOX standaardstoffen, zuiverheid > 95 %:

- dichloormethaan, CH_2Cl_2 ;
- tetrachlooretheen, C_2Cl_4 ;
- tribroommethaan, CHBr_3 .

5.3.1 Dichloormethaanoplossing

Bereid een oplossing met een Cl-gehalte van 1.56 mmol.l^{-1} door 5 μl dichloormethaan toe te voegen aan 100 ml methanol (5.2) en te homogeniseren.

5.3.2 Tetrachlooretheenoplossing

Bereid een oplossing met een Cl-gehalte van 1.96 mmol.l^{-1} door 5 μl tetrachlooretheen toe te voegen aan 100 ml methanol (5.2) en te homogeniseren.

5.3.3 Tribroommethaanoplossing

Bereid een oplossing met een Br-gehalte van 1.72 mmol/l door 5 μl tribroommethaan toe te voegen aan 100 ml methanol (5.2) en te homogeniseren.

5.4 Adsorptiemiddel, Tenax TA, korrelgrootte 60 - 80 mesh.

5.5 Adsorptiemiddel, 10 % silicone OV-1 op chromosorb.W-HP, korrelgrootte 80-100 mesh.

5.7 Kwartswol.

5.8 Natriumthiosulfaatoplossing ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 0.1 mol./l^{-1} .

Los 25 g natriumthiosulfaatpentahydraat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, op in 1 l water (5.1).

5.9 Elektrolietoplossing (70 %-ige azijnzuur).

5.10 Zwavelzuuroplossing, 77 %.

6 Toestellen en hulpmiddelen

- 6.1 Monsterflessen van glas, inhoud 250 - 1000 ml, met een schroefdop en PTFE-inlegfolie. (PTFE = polytetrafluoretheen)
- 6.2 Uitdrijftoestel, bestaande uit:
 - VOX flesje met doorboorde stop, glas
 - Peervormige vervluchtigingskolf, glas
 - Monster- en gasinlaat, glas
 - Bolkoeler, glas
- 6.3 Waterbad voor de verwarming van de vervluchtigingskolf (6.2).
- 6.4 Koelwater met een temperatuur 12 ± 2 °C, zonodig te handhaven met behulp van een cryostaat.
- 6.5 U-vormige adsorptiekolom van glas of kwarts (hoogte ca. 30 cm) met een binnenmiddellijn van ca. 4 mm. Prepareer de kolom door deze over ca. 19 cm te pakken met Tenax TA (5.4) en over ca. 12 cm met OV-1 (5.5). De beide adsorptiestoffen worden met kwartswol gescheiden en aan beide uiteinden van de kolomvulling worden ook propjes kwartswol aangebracht (ca. 10 cm van de onderkant van de buis). Konditioneer vervolgens de kolom gedurende 1 uur bij 200 - 210 °C onder doorleiden van het bij de coulometrische bepaling gebruikt dragergas (6.11).
- 6.6 Desorptieoven, met een regelbare temperatuur tot minimaal 200 °C.
- 6.7 Verbrandingsbuis, van hoogwaardige kwaliteit kwarts.
- 6.8 Nanocoulometer voor de bepaling van organohalogenen.
- 6.9 Titratiecel, gevuld met 70 % azijnzuur (5.9).
- 6.10 Een vochtvanger gevuld met 77 % zwavelzuur (5.10).

6.11 Helium als dragergas (99.995 %) eventueel vooraf te zuiveren met een adsorptiemiddel (bijv. Tenax TA (5.4) of actieve kool).

6.12 Zuurstof (99.995 %).

6.13 Micropipet, instelbaar, met inhoudbereik tot 5 ml.

6.14 Volpipet, DIN klasse A, inhoud 2.00 ml.

6.15 Injektiespuit, inhoud 10 μ l.

7. Monstername en conservering

7.1 Reiniging monsterflessen

Maak alle monsterflessen, vetvrij. Spoel de monsterflessen met gedemineraliseerd of gedestilleerd water en droog ze vervolgens in een stoof gedurende ten minste 3 uur bij 150 - 200 °C.

7.2 Monstername algemeen

Voor alle monsters geldt dat blootstelling aan de lucht, ook tijdens de monsterneming moet worden vermeden. De monsterflessen dienen geheel te worden gevuld. De monsters moeten direkt worden gekoeld en moeten zo spoedig mogelijk, uiterlijk binnen drie dagen, in bewerking worden genomen. Ze dienen in het donker bij 4 °C te worden bewaard. Afhankelijk van het soort water geldt één van de volgende werkwijzen.

7.3 Drinkwater

Bevestig voor de monstername van drinkwater een PTFE- of PE-slang (PE = polyetheen) met behulp van chloridevrije koppel- en verloopstukken aan het tappunt en spoel deze goed door. Voer de slang tot op de bodem van de monsterfles. Spoel voor het vullen van de monsterfles 3 maal met het te bemonsteren water. Trek daarna de slang uit de fles terwijl het water doorstroomt.

7.4 Grondwater

Voor de monstername van ondiep water in peilbuizen kan een vakuümpomp worden gebruikt in combinatie met een PTFE- of PE-slang en een monsterfles van 250 - 1000 ml, die is voorzien van een dubbel-doorboorde (PTFE)-stop, waardoor een kort en lang buisje zijn aangebracht (zie hiervoor NEN 6600). In plaats van een vacuümpomp is ook een slangenpomp of een onderwaterpomp bruikbaar.

Plaats de monsterfles tussen het te bemonsteren water en een buffervat waarop een vakuümpomp is aangesloten. Spoel de glazen monsterfles 3 maal met het te bemonsteren water voordat het monster wordt genomen. Gebruik voor de monstername van diep grondwater een onderwaterpomp.

7.5 Oppervlaktewater

Voer de monstername uit met twee monsterflessen van 250 - 1000 ml, die in serie zijn geplaatst en voorzien zijn van een dubbel-doorboorde (PTFE) stop. Het inlaatbuisje moet tot op de bodem van de monsterfles reiken. Breng dit op de gewenste diepte met behulp van een metalen houder.

Neem voor de monstername uit kanalen en beken een 'ongeroerd' monster door middel van een hengelkonstruktie, voorzien van een met de hand te bedienen slangenpomp en een monsterfles. Hang de monsterfles op de gewenste diepte en spoel vervolgens met behulp van de slangenpomp enkele malen door.

7.6 Afvalwater

Verricht de monstername van steekproefmonsters met een monsterfles en met de voor oppervlaktewater beschreven toestellen.

7.7 Indien het watermonster is gechloreerd moet het aanwezige vrij chloor door toevoeging van 0.2 ml natriumthiosulfaat (5.8) per liter monster worden omgezet. Verhoog deze dosering met 0.2 ml voor elke mg aan totaal vrij beschikbaar chloor per liter monster. De hoeveelheid totaal beschikbaar chloor dient vooraf in apart monster te worden bepaald, volgens NEN 6480.

8. Werkwijze

Voer de analyse uit in een laboratoriumruimte die vrij is van halogeen bevattende verbindingen of oplosmiddelen (zoals di-, tri-, tetrachloormethaan).

8.1 De meting van VOX.

Breng 50 ml van het gekoelde ongefiltreerde, homogene monster in het VOX flesje. Neem indien het monster naar verwachting veel vluchtige verbindingen bevat een geringere hoeveelheid in bewerking. Als er minder monster in bewerking wordt genomen dient het met water (5.1) tot 50 ml te worden aangevuld. Programmeer de processor voor de VOX bepaling.

Typ de naam van het monster in op het toetsenbord van de microprocessor, en start het programma. Bevestig het stopje stevig op het flesje (6.2). Na het printen kan een nieuw monster worden geplaatst. Het totale VOX-analyseprogramma verloopt volgens de stappen beschreven onder 8.1.1 - 8.1.5.

8.1.1 Adsorptie

Na het starten van het programma wordt het monster met helium in het vervluchtigingskolfje (6.2) geperst en gedurende 18 minuten gestript met een helium gasstroom van $80 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, terwijl de kolf op een temperatuur van 80°C wordt gehouden met een waterbad (6.3). De waterkoeler zorgt ervoor dat er geen waterdamp met het gas meegevoerd wordt. De temperatuur van het koelwater heeft invloed op de aard van de te isoleren verbindingen en dient aan de in 6.4 gestelde eisen voldoen. De adsorptiekolom wordt op kamertemperatuur gehouden, of gekoeld tot kamertemperatuur door er een luchtstroom langs te blazen. De gassen worden naar een adsorptiekolom (6.5) geleid, waar de VOX-verbindingen wordt geadsorbeerd.

8.1.2 Desorptie

Tijdens de desorptie wordt een oven met een temperatuur van 200°C over de adsorptiebuis geplaatst, waardoor de VOX verbindingen desorberen.

8.1.3 Verbranding

De gedesorbeerde verbindingen worden in de verbrandingsbuis geleid en bij ca. 1000 °C in een zuurstofrijke atmosfeer verbrand tot eenvoudige reaktieprodukten (HX, H₂O, CO₂).

8.1.4 Titratie

De gassen gaan door een vochtvanger om te drogen en om storende componenten te verwijderen. Vervolgens komen de gassen in een titratiecel terecht, waar de HX coulometrisch wordt bepaald.

8.1.5 Registratie

De titratiecurve (een piekvormige stroom-tijd curve) en de integraal ervan (een coulomb-tijd golf) worden beide door een printer/plotter weergegeven. Het eruit berekende VOX gehalte wordt geprint.

9. Blankobepaling

Bepaal de blankowaarde door de gehele analyse uit te voeren met organohalogeenvrij water (5.1) als monster.

10. Rendementsbepaling

Bepaal regelmatig het rendement ter kontrôle van de analyseprocedure. Verdun hiertoe 2.00 ml van de standaardoplossing (5.3.1) tot 1000 ml met water (5.1). Breng 45 ml water en 5 ml van de verdunde standaardoplossing in het flesje (6.2). Voer de werkwijze volgens 8.1 uit en bereken het rendement. Het rendement voor de organochloor houdende standaardoplossingen dient hoger te zijn dan 80 %. Indien gewenst kunnen ook van de andere standaardoplossingen (5.3.2 en 5.3.3) het rendement worden bepaald. Voor de tribroommethaanoplossing dient het rendement hoger te zijn dan 50 %. De standaarden moeten op de dag van de meting bereid zijn.

11. Berekening en verslag

Het gemeten gehalte aan organohalogeene wordt volgens de onderstaande formule berekend:

$$X = Q/(FV) \cdot 10^6$$

waarin X = concentratie organohalogeene in $\mu\text{mol.l}^{-1}$

Q = lading in mC (coulometeruitslag)

F = konstante van Faraday = 96485 C.mol^{-1}

V = volume van het in bewerking genomen monster in ml

Wordt de uitkomst vermenigvuldigd met de atoommassa van chloor (35.45) dan wordt het gehalte in $\mu\text{g Cl.l}^{-1}$ verkregen, dit is echter alleen juist wanneer uitsluitend organochloorverbindingen aan het resultaat hebben bijgedragen.

Vermeld in het verslag:

- de gegevens die noodzakelijk zijn voor het identificeren van het monster;
- de toegepaste methode;
- het VOX-gehalte, uitgedrukt in $\mu\text{mol.l}^{-1}$ aan X;
- de eventuele bijzonderheden, tijdens de bepaling waargenomen, alsmede alle niet in dit voorschrift voorgeschreven handelingen die het resultaat kunnen hebben beïnvloed.

12. Onderhoud

12.1 Schoonblazen van de vochtvanger.

Als het propje kwartswol in de vochtvanger vochtig is geworden moet de vochtvanger bij een temperatuur van 600°C met een föhn worden schoongeblazen. Zorg daarbij dat de afzuigslurf vlak boven de vochtvanger is geplaatst. Ontkoppel de titratiekast van het systeem voordat met droogblazen wordt begonnen. De zuurstof moet aanblijven, om een betere verbranding te bewerkstelligen. Na afkoelen, reinigen en vullen van de vochtvanger, kan de cel weer aangesloten worden.

12.2 Cel

Aan het eind van de werkdag of na de analyse van monsters met een zeer hoge concentratie OX moet de cel-elektroliet worden verversd, en de cel doorgespoeld worden. Zet daarvoor eerst de cell-current af. Tap de elektroliet af tot 5 mm van de celbodem. Voeg 5 ml elektroliet toe en tap dit weer af. Laat de hulpelektrodehuls ook leeglopen. Herhaal dit nog eenmaal en voeg tenslotte 10 ml elektrolietoplossing toe. Breng daarbij ook verse azijnzuuroplossing in de hulpelektrode door de afvoerslang even dicht te knijpen. Vlak voor een analyse tapt men zoveel af uit de cel tot het nodige niveau is bereikt. Iedere drie uur moet een druppel elektroliet worden afgetapt om diffusie van kwikchloride naar het centrale titratievat te voorkomen. Het verdient aanbeveling om ook tussentijds cel-elektroliet te verversen.

12.3 Referentie-elektrode

Eventueel in de referentie-elektrode aanwezig lucht moet verwijderd worden. Zet daartoe de cell-current uit. Spoel de cel eerst zorgvuldig schoon, zodat deze vrij is van halogeniden en zilverionen. Draai voorzichtig de referentie-elektrode een beetje los en laat de lucht ontsnappen. Laat de cel vollopen met zuiver elektrolietoplossing en draai de elektrode weer voorzichtig vast. Vergiftigde elektroden moeten opnieuw worden gevuld met kwik, calomel en elektrolietoplossing.

12.4 Generatie-elektrode

De generatie-elektrode moet elke drie maanden met een tissue worden afgeveegd. De elektrode moet worden vervangen als deze te dun geworden is.

12.5 Indikatie-elektrode

Het laagje zilverchloride op de meetelektrode mag niet beschadigd worden. Eens per drie maanden moet de meetelektrode opnieuw geactiveerd worden. Aanwijzingen voor de aktivering staan vermeld in de handleiding van de Bimas Telacsy.

13. Literatuur

1. NEN 6401 , 1e druk, oktober 1986
Water -- Bepaling van het halogeengehalte afkomstig van vluchtige
organohalogeenvverbindingen
NNI, Delft
2. Handleiding BIMAS Telacsy, versie 6.02, Fa. Bester
3. Cleven, R.F.M.J. , L. Fokkert en F.G. van Esseveld (1988)
Adsorbeerbaar organohalogeën (AOX) bepalingen met de Bimas Telacsy
nanocoulometer
RIVM-rapport nr. 217702012, Bilthoven