

(Contract 081086)

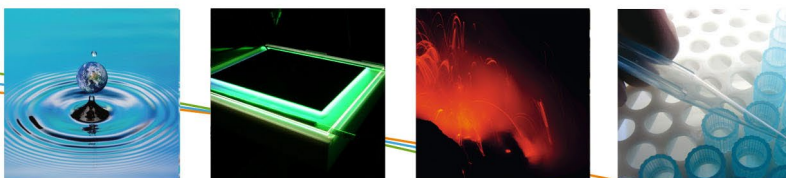
FINAAL RAPPORT

EVALUATIE VEREENVOUDIGING CMA PROCEDURES VOOR DE ANALYSE VAN ANORGANISCHE PARAMETERS IN GRONDWATER, BODEM EN WATERBODEM

C. Vanhoof, Groep AN, K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de OVAM
2009/MANT/R/010

april 2009



VITO NV

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

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



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

INHOUDSTABEL

1	SITUERING.....	3
2	WETGEVEND KADER - PARAMETERS - CMA METHODEN.....	5
3	ONDERBOUWING HUIDIGE CMA METHODEN.....	8
3.1	EUROPESE EN INTERNATIONALE METHODEN	8
3.2	BEPALING VAN PH	8
3.2.1	<i>Resultaten pH studie (VITO rapport 2007/MIM/R/023)</i>	8
3.2.2	<i>Besluit pH bepaling</i>	13
3.3	BEPALING VAN ORGANISCH MATERIAAL.....	14
3.3.1	<i>Wat is organisch materiaal in bodem?</i>	14
3.3.2	<i>Analytische bepalingmethoden</i>	14
3.3.3	<i>Prestatiekenmerken organisch materiaal</i>	21
3.3.4	<i>Besluit organisch materiaal</i>	23
3.4	BEPALING VAN HET KLEIGEHALTE.....	24
3.4.1	<i>Wat is klei?</i>	24
3.4.2	<i>Definitie granulometriebepaling</i>	24
3.4.3	<i>Onderzoek naar verkorting van de voorbehandeling (VITO rapport 2001/MIM/R/114)</i>	25
3.4.4	<i>Prestatiekenmerken kleibepaling</i>	26
3.4.5	<i>Besluit kleibepaling</i>	27
3.5	BEPALING VAN FOSFOR EN ZWARE METALEN (AS, CD, CR, CU, HG, PB, NI EN ZN)	28
3.6	BEPALING VAN CYANIDE	31
3.6.1	<i>Definities en achtergrondinformatie</i>	31
3.6.2	<i>Analytische bepalingmethoden</i>	33
3.6.3	<i>Prestatiekenmerken</i>	33
3.6.4	<i>Besluit cyaniden</i>	35
3.7	BEPALING VAN KJELDAHL-N.....	36
4	EVALUATIE ALTERNATIEVE METHODEN.....	38
4.1	KLEIBEPALING	38
4.1.1	<i>Vergelijking van de detectiemethoden (VITO rapport 2004/MIM/R/114)</i>	38
4.1.2	<i>Onderzoek naar verbetering/versnelling van de dispersie (onderzoek 2008)</i>	42
4.1.3	<i>Tijdsbesteding</i>	51
4.1.4	<i>Besluit kleibepaling</i>	52
4.2	BEPALING VAN METALEN MET EDXRF	53
4.3	BEPALING VAN HG MET DE DIRECT MERCURY ANALYSER.....	58
4.4	ALTERNATIEVE/SNELLE ONTSLUITINGSMETHODEN VOOR DE BEPALING VAN DE METALEN	60
4.4.1	<i>Literatuurgegevens</i>	60
4.4.2	<i>Vergelijkende resultaten van verschillende (snelle) ontsluitingsmethoden en EDXRF analyses</i> 61	
4.5	BEPALING VAN CYANIDEN MET TESTKITSYSTEMEN	81
5	ANALYSEDUUR	85
6	BESLUIT.....	87
7	REFERENTIES.....	92

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Overzicht genormeerde parameters met de referentiemethoden	5
Tabel 2: Richtwaarden van de bodemkwaliteit voor een standaardbodem.....	6
Tabel 3: Voorstel prestatie-eis - bepalingsgrenzen	7
Tabel 4: Voorstel prestatie-eis - meetonzekerheid.....	7
Tabel 5: Toelaatbare herhaalbaarheid van pH metingen (ISO 10390)	13
Tabel 6: Duplo analyse resultaten (onder reproduceerbaarheidscondities)	13
Tabel 7: Samenstelling van organische stof in bodems	14
Tabel 8: Vergelijking van de analytische methoden.....	16
Tabel 9: Interlaboratorium prestatiekenmerken parameter organische koolstof (TOC).....	20
Tabel 10: Granulometrische klassen (Vlarebo)	24
Tabel 11: Granulometrie bepaling met pipet volgens ISO 11277 en “verkorte” ISO 11277 ..	25
Tabel 12: Vergelijkende resultaten tussen pipetmethode en laserdiffractie	40
Tabel 13: Beschrijving kleibepaling met pipetmethode volgens CMA/2/II/A.6, ISO 11277 en NEN 5753.....	44
Tabel 14: Vergelijkende analyseresultaten van 3 dispersiemethoden voor de kleibepaling..	46
Tabel 15: Gepaarde t-test tussen de referentiemethode en de alternatieve methoden	50
Tabel 16: CV _R uit duplo analyses voor de 3 dispersiemethoden.....	51
Tabel 17: Tijdsduur van de verschillende stappen bij de kleibepaling	52
Tabel 18: Voor- en nadelen van de verschillende analysetechnieken	53
Tabel 19: Aantoonbaarheidsgrenzen (AG) en bepalingsgrenzen (BG)	57
Tabel 20: Samenvatting van de resultaten van de Direct Mercury Analyser.....	59
Tabel 21: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor As ..	64
Tabel 22: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor Cd ..	65
Tabel 23: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor Cr ..	67
Tabel 24: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor Cu ..	69
Tabel 25: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor Pb ..	71
Tabel 26: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor Ni ..	73
Tabel 27: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor Zn ..	75
Tabel 28: Juistheid van de analysresultaten (rendementen van N2711).....	77
Tabel 29: Gemiddelde rendementen en significantie verschil van de alternatieve methoden tov referentiemethode voor de verschillende elementen.....	78
Tabel 30: Bepaling van cyaniden met verschillende methoden.....	83

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1: pH verloop van de bodemmonsters i.f.v. uitlogingsprocedure en tijd	10
Figuur 2: pH wijzigingen per uur i.f.v. de tijd bij manueel schudden	11
Figuur 3: pH wijzigingen per uur i.f.v. de tijd bij 5 min mechanisch schudden.....	11
Figuur 4: pH wijzigingen per uur i.f.v. de tijd bij 60 min mechanisch schudden.....	12
Figuur 5: Vergelijkende TOC – dichromaatanalysen van bodemmonsters	16
Figuur 6: Vergelijkende TOC resultaten bekomen met TOC analyser en CMA/2/II/A.10 (dichromaatomethode) voor bodem en slib	21
Figuur 7: Vergelijkende kleiresultaten tussen ISO 11277 en de “verkorte” ISO 11277	26

Figuur 8: Correlatie tussen pipet en Sedigraph methode voor de bepaling van het kleigehalte (verkorte ISO11277).....	39
Figuur 9: Vergelijkende resultaten tussen de pipetmethode (methode 1) en de laserdiffractie (methode 4).....	41
Figuur 10: Textuurbepaling van bodemonsters met verschillende dispersiemethoden –	148
Figuur 11: Textuurbepaling van bodemonsters met verschillende dispersiemethoden –	249
Figuur 12: Vergelijkende resultaten van alternatieve dispersiemethoden t.o.v. referentiemethode	50
Figuur 13: Vergelijkende analyseresultaten ICP-AES/EDXRF	55
Figuur 14: Meetonzekerheid $U_{ICP-AES}$ in relatie met % afwijking ICP-AES/EDXRF [mediaan waarde (=marker) – kwartiel Q1- kwartiel Q3]	56
Figuur 15: Schematische weergave van DMA-80.....	58
Figuur 16: Deconstructieblok met controller	61
Figuur 17: Microgolfontsluiting	62
Figuur 18: Deconstructie van (water)bodems met Digiprep deconstructieblok en filtratie eenheid	62
Figuur 19: Deconstructie van (water)bodems met ultrasoon behandeling.....	63
Figuur 20: Trilmolen en pers voor tabletvorming	63
Figuur 21: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor As	65
Figuur 22: Vergelijkende analyseresultaten – laag niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Cd.....	66
Figuur 23: Vergelijkende analyseresultaten – hoog niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Cd.....	67
Figuur 24: Vergelijkende analyseresultaten – laag niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Cr.....	68
Figuur 25: Vergelijkende analyseresultaten – hoog niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Cr.....	69
Figuur 26: Vergelijkende analyseresultaten – laag niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Cu.....	70
Figuur 27: Vergelijkende analyseresultaten – hoog niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Cu.....	71
Figuur 28: Vergelijkende analyseresultaten – laag niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Pb	72
Figuur 29: Vergelijkende analyseresultaten – hoog niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Pb	73
Figuur 30: Vergelijkende analyseresultaten – laag niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Ni.....	74
Figuur 31: Vergelijkende analyseresultaten – hoog niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Ni.....	75
Figuur 32: Vergelijkende analyseresultaten – laag niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Zn	76
Figuur 33: Vergelijkende analyseresultaten – hoog niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Zn	77
Figuur 34: Schematische weergave van de uitvoering van de kuvettentest	82
Figuur 35: Inschatting tijdsbesteding bodemanalysen.....	86

SAMENVATTING

Sinds de implementatie van het compendium in 1996 (toen: AAC - Afvalstoffenanalyse Compendium) ter ondersteuning van de Vlarebo wetgeving¹, zijn de beschreven destructie- en analysemethoden in de loop der jaren sterk geëvolueerd. De analysemethoden die momenteel zijn opgenomen in het Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA) werden afgeleid op basis van bestaande Europese en/of Internationale normmethoden, aangevuld met bijkomend validatieonderzoek binnen het Vito laboratorium.

Sinds 1 juni 2008 is een herziene versie van de Vlarebo wetgeving² in werking getreden. De normwaarden in de Vlarebo wetgeving zijn gebaseerd op de huidige beschikbare CMA methoden. Daarenboven worden binnen de verschillende Europese en Internationale normalisatiecommissies nieuwe normmethoden ontwikkeld en/of worden bestaande normmethoden herzien en aangepast aan de huidige beschikbare technieken.

Gezien de continue evolutie van nieuwe/aangepaste analyse(norm)methoden op Europees en Internationaal niveau werden de huidige CMA analysemethoden voor de karakterisatie van bodem- en waterbodemonsters doorgelicht, steeds met het oog op het wetgevend kader. Enerzijds werd de onderbouwing van de huidige CMA methoden geïnventariseerd (paragraaf 3) en anderzijds werd getoetst of vereenvoudigingen van de bestaande CMA methoden mogelijk zijn, resulterend in een tijdswinst en/of een kostenreductie van de analyse, en bijkomend werd onderzocht of alternatieve (snellere) methoden beschikbaar zijn (paragraaf 4).

Bij inzetbaarheid van alternatieve of aangepaste methoden werd steeds geëvalueerd of de methode resulteert in gelijkwaardige resultaten met de huidige CMA methode, of de methode eerder inzetbaar is als screeningsmethode met een indicatie van het gehalte van de te meten parameter. Screeningsmethoden zijn complementair aan de laboratoriummethoden. Ook bij de Europese en Internationale normalisatiecommissies wordt het belang van deze screeningstechnieken meer en meer naar waarde geschat. Binnen CEN/TC 292 *Characterization of waste* wordt momenteel gewerkt aan een leidraad voor de keuze en toepassing van dit soort screeningsmethoden voor de karakterisering van afval. Ook binnen ISO/TC 190 *Soil quality* wordt een richtlijn hieromtrent uitgeschreven. Vito is actief betrokken bij het op punt stellen van de leidraad binnen CEN/TC 292 en kan op termijn aangeven op welke wijze de inzetbaarheid van screeningsmethoden in Vlaanderen kan geïmplementeerd worden.

Bij evaluatie van de verschillende CMA methoden komt duidelijk naar voren dat de kleibepaling een tijdrovende analyse is. In deze studie werd onderzocht of de langdurige dispersiestap van 18 uur kon gereduceerd worden naar ± 10 minuten. De uitgevoerde vergelijkende analyses zijn positief. De verkorte methode zal verder beoordeeld worden in een proefronde (4-tal bodemonsters) met de verschillende erkende laboratoria (juni 2009). Deze aanpassing van de methode kan de tijdsduur van de kleibepaling (uitgaande van een continue werkschema) reduceren van ± 2.5 dag naar ± 1.5 dag. De vereenvoudiging van de methode voor kleibepaling zal voornamelijk zijn impact hebben op de tijdsduur van de analyse dan wel op een kostenreductie van de analyse.

¹ Besluit van de Vlaamse Regering van 5 maart 1996 houdende vaststelling van het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering (Vlarebo).

² Decreet van 27 oktober 2006 betreffende de bodemsanering en de bodembescherming en het Besluit van de Vlaamse Regering van 14 december 2007 houdende vaststelling van het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering en de bodembescherming (Vlarebo).

Bij de bepaling van de metalen in (water)bodemmonsters werd de inzetbaarheid van een verwarmbare destructieblok (105°C, 2 uur) geëvalueerd t.o.v. de microgolfdestructie. Het gebruik van de verwarmbare destructieblok in vergelijking met de microgolfdestructie resulteert niet zozeer in tijdswinst, maar is voornamelijk minder arbeidsintensief. Bij gebruik van een destructieblok bij 105°C en HF:HNO₃:HCl destructie bij atmosferische druk, kan men vaststellen dat dit voor de genormeerde Vlarebo metalen enkel een invloed heeft op het destructierendement van het element Cr (gemiddelde onderschatting van 10%). In de Werkgroep Anorganische Analyses zal navraag gedaan worden naar de noodzaak om deze destructietechniek binnen de laboratoria te implementeren.

Het gebruik van een ultrasoon extractie (30 minuten, KT°, HNO₃:HCl) daarentegen vindt zijn meerwaarde als screeningsmethode gezien deze destructiemethode eenvoudig is in gebruik en binnen een korte tijdspanne kan worden uitgevoerd. De bekomen resultaten zijn echter wel indicatief omdat onvolledige rendementen t.o.v. de referentiemethode worden bekomen. Voornamelijk voor de elementen Ni en Cr is dit sterk uitgesproken. Voor de overige elementen (As, Cd, Cu, Pb, Zn) wordt steeds een terugvinding van meer dan 80% t.o.v. de referentiemeetmethode gevonden.

In onderstaande tabel wordt een samenvatting gegeven voor welke parameters mogelijks vereenvoudigingen aan de CMA procedures kunnen worden uitgevoerd die kunnen leiden tot vergelijkbare analyseresultaten.:

Parameter	Vereenvoudiging
pH	-
Organisch materiaal	-
Cyaniden	-
Kleibepaling	Verkorten dispersiestap (van 18 uur naar ± 10 min.)
Metalen	Destructieblok bij 105°C met HF:HNO ₃ :HCl (mits randvoorwaarden)
	EDXRF analyses (mits randvoorwaarden)
Kwik	Directe meting (thermische ontbinding, amalgamatie, AAS meting)
Kjeldal-N	Alternatieve bepalingmethoden oa. discrete analyser

Als screeningsmethoden kunnen volgende procedures naar voren geschoven worden:

Parameter	Screeningsmethoden
Cyaniden	Test kits (zwak gecomplexeerde cyaniden)
Metalen	EDXRF analyses
	Destructieblok 105°C met HNO ₃ :HCl
	Ultrasoon (30 min. bij KT°) met HNO ₃ :HCl

Per parameter(groep) wordt in het besluit op pagina 87 een beschrijving gegeven van de bekomen bevindingen.

1 SITUERING

De nieuwe bodemwetgeving van het Vlaamse gewest is opgenomen in het Vlaams Reglement rond de Bodemsanering, kortweg Vlarebo genaamd, en is goedgekeurd op 14 december 2007 en gepubliceerd op 22 april 2008 [erratum gepubliceerd 19 mei 2008]. Het Vlarebo voert de bepalingen van het bodemdecreet uit. De nieuwe bodemwetgeving trad integraal in werking op 1 juni 2008. Voor de analyses in het kader van Vlarebo dienen de laboratoria verplicht de referentiemethoden toe te passen zoals beschreven in het Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA).

Bij ministerieel besluit van 10 september 2002 werd het CMA (versie september 2002) goedgekeurd en de inhoudstabel werd bij uittreksel bekend gemaakt in het Belgisch Staatsblad van 27 september 2002. Hierin werden alle referentiemethoden vermeld welke dienen toegepast te worden in het kader van Vlarebo. De toepassing van deze methoden is van kracht gegaan vanaf 1 oktober 2002. Een geactualiseerde versie van dit CMA welke momenteel van toepassing is werd goedgekeurd bij Ministerieel Besluit van 16 januari 2009 en is beschikbaar op de EMIS website <http://www.emis.vito.be/index.cfm?PageID=440>.

De huidige CMA methoden voor de analyse van anorganische parameters werden afgeleid op basis van bestaande Europese normmethoden en validatie onderzoek binnen het referentielaboratorium. Het betreft volgende parameters voor de matrix bodem :

- pH
- Organisch materiaal
- Kleigehalte
- Cyanide
- Metalen (As, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn, Cu)
- Hg

Voor de matrix waterbodem zijn volgende parameters nog bijkomend (dd. 2008):

- Totaal P
- Kjeldahl-N

Vanuit OVAM afdeling bodem wordt gevraagd om een oplijsting te maken van welke aanpassingen, vereenvoudigingen, ... aan bestaande CMA-methoden (analyses van bodem/grondwater) mogelijk zijn zodat deze sneller en goedkoper uitgevoerd kunnen worden, hierbij ook rekening houdende met de Europese (CEN) en Internationale (ISO) visie.

Deze oplijsting zou ook mogelijke gevolgen van de voorgestelde wijzigingen moeten bevatten (rendement, betrouwbaarheid resultaten, raming kostprijs onderzoek, noodzakelijke investeringen voor labo's, gevolgen voor bodemonderzoeken, gevolgen voor onderzoeks-procedures en richtlijnen ...).

Bij de analyse van grondwaters worden deze steeds ter plaatse gefiltreerd en wordt de opgeloste fractie in water bepaald. Voor de bepaling van de metaalconcentraties, de (totaal) cyaniden en Cr(VI) worden de huidige internationale normmethoden toegepast die doorgaans reeds ver geautomatiseerd zijn in de laboratoria. Voor deze bepalingsmethoden zijn geen specifieke vereenvoudigingen van toepassing.

De enkelvoudige schudproef (CMA/2/II/A.19) voor uitgegraven bodem werd tijdens deze studie eveneens buiten beschouwing gelaten. Deze schudproef werd reeds ingezet als alternatieve methode voor de kolomproef.

Bijgevolg richt het onderzoek zich op de analysemethoden (met uitzondering van de enkelvoudige schudtest) voor de vaste monsters (bodem en waterbodem).

2 WETGEVEND KADER - PARAMETERS - CMA METHODEN

In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de genormeerde parameters in het kader van bodemanalysen (Vlarebo) en analyses van waterbodem wat betreft de anorganische parameters, en de bijhorende referentiemethoden zoals momenteel opgenomen in het Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA).

Tabel 1: Overzicht genormeerde parameters met de referentiemethoden

Parameter	Ontsluiting	Analysemethode
pH		CMA/2/II/A.20
Organisch materiaal		CMA/2/II/A.7 CMA/2/II/A.10
Kleigehalte		CMA/2/II/A.6
Metalen*	CMA/2/II/A.3	CMA/2/I/B.1 CMA/2/I/B.2
Hg	CMA/2/II/A.3	CMA/2/I/B.3
Cyanide		
Totaal CN		CMA/2/I/C.2.1 CMA/2/I/C.2.2
Vrij CN		CMA/2/I/C.2.3
Totaal P	CMA/2/II/A.3	CMA/2/I/B.1
Kjeldahl-N		CMA/2/II/A.16

* metalen: As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn

CMA/2/II/A.20	pH in bodem
CMA/2/II/A.7	Totaal organisch koolstofgehalte (TOC)
CMA/2/II/A.10	Spectrofotometrische bepaling van het organische koolstofgehalte in bodem
CMA/2/II/A.6	Kleigehalte (pipetmethode van Robinson-Köhn)
CMA/2/I/C.2.1	Fotometrische bepaling van het totale cyanidegehalte na manuele destillatie
CMA/2/I/C.2.2	Fotometrische bepaling van het totale cyanidegehalte met een doorstroomanalyzesysteem (SFA)
CMA/2/I/C.2.3	Fotometrische bepaling van het vrije cyanidegehalte met een doorstroomanalyzesysteem (SFA)
CMA/2/II/A.3	Gesloten en semi-open microgolfoven destructiemethode met salpeterzuur, zoutzuur en waterstoffluoride
CMA/2/I/B.1	Metalen met inductief gekoppeld plasma atoomemissiespectrometrie (ICP-AES)
CMA/2/I/B.2	Metalen door atoomabsorptiespectrometrie (ET-AAS)
CMA/2/I/B.3	Kwik met atomaire fluorescentiespectrometrie (AFS)
CMA/2/II/A.16	Kjeldahl stikstof

Deze CMA methoden werden afgeleid op basis van bestaande Europese en/of Internationale normmethoden, aangevuld met bijkomend validatieonderzoek binnen het VITO laboratorium. In onderstaand document zal een samenvatting gegeven worden van de reeds beschikbare informatie uit de verschillende onderzoeksrapporten. Deze gegevens zullen

verder worden aangevuld met meer recentelijke informatie en nieuwe ontwikkelingen verkregen uit de literatuur en bijkomende analyses.

In 2005-2006 werd een VITO studie uitgevoerd waarbij de achtergrondwaarden van zware metalen in de Vlaamse bodem werden herzien.¹ Bij de herziening van de achtergrondwaarden werden de methoden toegepast welke zijn opgenomen in het CMA. De herziene achtergrondwaarden zijn bijgevolg gebaseerd op de data van de metaalconcentraties bepaald in de HF:HNO₃:HCl ontsluitingsoplossing en zijn momenteel in de nieuwe Vlarebo opgenomen als de ‘Streefwaarden voor de bodemkwaliteit’.

De prestatiekenmerken van de verschillende analysemethoden dienen te voldoen aan een aantal criteria zodat deze methoden kunnen ingezet worden om de normwaarden van de verschillende parameters met voldoende betrouwbaarheid te kunnen toetsen. In het kader van Vlarebo is het belangrijk dat de bekomen analyseresultaten kunnen getoetst worden aan de normwaarden opgenomen in Bijlage II ‘Richtwaarden voor bodemkwaliteit’. In Tabel 2 zijn de richtwaarden voor een standaardbodem weergegeven.

Tabel 2: Richtwaarden van de bodemkwaliteit voor een standaardbodem

Parameter	Vaste deel van de aarde (mg/kg ds)	Grondwater (µg/l)
Metalen		
Arseen	35	12
Cadmium	1.2	3
Chroom	91	30
Koper	72	60
Kwik	1.7	0.6
Lood	120	12
Nikkel	56	24
Zink	200	300
pH ⁽¹⁾	(4 – 7)	
Organisch mat. ⁽¹⁾	(1%)	
Klei gehalte ⁽¹⁾	(2%)	
Cyaniden		
Vrije cyaniden	3	
Niet-chlooroxideerbare	3	
Som cyaniden		40

⁽¹⁾ Om bij het toetsen van de concentraties aan arseen, cadmium, koper en zink in het vaste deel van de aarde aan de maximale concentraties met de kenmerken van de bodem rekening te kunnen houden, worden de maximale concentraties omgerekend naar de gehalten aan klei, aan organisch materiaal of de pH-KCl in het te toetsen monster. Als de bodem een behandeling ondergaan heeft waarbij het gehalte aan klei en organisch materiaal gereduceerd wordt, gebeurt de toetsing op de behandelde bodem.

Als het gehalte aan klei lager dan 2% is, dan wordt gerekend met een verondersteld gehalte van 2%. Is het gehalte hoger dan 50%, dan wordt gerekend met een verondersteld gehalte aan klei van 50%.

Als het gehalte aan organisch materiaal lager dan 1% is, dan wordt gerekend met een verondersteld gehalte van 1%. Is het gehalte hoger dan 10%, dan wordt gerekend met een verondersteld gehalte aan organisch materiaal van 10%.

Als de pH-KCl lager is dan 4, dan wordt gerekend met een veronderstelde pH-KCl van 4. Is de pH-KCl hoger dan 7, dan wordt gerekend met een veronderstelde pH-KCl van 7.

In de OVAM werkgroep anorganische analyses (dd. 6/11/2008) werden volgende prestatie-eisen vooropgesteld voor de karakterisatie van bodemonsters. In Tabel 3 is het voorstel voor de bepalingsgrenzen weergegeven, in Tabel 4 is de prestatie-eis voor wat betreft de meetonzekerheid weergegeven.

Tabel 3: Voorstel prestatie-eis - bepalingsgrenzen

BODEM		BSN norm N(10,2)	Richtwaarde	Richtwaarde (worst case)	VOORSTEL Bepalinggrens
Metalen					
Arseen	mg/kg ds	58	35	18,9	10
Cadmium	mg/kg ds	2	1,2	0,8	0,5
Chroom	mg/kg ds	130	91	91	20
Koper	mg/kg ds	120	72	27	10
Nikkel	mg/kg ds	93	56	56	10
Lood	mg/kg ds	200	120	120	20
Zink	mg/kg ds	333	200	44	10
Kwik	mg/kg ds	2,9	1,7	1,7	0,3
Klei	%	2%	2%		2%
Organisch materiaal					
Org.mat.- TOC	%	1%	1%		1%
Org.mat.- Dichromaat	%	1%	1%		1%
Cyaniden					
Cyanide-totaal	mg/kg ds				
Cyanide-vrije	mg/kg ds	5	3		1
Cyanide-niet-chl.ox. (Tot.CN-vrije CN)	mg/kg ds	5	3		1

Tabel 4: Voorstel prestatie-eis - meetonzekerheid

BODEM	VOORSTEL U (%)
Metalen	
Arseen	40%
Cadmium	40%
Chroom	40%
Koper	40%
Nikkel	40%
Lood	40%
Zink	40%
Kwik	40%
pH	10%
Klei	30%
Organisch materiaal	
Org.mat.- TOC	30%
Org.mat.- Dichromaat	30%
Cyaniden	
Cyanide-totaal	40%
Cyanide-vrije	50%
Cyanide-niet-chl.ox. (Tot.CN-vrije CN)	50%

3 ONDERBOUWING HUIDIGE CMA METHODEN

De huidige CMA methoden werden afgeleid op basis van bestaande Europese en/of Internationale normmethoden, aangevuld met bijkomend validatieonderzoek binnen het VITO laboratorium. In paragraaf 3 wordt een samenvatting gegeven van de reeds beschikbare informatie uit de verschillende onderzoeksrapporten. Deze informatie werd gebruikt als onderbouwing van de huidige CMA methoden.

3.1 Europese en Internationale methoden

Voor het mee uitwerken van het Europees bodembeleid en voor het standardiseren van normmethoden voor de matrix bodem werd CEN/TC 345 'Characterization of soils' opgericht. CEN/TC 345 werkt nauw samen met ISO/TC 190 om overlap van werkzaamheden te voorkomen. Binnen CEN/TC 345 zijn geen werkgroepen actief en bijgevolg vindt het ontwikkelen van normmethoden in ISO verband plaats met inachtneming van de Europese eisen. ISO normen worden zodanig opgesteld zodat Europese overname tot EN-ISO mogelijk wordt. Daarnaast is CEN/TC 345 betrokken bij het project HORIZONTAL waarbij er wordt gestreefd om horizontale en geharmoniseerde Europese normmethoden te ontwikkelen voor de matrices slib, bodem en behandeld bio-afval.

Binnen CEN/TC 292 'Characterization of waste' WG 3 & 5 is men momenteel bezig met het uitwerken van richtlijnen voor 'On-site verification' waarbij wordt beschreven wanneer screeningsmethoden kunnen worden ingezet, hoe en welke methoden beschikbaar zijn en hoe hiermee dient omgegaan te worden. Deze methoden zijn enkel inzetbaar als screeningstool en zijn in ieder geval geen alternatief of gelijkwaardig met de huidige bestaande analytische standaardmethoden.

Binnen ISO/TC 190/SC3 werd recent werkgroep 3 'Screening methods' opgericht waarbij specifiek voor de matrix bodem eenzelfde luik wordt uitgewerkt. Tussen beide committees zijn contacten lopende.

3.2 Bepaling van pH

De methode voor de bepaling van pH in bodem is beschreven in CMA/2/II/A.20. Voor deze bepaling worden bodemon monsters uitgelooft in 1M KCl waarna de pH in de suspensie wordt gemeten conform ISO 10390 *Soil quality – Determination of pH*. De ISO methode van 1994 is in 2005 gereviseerd waarbij wijzigingen in extractieduur zijn doorgevoerd. Bij evaluatie van de methoden die toegepast worden door de erkende laboratoria, werd eveneens een verschil genoteerd in mechanisch mengen (conform ISO 10390) en manueel mengen. Om de invloed van het schudden (manueel/mechanisch) en de extractieduur op het uiteindelijke analyseresultaat na te gaan, werd in opdracht van de Vlaamse Overheid, Departement LNE, Afdeling Land en Bodembescherming, Ondergrond, Natuurlijke Rijkdommen (ALBON) een beperkt vergelijkend onderzoek uitgevoerd. De resultaten hiervan zijn beschreven in het VITO rapport 2007/MIM/R/023.² Een samenvatting van de bekomen onderzoeksresultaten wordt hieronder beschreven.

3.2.1 Resultaten pH studie (VITO rapport 2007/MIM/R/023)

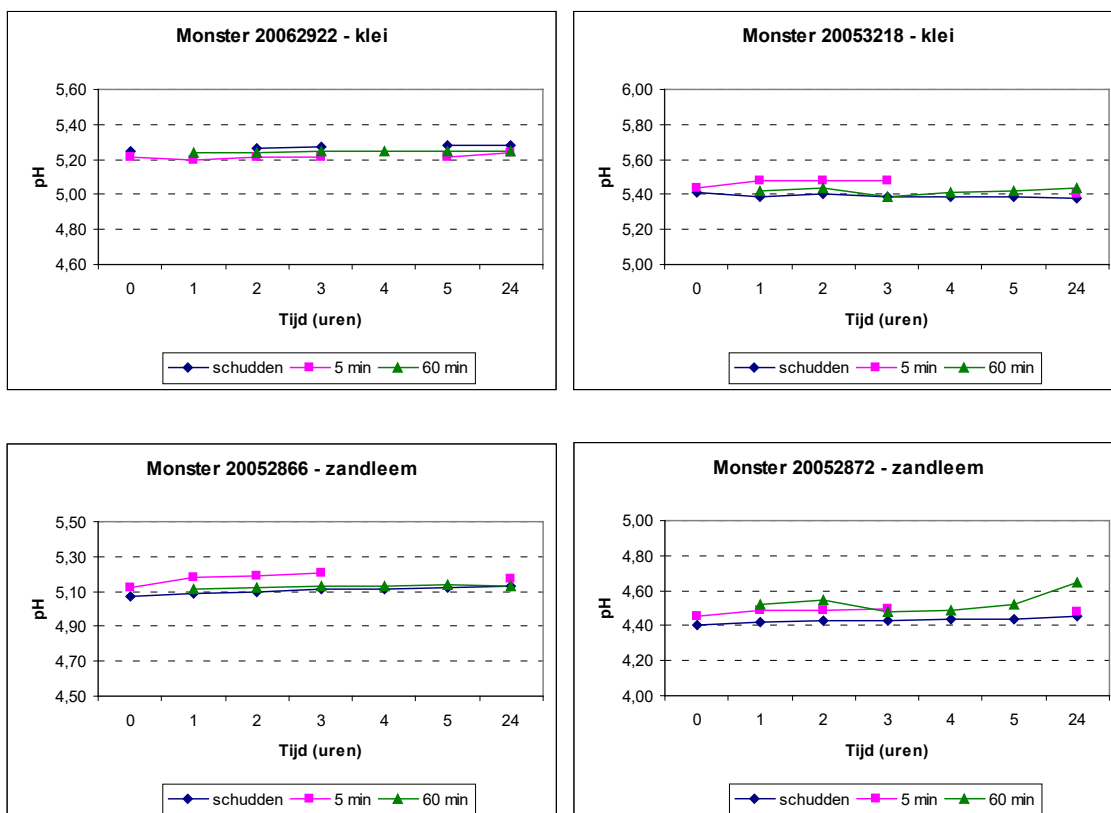
Op 29 bodemmonsters werden door VITO verschillende methoden uitgetest. De testen werden uitgevoerd op bodemmonsters gedroogd bij 40°C en afgezeefd op 2 mm (zoals beschreven in ISO 10390).

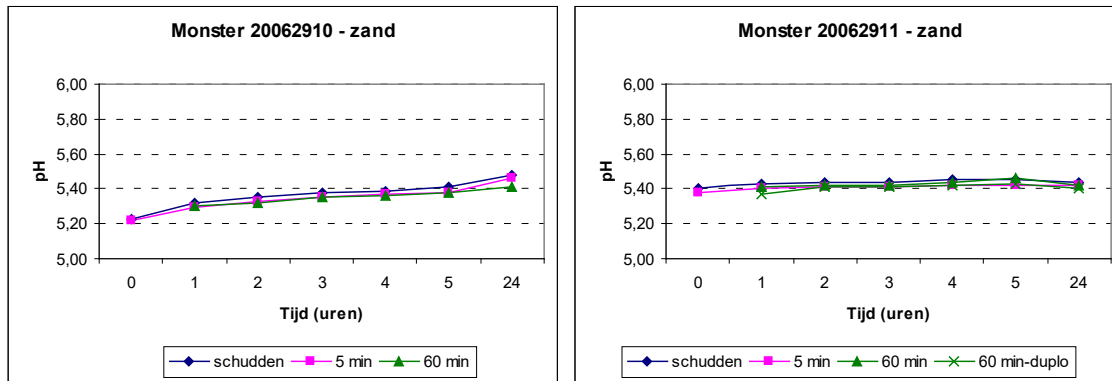
In ISO 10390 is een opmerking geformuleerd dat drogen de pH van de bodem kan beïnvloeden. Bij sommige bodems, voornamelijk sulfide bevattende bodems, kan drogen resulteren in een pH verlaging. Routinematig wordt echter beschreven om de pH analyses uit te voeren op luchtdroge bodem of bodem gedroogd bij max. 40°C, en gezeefd over 2 mm. Gezien deze laatste voorbehandelingsmethode ook wordt toegepast bij de kleibepaling, werd geen verder onderzoek uitgevoerd op de monstervoorbehandeling en werd de procedure zoals beschreven in ISO 10390 weerhouden als de toe te passen methode.

Volgende uitlogingen werden uitgevoerd in de pH studie:

- 60 minuten mechanisch schudden in 1M KCl
- 5 minuten mechanisch schudden in 1M KCl
- manueel schudden (kort schudden) in 1M KCl

De pH waarden van de monsters werden op verschillende tijdstippen bepaald. In Figuur 1 is van een aantal bodemmonsters het pH verloop in functie van de tijd weergegeven.





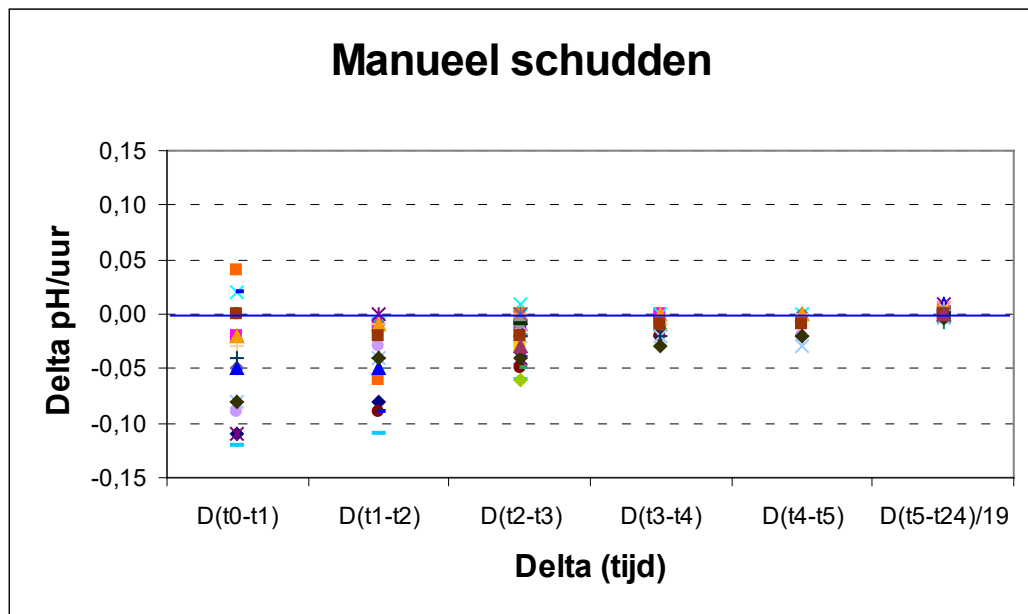
Figuur 1: pH verloop van de bodemonsters i.f.v. uitlogingsprocedure en tijd

Bespreking verschil in uitlogingsduur i.f.v. uitlogingsprocedure

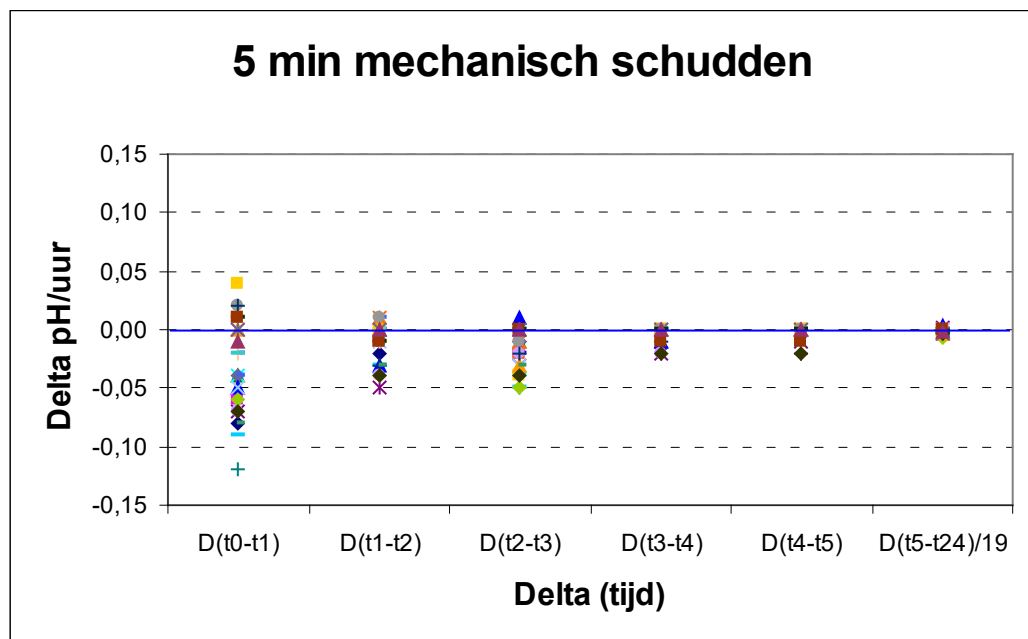
In ISO 10390 (versie 1994 en 2005) wordt een stabilisatietijd van 2 uur gehanteerd vooraleer de pH in de KCl uitloging mag bepaald worden. In ISO 10390 versie 1994 wordt immers aangegeven dat bij de meeste bodemonsters het evenwicht bereikt wordt binnen de 2 uur. In verontreinigde bodems, bv. recentelijk met kalk bemeste bodems of carbonaat bevattende bodems, zal het evenwicht mogelijk niet bereikt worden binnen de 2 uur. Bijgevolg worden te hoge of te lage pH waarden bekomen in vergelijking met een natuurlijk bereikt evenwicht, toe te schrijven aan de trage wijzigingen in het buffersysteem. Om te controleren of dit van toepassing is, dienen 2 pH metingen op verschillende tijdstippen uitgevoerd te worden tussen de 2 uur en 24 uur na schudden.

Hierbij dient opgemerkt te worden dat in het kader van de Vlarebo wetgeving het relevante pH gebied gesitueerd is tussen pH 4 – 7, en bijgevolg zal dit (mogelijke) probleem niet van toepassing zijn.

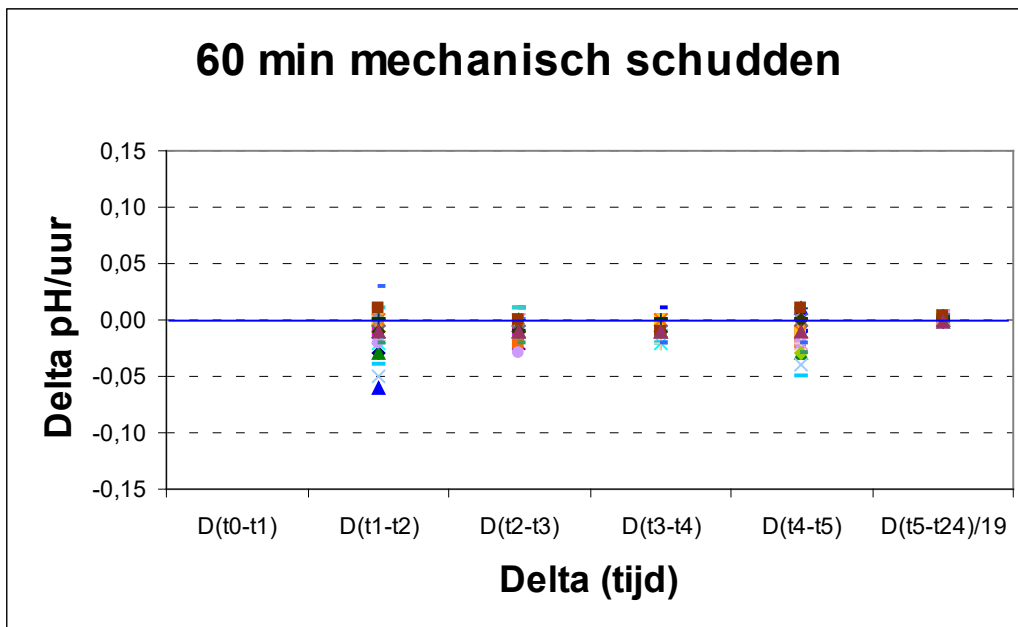
Om na te gaan welke pH wijzigingen per uur optreden i.f.v. de tijd bij de 29 geanalyseerde monsters werd het verschil berekend van de pH waarde van de 2 opeenvolgende tijdstippen, en dit voor de verschillende uitlogingsprocedures. De grafieken zijn weergegeven in Figuur 2 voor manueel schudden, in Figuur 3 voor 5 minuten mechanisch schudden en in Figuur 4 voor 60 minuten mechanisch schudden. Vooraleer de gegevens werden verwerkt, werden de verschillende datasets onderworpen aan een Grubbs uitschiertest (2-zijdig, 95% betrouwbaarheidsinterval) en de uitschieters werden verwijderd.



Figuur 2: pH wijzigingen per uur i.f.v. de tijd bij manueel schudden



Figuur 3: pH wijzigingen per uur i.f.v. de tijd bij 5 min mechanisch schudden



Figuur 4: pH wijzigingen per uur i.f.v. de tijd bij 60 min mechanisch schudden

Op basis van de bekomen resultaten kunnen volgende bevindingen geformuleerd worden:

- Bij analyse van 29 bodemmonsters (40°C gedroogd en afgezeefd op 2 mm) werden na 2-3 uur uitloging voor 27 bodemmonsters gelijkwaardige resultaten (de bekomen resultaten werden getoetst aan de prestatie-eis beschreven in ISO 10390, zie Tabel 5) bekomen onafhankelijk van de toegepaste uitlogingsprocedure. Bij 2 bodemmonsters (kleimonsters) werd er een verschil in pH waarde bekomen bij toepassing van de 60 minuten mechanische uitloging in vergelijking met deze na manueel schudden en 5 minuten mechanische uitloging. Toetsing van de bekomen resultaten na 24 uur toonde aan dat de 2 kleimonsters resulteerden in gelijkwaardige pH resultaten. Echter van 2 zandleemmonsters die na 2-3 uur wel gelijkwaardig waren, werd aangegeven dat de resultaten na 24 uur niet meer gelijkwaardig waren. De pH waarden van deze monsters waren gesitueerd in het pH gebied tussen 7 en 7,5 (relevante werkgebied Vlarebo betreft pH 4 -7)
- Bij evaluatie van de pH wijzigingen/uur i.f.v. de tijd van de 29 bodemmonsters is waarneembaar dat de tijd om de evenwichtssituatie te benaderen als volgt ligt: 60 minuten mechanisch < 5 minuten mechanisch < manueel schudden. De bekomen meetonzekerheden (absoluut) berekend op deze dataset, ligt veel lager ($\Delta pH < 0.06$) dan de strengste prestatie-eis ($\Delta pH < 0.15$) zoals opgenomen in ISO 10390 (zie Tabel 5), mits de opmerking dat de meetonzekerheid van de 29 bodemmonsters werd berekend onder herhaalbaarheidscondities (dezelfde uitloging) terwijl in de norm de prestatie-eis werd vastgelegd bij verschillende uitlogingen.
- De standaarddeviatie van duplo analyses uitgevoerd onder reproduceerbaarheidscondities (verschillende uitlogingen, zie Tabel 6) liggen significant lager dan de strengste prestatie-eis (< 0.15) beschreven in ISO 10390 (zie Tabel 5).
- Uit de resultaten bekomen bij analyse van de 29 bodemmonsters kan afgeleid worden dat een stabilisatieperiode van minimum 2 uur noodzakelijk is om een stabielere pH waarde te bekomen.

Tabel 5: Toelaatbare herhaalbaarheid van pH metingen (ISO 10390)

pH gebied	Toelaatbaar verschil
$\text{pH} \leq 7,00$	0,15
$7,00 < \text{pH} < 7,50$	0,20
$7,50 \leq \text{pH} \leq 8,00$	0,30
$\text{pH} > 8,00$	0,40

Tabel 6: Duplo analyse resultaten (onder reproduceerbaarheidscondities)

		0 uur	1 uur	2 uur	3 uur	4 uur	5 uur	24 uur
20053541	schudden	7,38	7,49	7,64	7,68		7,62	7,46
(zand)	schudden duplo	7,25	7,49	7,58	7,63	7,65	7,66	7,71
20053559	schudden	7,94	7,99	8,04	8,05		8,02	7,86
(zand)	schudden-duplo	8,05	8,03	8,07	8,08	8,08	8,07	7,99
20062911	60 min		5,41	5,42	5,42	5,44	5,46	5,42
(zand)	60 min-duplo		5,37	5,41	5,41	5,42	5,43	5,40
20062920	60 min		7,44	7,44	7,44	7,44	7,43	7,36
(klei)	60 min-duplo		7,52	7,48	7,46	7,46	7,46	7,36
20062923	60 min		7,25	7,26	7,27	7,28	7,28	7,25
(klei)	60 min-duplo		7,24	7,24	7,24	7,25	7,27	7,23
20062924	60 min		7,53	7,52	7,52	7,53	7,52	7,44
(klei)	60 min-duplo		7,50	7,50	7,48	7,46	7,46	7,37

3.2.2 Besluit pH bepaling

Voor de bepaling van de pH bepaling in bodemonsters worden de analyses uitgevoerd op bodemonsters gedroogd bij 40°C en afgezeefd over 2 mm conform ISO 10390 (zelfde voorbehandeling als bij de kleibepaling). Een Vito studie heeft aangetoond dat bij de uitloging van de bodem met 1M KCl de manier en duur van schudden geen significante invloed heeft op het uiteindelijke analyseresultaat, mits een minimale contacttijd tussen bodem en KCl (1M) oplossing van 2 uur gerespecteerd wordt.

In het kader van de Vlarebo wetgeving ligt het relevante pH gebied tussen pH 4 en 7.

3.3 Bepaling van organisch materiaal

Organisch materiaal (of stof) is een maat voor de totale hoeveelheid aan organische verbindingen. De samenstelling en de eigenschappen van organische stof verschilt sterk afhankelijk van de oorsprong. In de literatuur zijn heel wat gegevens bekend over het natuurlijk aanwezige organische materiaal in bodems (SOM: 'soil organic matter'). Al naargelang de aard van de organische stof kan het gehalte aan organische koolstof variëren. Wanneer de organische koolstof wordt bepaald, kan hieruit het gehalte aan organische stof berekend worden gebruikmakend van een empirische conversiefactor en omgekeerd. Deze factor kan variëren tussen 1.7 en 2.5 (referentie: ISO 14235), en is afhankelijk van de bodemsoort en de mate van afbraak van de organische stof. Voor bodem wordt conventioneel de *Van Bemmelen* factor van 1.72 gebruikt omdat men aanneemt dat organisch materiaal in een landbouwgrond voor 58% uit organisch koolstof bestaat.³ Deze factor werd eveneens gebruikt in de studie betreffende de herziening van de achtergrondwaarden van zware metalen in Vlaamse bodems.¹

3.3.1 Wat is organisch materiaal in bodem?

Natuurlijk organisch materiaal in bodems bestaat uit een mengsel van afbraakproducten afkomstig van plantaardige en dierlijke organismen en uit verbindingen die chemisch en biologisch worden aangemaakt.^{3,4} De belangrijkste componenten van de organische stof in bodems en het gemiddeld percentage waarin ze voorkomen zijn weergegeven in Tabel 7. Organisch materiaal kan, grosso modo, ingedeeld worden in 2 categorieën: humus- en niet-humusbestanddelen. Het organisch materiaal in bodems is hoofdzakelijk samengesteld uit humusbestanddelen. Humeuze stoffen zijn voornamelijk onoplosbaar en kunnen lange tijd in de bodem aanwezig blijven voordat ze worden omgezet door relatief langzame chemische en biologische oxidatieve afbraakprocessen.

Tabel 7: Samenstelling van organische stof in bodems

Verbinding	Voorkomen (%)
Koolwaterstoffen	10
N-componenten (eiwitten, peptide, aminozuren, aminosuikers, purines, pyrimidines, ...)	10
Alkanen, vetzuren, waxen, ...	10
Humusbestanddelen	65

3.3.2 Analytische bepalingsmethoden

De organisch stof/koolstof in bodems kan op verschillende manieren analytisch bepaald worden. Als analytische methoden onderscheiden we:

- de natte oxidatie (dichromaatmethode)
- de droge oxidatie (gloeiverlies en elementaire analyse (TOC)).

In verschillende VITO studies werden deze meetmethoden voor de bepaling van de organische stof/koolstof vergeleken waarbij telkens diverse aspecten van de analyse/methodiek werden bestudeerd. Volgende onderzoeksrapporten zijn ter beschikking:

- *Vergelijkend onderzoek voor de bepaling van het gehalte aan organisch materiaal in bodem*, J. Lauwers, V. Corthouts, K. Tirez, N. De Brucker, VITO rapport 2000/MIM/R/076.⁵

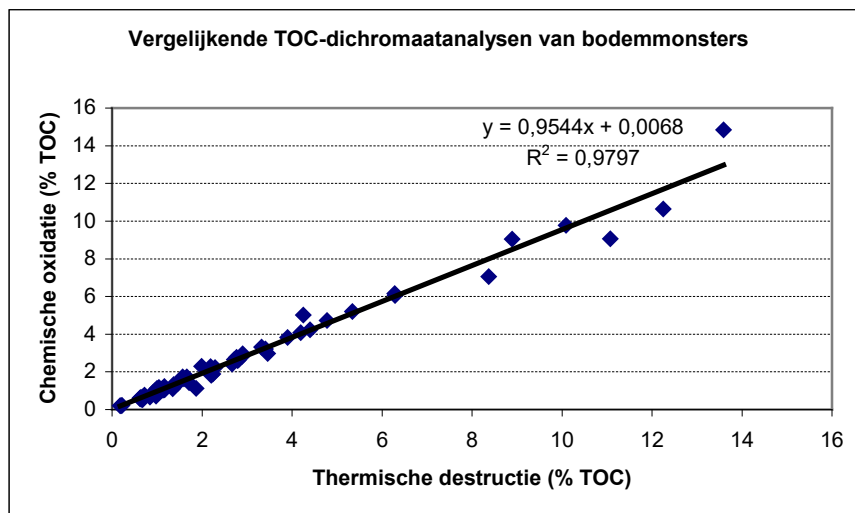
- *Bepaling van organische stof/koolstof in vaste stoffen*, C. Vanhoof en K. Tirez, VITO rapport 2003/MIM/R/191.⁶
- *Bepaling van het organische koolstofgehalte in bodem*, C. Vanhoof, K. Duyssens en K. Tirez, VITO rapport 2006/MIM/R/075.⁷
- *Project Horizontal – Anorganische resultaten*, C. Vanhoof, Groep AN en K. Tirez, VITO rapport 2007/MIM/R/182.⁸

De belangrijkste conclusies van deze onderzoeksrapporten worden hieronder chronologisch samengevat.

3.3.2.1 *Vergelijkend onderzoek voor de bepaling van het gehalte aan organisch materiaal in bodem (2000/MIM/R/076)*

Naar aanleiding van vastgestelde verschillen in meetresultaten voor de parameter organisch materiaal in de erkenning AARDE van het analysepakket Bodem werd een vergelijkend onderzoek opgestart tussen volgende methoden: chemische oxidatie (ISO 14235⁹), gloeiverlies (asrest) (CMA/2/II/A.2, EN 12879¹⁰) en thermische destructie (CMA/2/II/A.6, EN 13137¹¹). Op basis van de bepaling van het organisch materiaal op een 60-tal bodemmonsters van diverse origine kon besloten worden dat:

- geen statistisch significant verschil waargenomen werd tussen de bepaling van het organisch materiaal d.m.v. chemische oxidatie en thermische destructie (verbranding bij 1200°C zonder katalyst). Bij de vergelijkende analyses van de 60 bodemmonsters met de TOC methode en met de dichromaاتمethode werd een helling van 0.954 en een correlatiecoëfficiënt R^2 van 0.9797 bekomen (zie Figuur 5). Bij de chemische oxidatiemethode werd gemiddeld t.o.v. de TOC methode 95% van het totaal organische koolstof geoxideerd. Deze bevinding wordt bevestigd in de ISO 14235 normmethode waar volgende opmerking is opgenomen: ‘Comparison of carbon determinations in accordance with this procedure and the procedure given in ISO 10694 (i.e. TOC analyse) showed that, in a variety of soil samples, 95% of the total organic carbon present was oxidized.’
- geen eenduidig verband bestaat tussen de bepaling van het organisch materiaal d.m.v. chemische oxidatie en gloeiverlies.
- het drogen en vermalen geen significante invloed heeft op het gehalte aan organisch materiaal. Na drogen en malen is de spreiding op drie herhalingsmetingen kleiner dan de TOC meting (thermische destructie) op diezelfde natte monsters. Indien geen vluchtige componenten aanwezig zijn, is het aan te raden het monster te drogen en vervolgens te homogeniseren door vermalen om de hoogste reproduceerbaarheid te bekomen.



Figuur 5: Vergelijkende TOC – dichromaatanalysen van bodemonsters

Verder dienen volgende opmerkingen in acht genomen te worden voor de bepaling van het organisch materiaal d.m.v thermische destructie:

- Indien voor TC-metingen verbranding bij 900°C wordt uitgevoerd is toevoeging van katalysator V_2O_5 in mengverhouding 1/1 (een zelfde hoeveelheid katalyst als monster) noodzakelijk.
- Bij uitvoeren van TIC meting dient er op gelet te worden dat bij toevoegen van het H_3PO_4 een volledige bevochtiging van het analysemonster optreedt

3.3.2.2 Bepaling van organische stof/koolstof in vaste stoffen (2003/MIM/R/19)

In de Vlaamse wetgeving (Vlarebo, Vlarea, Vlarem II) wordt meermaals deze parameter opgenomen waarbij wordt verwezen naar de verschillende analysemethoden afhankelijk van de matrix. Het toepassen van deze verschillende methoden kan leiden tot problemen in een eenduidige interpretatie van de bekomen resultaten. In deze VITO studie werd de gelijkwaardigheid van de verschillende meetmethoden nagegaan over de verschillende te toetsen matrices, om alzo tot aanbeveling te komen van een referentiemeetmethode.⁶ Binnen die studie werd als leidraad gehanteerd om te uniformiseren waar mogelijk, maar anderzijds te differentiëren waar noodzakelijk. Bovendien werd er naar gestreefd om zoveel mogelijk de Internationale en Europese standaarden te implementeren.

In Tabel 8 is een overzicht gegeven van de belangrijkste voor- en nadelen van de 3 analytische bepalingsmethoden.

Tabel 8: Vergelijking van de analytische methoden

	Gloeiverlies	Dichromaatsmethode	Elementaire analyse
Normmethode	EN 15169:2007 ⁽¹⁾	ISO 14235:1998 ⁽²⁾	ISO 10694:1995 ⁽³⁾ EN 13137:2001 ⁽⁴⁾
Meting	Organische stof	Organische koolstof	Organische koolstof
Conversiefactor OS/OC	-	Bodem: 1.72 Compost: 1.8 Afval: variabel	Bodem: 1.72 Compost: 1.8 Afval: variabel
Detectie	Massaverlies	Gevormde Cr^{3+} (spectrofotometrisch)	Gevormde CO_2

	Gloeiverlies	Dichromaاتمethylene	Elementaire analyse
		Overmaat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (titratie)	
Selectiviteit voor C	Aselectief voor C	Aselectief voor C (bepaling van oxideerbaarheid)	Selectief voor C
Monstervoorbehandeling	Drogen	Drogen Malen	Drogen Malen
Monsterhoeveelheid	± 50 g	20-500 mg	10-20 mg, 50-100 mg bij $< 0.5\%$ C
Juistheid/specificiteit	+	++	+++
Interferentie	+++	++ (Fe^{2+} , S^{2-} , Cl^-)	+
Investering	+	+	+++
Moeilijkheid analyse	+	+++	++
Arbeidsintensiviteit	+	+++	++
Veiligheid	+	+++ (Gebruik van toxische stoffen)	++

+: het aantal geeft aan in hoeverre het betreffende kenmerk tot uiting komt

- (1) EN 15169:2007 Determination of waste – Determination of loss on ignition in waste, sludge and sediments.
- (2) ISO 14235:1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation
- (3) ISO 10694:1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).
- (4) EN 13137:2001 Determination of waste – Determination of total organic carbon in waste, sludge and sediments.

Gezien het belang van een correcte bepaling van het gehalte aan organische koolstof in bodems in het kader van de Vlarebo wetgeving, werd de meest betrouwbare bepalingmethode hiervoor weerhouden. Op basis van de beschikbare gegevens kan men stellen dat de *elementaire analysemethode* (TOC), conform de internationale standaard ISO 10694:1995, een rechtstreekse selectieve analyse toelaat van het koolstof gehalte en bijgevolg als referentiemethode de voorkeur geniet. De *dichromaاتمethylene* resulteert in vergelijkende analyseresultaten, maar strekt minder tot aanbeveling omwille van mogelijke interferenties en het gebruik van toxische stoffen, maar kan wel weerhouden worden als een gelijkwaardige alternatieve meetmethode. De *gloeiverliesmethode* kan niet toegepast worden omdat deze methode te sterk onderhevig is aan interferenties en geen accurate bepaling van het organisch koolstof gehalte toelaat.

3.3.2.3 Bepaling van het organische koolstofgehalte in bodem (2006/MIM/R/075)

In mei 2006 werd in het kader van erkenning en derdelijnscontrole een interlaboratorium ringtest georganiseerd voor het pakket bodem, deeldomein Bodembescherming (eerste fase) in opdracht van de Vlaamse overheid, Departement LNE, Afdeling Land en Bodembescherming, Ondergrond, Natuurlijke Rijkdommen. Hiervoor werd een bodemmonster aangeboden voor de bepaling van het organische koolstofgehalte. In een schrijven werd aan de laboratoria meegedeeld dat de toe te passen methoden beschreven zijn in het Compendium: 'Bemonsterings- en analysemethodes voor mest, bodem en veevoeder in het kader van het mestdecreet' waarin 2 methoden zijn opgenomen:

1. ISO 14235:1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation. Het organische koolstofgehalte in de bodem wordt bepaald door oxidatie in

een overmaat van een kaliumdichromaatoplossing en zwavelzuur bij een temperatuur van 135 °C gedurende ½ uur.

2. ISO 10694:1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).¹² De indirecte methode is in het compendium beschreven waarbij enerzijds TC bij 1200°C bepaald wordt en anderzijds TIC bij kamertemperatuur door toevoegen van fosforzuur. De verschilberekening (TC-TIC) resulteert in het uiteindelijke TOC gehalte. Volgende opmerking is eveneens vermeld: Indien voor TC metingen verbranding bij 900°C wordt uitgevoerd is toevoeging van katalysator V₂O₅ in mengverhouding 1/1 (eenzelfde hoeveelheid katalyst als monster) noodzakelijk.

Gezien de hogere meetspreiding in de bekomen interlaboratoriumringtestresultaten was een bijkomend onderzoek naar de toegepaste methodiek gewenst. Bij navraag aan de laboratoria werden afwijkende methodieken t.o.v. de compendium methoden vastgesteld die invloed kunnen hebben op het uiteindelijke resultaat. De verschillen tussen de laboratoria voor wat betreft de dichromaatmethode zijn terug te brengen tot de manier van corrigeren voor de onvolledige oxidatie van het organische koolstof volgens de Walkley-Black procedure. Deze correctie kan worden uitgevoerd door de werkwijze te veranderen (verhitten tot 135°C, conform ISO 14235) of door een correctiefactor te hanteren. Bij voorgaande ringtesten werd deze meetspreiding echter niet geobserveerd. Om een beeld te krijgen hoe kritisch de toegepaste methode is, werd bijkomend vergelijkend onderzoek van de verschillende methoden op diverse bodemonsters uitgevoerd. Hierbij werden de meeste methoden die door de laboratoria zijn toegepast mee opgenomen.

Voor de evaluatie van de bepalingsmethode voor het organische koolstofgehalte werden de analyses uitgevoerd enerzijds conform de beschikbare normen voor TOC (ISO 10694, EN 13137) en de dichromaatmethode (ISO 14235), en anderzijds met varianten op deze methoden. Tijdens deze studie werd geen specifieke aandacht besteed aan de monstervoorbehandeling. Alle analyses werden uitgevoerd op monsters gedroogd bij 105°C. Deze werden vervolgens fijngemalen (kogelmolen) zoals beschreven in ISO 14235 en ISO 10694. Voor het uitvoeren van de analyses werd de genomen testportie steeds aangepast aan de verwachte TOC concentratie, conform ISO 14235 en ISO 10694/EN 13137.

Op basis van deze resultaten kunnen volgende bevindingen naar voren geschoven worden i.v.m. het organische koolstofgehalte in het ringtestmonster (bodem):

- Het organische koolstofgehalte van het ringtestmonster is afhankelijk van de toegepaste methode.
- Bij toepassing van de TOC analyse bij 1200°C en 900°C (al dan niet met katalysator) worden vergelijkbare resultaten bekomen.
- Bij de dichromaatmethoden wordt een grotere variatie vastgesteld in de (gecorrigeerde) resultaten tussen de verschillende uitvoeringswijzen (geen externe warmtetoevoer, 80°C, verhitten tot kookpunt, 135°C).

Volgende besluiten kunnen afgeleid worden uit de bijkomende resultaten van deze studie met betrekking tot de correctiewijze voor onvolledige rendementen van het organische koolstof bij de Walkley-Black procedure :

- In de standaard ISO 14235, waarbij gedurende 30 minuten verwarmd wordt bij 135°C, werd reeds aangegeven dat het OC-gehalte uitgevoerd volgens de

beschreven procedure en vergeleken met de procedure zoals in ISO 10694 (elementaire analyse), aantoonde dat bij bodemonsters 95% van het aanwezige organische koolstofgehalte geoxideerd was. De resultaten in deze studie bevestigen deze oxidatie rendementen.

- Indien de dichromaatmethode wordt uitgevoerd bij lagere temperaturen of kortere reactietijd (i.e. W&B gedurende 30 minuten, verhitten tot kookpunt gedurende 0 minuten, 80°C gedurende 30 minuten) worden gemiddeld lagere resultaten bekomen (deze resultaten worden verder onderbouwd door de beschikbare literatuurgegevens). Indien de resultaten van de dichromaatmethoden gecorrigeerd worden met een welbepaalde factor, kunnen vergelijkbare resultaten bekomen worden met de TOC methode. Bij uitvoering van de Walkley en Black methode (dichromaatmethode zonder externe warmetoevoer) wordt in de literatuur een factor 1.33 vooropgesteld, ervan uitgaande dat 75% van de aanwezige C in de bodem geoxideerd is (literatuur waarden tussen 60 – 86%). Bij uitvoering van de dichromaatmethode waarbij kortstondig verhit wordt tot kooktemperatuur wordt in de methode een factor 1.3 vooropgesteld (77 % oxidatie efficiëntie). De gemiddelde verhouding tussen de TOC en de dichromaat methode vertoont een grotere variantie wanneer correctiefactoren worden toegepast dan wanneer conform ISO 14235 wordt gewerkt (inherent verbonden aan de spreiding op de correctiefactor zelf). Bij toepassing van correctiefactoren is het om deze reden belangrijk dat de dichromaatmethode onder gecontroleerde condities moet uitgevoerd worden zodat een juiste correctiefactor kan vastgelegd worden (relevant voor Vlaamse bodems).

Samengevat worden volgende gemiddelde verhoudingen bekomen van de verschillende methoden t.o.v. TOC 1200°C (n=30):

	TOC 900°C	TOC 900°C +V ₂ O ₅	Dichromaat W&B, 30min	Dichromaat 80°C, 30min	Dichromaat kookpt, 0min	Dichromaat 135°C, 30min	HNO ₃ TC 900°C
TOC 1200°C	0,93 ± 7%	0,97 ± 6%	Geen corr.factor 0,81 ± 13%	0,81 ± 14%	Geen corr.factor 0,87 ± 13%	0,93 ± 8%	0,80 ± 19%
TOC 1200°C			Corr.factor 1.33 1,08 ± 13%		Corr.factor 1.3 1,13 ± 13%		

3.3.2.4 Project Horizontal – Anorganische resultaten

Het project Horizontal heeft als doelstelling om geharmoniseerde analysemethoden te ontwikkelen voor slib, bodem, verontreinigde bodem en behandeld bioafval om de wetgeving zoals opgenomen in de verschillende EU Richtlijnen te ondersteunen.

De huidige Europese methoden zijn voor de verschillende parameters grotendeels per matrix opgesplitst en een uniformisering over de diverse matrices heen is noodzakelijk. De nieuwe ontwikkelde horizontale analysemethoden zijn gebaseerd op de reeds bestaande Europese genormaliseerde methoden (CEN normen) voor de karakterisatie van de diverse matrices. Op basis van de inventarisatie van de beschikbare CEN procedures werden voor de verschillende parameters ontwerpnormen opgesteld. Deze ontwerpnormen, opgesteld binnen CEN/TF 151 'Horizontal', doorlopen de gebruikelijke CEN procedures om uiteindelijk als EN gepubliceerd te worden. Aanvullende informatie over het project Horizontal kan verkregen worden op volgende website www.ecn.nl/horizontal.

De Horizontal EN ontwerpmethodes voor de TOC bepaling omschrijft zowel de indirecte als de directe methode. Het monster wordt voor beide methoden verfijnd tot kleiner dan 200 µm en mag gedroogd worden bij 105°C indien verwaarloosbare hoeveelheden vluchtige componenten aanwezig zijn.

Bij de indirecte methode wordt het TOC gehalte berekend uit het verschil van het gehalte aan totaal koolstof (TC) en totaal anorganische koolstof (TIC). De TC bepaling wordt uitgevoerd bij 900 à 1500°C. De temperatuur moet voldoende hoog zijn om alle koolstof om te zetten naar CO₂, bij monsters met een hoog carbonaat gehalte dient een hogere temperatuur gebruikt te worden of modifiers. Bij de TIC bepaling wordt een niet-oxiderend zuur toegevoegd en wordt de gevormde CO₂ gepurgeerd en gemeten.

Bij de directe methode wordt de anorganische koolstof voorafgaandelijk verwijderd door het monster (off-line) te behandelen met een niet-oxiderend zuur. De CO₂ die gevormd wordt tijdens de daaropvolgende verbranding bij 900 à 1500°C wordt gemeten.

In 2007 werd binnen het project Horizontal een interlaboratorium ringtest georganiseerd voor de validatie van de ontwikkelde ontwerpnormen. Voor de anorganische parameters omvatte de deelname voor elke parameter 6 onafhankelijke bepalingen op verschillende monsters (2 bodems, 1 compost en 2 slibs). Per parameter (en meettechniek) werden 30 resultaten gerapporteerd. VITO heeft deelgenomen aan de validatie van de analysemethoden voor oa. de parameter TOC.

De statistische evaluatie van de ringtest werd uitgevoerd volgens ISO 5725-2. De gemiddelde waarde, de herhaalbaarheids standaard deviatie (sr) en de reproduceerbaarheids standaard deviatie (sR) werden berekend. In Tabel 9 wordt voor de parameter TOC de resultaten van de interlaboratorium ringtest voor de validatie van de Horizontal ontwerpmethodes weergegeven.

Tabel 9: Interlaboratorium prestatiekenmerken parameter organische koolstof (TOC)

Matrix	p	Outliers	Mean g/kg	sr	sR	Used number of data
Sludge 1	13	2	272	1,69%	5,89%	62
Sludge 2	12	2	221	2,09%	4,98%	58
Compost 1	13	2	246	2,46%	4,33%	58
Compost 2	13	2	154	5,87%	9,58%	64
Soil 4	12	3	16,4	2,64%	5,23%	62
Soil 5	10	3	21,0	5,16%	8,16%	54

Bij de tabel is volgende legende van toepassing:

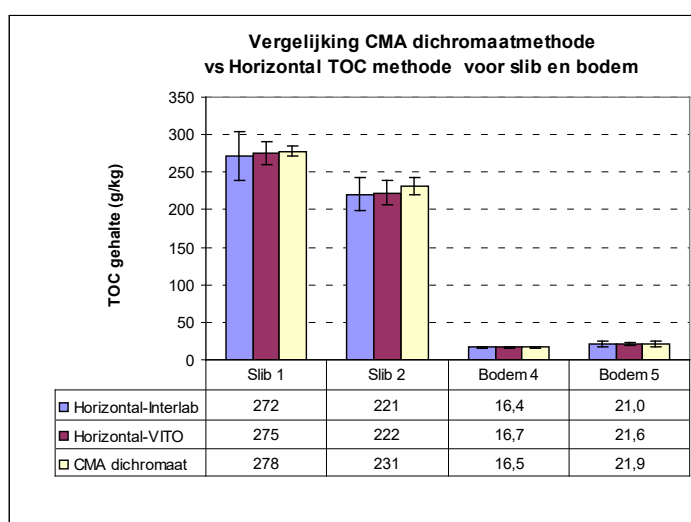
p	Aantal laboratoria (uitschieters verwijderd)
Mean	Gemiddelde waarde van de interlaboratorium resultaten (uitschieters verwijderd)
Outliers	Aantal uitschieters
sr	Interlaboratorium variabiliteit (%)
sR	Intralaboratorium variabiliteit (%)
Used number of data	Aantal individuele data bij de statistische verwerking

Naast de analyses in het kader van de validatieronde (conform de nieuw ontwikkelde EN ontwerpnormen) werden eveneens en waar relevant de analyses conform de bestaande CMA methoden uitgevoerd. Op basis van de vergelijkende gegevens en de internationale

validatiegegevens werd de conformiteit van de ontwikkelde horizontale procedure met de huidige CMA methode nagegaan.

Voor de bepaling van TOC in bodem en waterbodem (slib) wordt in de Horizontal ontwerpmethodede de TOC analyser beschreven. Deze methode is eveneens opgenomen in het CMA (CMA/2/II/A.7). Daarnaast biedt het CMA ook de mogelijkheid om de TOC analyses in bodem/waterbodem uit te voeren door oxidatie in een overmaat aan kaliumdichromaatoplossing en zwavelzuur bij een temperatuur van 135°C gedurende ½ uur (dichromaatmethode) conform ISO 14235:1998.

In Figuur 6 zijn de vergelijkende TOC analyseresultaten in bodem/slib weergegeven tussen de TOC analyser methode en de dichromaatmethode. De bekomen resultaten tonen aan dat voor deze monsters gelijkwaardige resultaten worden bekomen voor beide methoden.



Figuur 6: Vergelijkende TOC resultaten bekomen met TOC analyser en CMA/2/II/A.10 (dichromaatmethode) voor bodem en slib

Legende

Horizontal – Interlab : gemiddelde van de interlaboratorium ringtestresultaten van Horizontal

Horizontal – VITO: gemiddelde van de door VITO gerapporteerde resultaten aan Horizontal

CMA dichromaat: gemiddelde van VITO resultaten volgens CMA/2/II/A.10 (dichromaatmethode)

Foutvlag: 2 maal de reproduceerbaarheid standaard deviatie

Besluit Horizontal studie: De vergelijkende analyses uitgevoerd op de Horizontal ringtestmonsters tonen vergelijkbare resultaten bij toepassing van de TOC analysemethode en de dichromaatmethode (CMA/2/II/A.10). Deze bevindingen werden reeds in voorgaande VITO studies vastgesteld. Niettegenstaande de dichromaatmethode een oxidatierendement heeft van gemiddeld 95% t.o.v. de TOC analysemethode, kan rekening houdend met de meetspreiding, gesteld worden dat vergelijkbare resultaten worden bekomen met beide methoden.

3.3.3 Prestatiekenmerken organisch materiaal

De prestatiekenmerken van de diverse parameters, opgenomen in de Vlarebo wetgeving - matrices grondwater en bodem - werden bepaald volgens CMA/6/A en de resultaten hiervan werden beschreven in het VITO rapport 2004/MIM/R/071.¹³ De prestatiekenmerken werden bepaald op basis van reële monsters, bij voorkeur monsters met gehalten rond de referentiebodemsaneringsnormwaarde. De aantoonbaarheidsgrens, de intrareproduceerbaarheid op het concentratieniveau van de referentiebodemsaneringsnorm en de bias t.o.v. de referentiewaarde of het methodegemiddelde werden bepaald. Gebruik makend van deze gegevens werd de intralaboratorium meetonzekerheid voor de genormeerde parameters berekend.

3.3.3.1 Procedure

De aantoonbaarheidsgrens en de intralaboratorium meetonzekerheid van het gehalte aan organisch materiaal in bodems werden enerzijds bepaald voor de TOC methode (CMA/2/II/A.7) en anderzijds voor de dichromaatmethode (CMA/2/II/A.10). Voorafgaandelijk aan de analyse werden de bodemonsters gedroogd bij 105°C en fijn gemalen met de schijvenmaalmolen gedurende 2 minuten.

De TOC analyses werden uitgevoerd met een Ströhlein C5500 met ND-IR detectie. Bij de TC analyse werd ± 0.1 g afgewogen en verhit gedurende max. 5 minuten bij 1200°C onder O₂-atmosfeer (zonder toevoeging van V₂O₅ mengsel). Het TIC gehalte werd bepaald op ± 0.3 g monster. Na toevoeging van 10 ml fosforzuur werd de anorganische koolstof verwijderd door 5 min te purgeren met O₂ op kamertemperatuur. De detectie werd voor beide analyses uitgevoerd met infrarood. Het TOC gehalte werd berekend uit het verschil van TC en TIC.

Bij de dichromaatmethode werd max. 0.5 g afgewogen en werd zwavelzuur en kaliumdichromaat toegevoegd aan het monster. De destructie werd uitgevoerd gedurende ½ uur in een voorverwarmde verwarmingsblok bij 135°C. Het gehalte aan gevormde Cr³⁺ ionen welke een maat is voor het organisch koolstof gehalte, werd spectrofotometrisch gemeten bij 585 nm.

Aantoonbaarheidsgrens: TOC methode en dichromaatmethode: analyses in 5-voud van een wit zand na uitgloeijing bij 1000°C.

Intra-reproduceerbaarheid (CV_R): duplo-analysen op verschillende dagen van 5 bodemonsters met een concentratieniveau tussen 1 en 10%. Hiervoor werden steeds 2 deelmonsters genomen van het oorspronkelijke monster. De monsters werden onafhankelijk van elkaar gedroogd, gemalen en gemeten. Dezelfde monsters werden zowel met de TOC methode als met de dichromaatmethode geanalyseerd.

Bias (b): bias uit interlaboratoriumtesten.

3.3.3.2 Prestatiekenmerken

Het gehalte aan organisch materiaal wordt bepaald door het gehalte aan organische koolstof te meten met de TOC methode (CMA/2/II/A.7) of de dichromaatmethode (CMA/2/II/A.10), en deze meetwaarde te vermenigvuldigen met een factor 1.72. Het gehalte aan organisch materiaal wordt aangewend voor de herberekening van de metaalconcentraties in bodem. Deze waarde is niet gerelateerd aan een specifieke normwaarde. Echter wordt gesteld dat indien het gehalte aan organisch materiaal lager is dan 1%, deze waarde gelijkgesteld wordt aan 1%.

Aantoonbaarheidsgrenzen. De bepaling van de aantoonbaarheidsgrenzen op basis van reële monsters is moeilijk uitvoerbaar omdat veelal het aanwezige gehalte veel hoger ligt. Bij de

TOC methode werd het gehalte aan organische koolstof bepaald in wit zand wat resulteert in een aantoonbaarheidsgrens van 0.003% organisch materiaal wat duidelijk beneden de waarde van 1% ligt.

Intralaboratorium meetonzekerheid. De intralaboratorium meetonzekerheid voor de bepaling van organisch materiaal volgens de TOC methode bedraagt 14% en volgens de dichromaاتمmethode 20%. De bias werd bepaald t.o.v. een consensuswaarde (methodegemiddelde van AARDE ringtest) omdat er geen referentiematerialen met een werkelijke waarde beschikbaar zijn. De consensuswaarde is het gemiddelde van alle resultaten (zowel TOC als dichromaاتمmethode). Gezien het feit dat beide methoden gelijkwaardig zijn, kan het gemiddelde aangenomen worden als consensuswaarde. De hogere meetonzekerheid van de dichromaاتمmethode is toe te schrijven aan de hogere bijdrage van de bias.

Parameter	Laagste toetsingswaarde mg/kg ds	AG ⁽¹⁾ mg/kg ds	BG ⁽²⁾ mg/kg ds	Intralab. Meetonzekerheid (rond BSN)		
				Bias (%)	CV _R (%)	U (%)
Org.mat.- TOC ⁽³⁾	1 %	0.003 %	0.006%	0.7	6.8	14 ⁽⁴⁾
Org.mat.- Dichromaاتم ⁽³⁾	1 %	-	-	10	4.7	20 ⁽⁴⁾

(1) AG: aantoonbaarheidsgrens

(2) BG: bepalingsgrens

(3) Gemeten C-waarden werden vermenigvuldigd met factor 1.72.

(4) U berekend t.o.v. consensuswaarde (methodegemiddelde)

3.3.4 Besluit organisch materiaal

Voor de bepaling van organisch materiaal in bodem kan men op basis van de beschikbare gegevens stellen dat de *elementaire analysemethode* (TOC), conform de internationale standaard ISO 10694:1995 (of EN 13137:2001), een rechtstreekse selectieve analyse toelaat van het koolstof gehalte en bijgevolg als referentiemethode de voorkeur geniet. Deze methode is ook opgenomen in de Horizontal EN ontwerpmethode.

Niettegenstaande de dichromaاتمmethode een oxidatierendement heeft van gemiddeld 95% t.o.v. de TOC analysemethode, kan rekening houdend met de meetspreiding, gesteld worden dat de *dichromaاتمmethode* (conform ISO 14235:1998) resulteert in vergelijkende analyseresultaten, maar strekt minder tot aanbeveling omwille van mogelijke interferenties en het gebruik van toxische stoffen; maar kan wel weerhouden worden als een gelijkwaardige alternatieve meetmethode.

De *gloeiverliesmethode* kan niet toegepast worden omdat deze methode te sterk onderhevig is aan interferenties en geen accurate bepaling van het organisch koolstof gehalte toelaat.

Wat betreft de voorbehandeling van het monster, werd binnen de Werkgroep Anorganische Analyses afgesproken dat het monster mag gedroogd worden bij 105°C en minimaal dient verfijnd te worden met de mortier zodat éénzelfde analyseportie kan bereid worden voor het uitvoeren van de metaalanalysen en de TOC/dichromaاتمanalysen.

Drogen bij 105°C kan resulteren in het verlies van vluchtige organische verbindingen, maar de finaliteit van de organische stof bepaling in het huidige wetgevend kader (Vlarebo) is gericht om een beeld te krijgen van de (niet-vluchtige) humusfractie in het bodemonmonster. Humusbestanddelen spelen immers een belangrijke rol spelen in het vastleggen van zware metalen en organische microverontreinigingen in de bodem.

3.4 Bepaling van het kleigehalte

De klei- of lutumfractiebepaling vormt een sleutelbepaling bij de beoordeling van de kwaliteit van bodems. De bepalingsmethode welke momenteel is opgenomen in het CMA is de pipetmethode van Robinson-Köhn (CMA/2/II/A.6). Gezien deze methode een vrij arbeidsintensieve en tijdrovende methode is, werd reeds in voorgaande jaren onderzoek verricht om de uitvoering van deze methode te verkorten. Hierbij werd voornamelijk het accent gelegd op het verkorten van de voorbehandelingsstap. Aanvullend werden een aantal alternatieve methoden en instrumenten geëvalueerd voor de bepaling van de granulometrie. Hieronder wordt een overzicht gegeven van deze studies, aangevuld met literatuurgegevens en bijkomende analyses.

3.4.1 Wat is klei?

Bodem bestaat uit verschillende bestanddelen en deze kunnen onderverdeeld worden in :

- minerale bestanddelen
- organische bestanddelen en
- calciumcarbonaat, neergeslagen zouten en oxiden.

De minerale delen worden in verschillende grootteklassen ingedeeld, korrelgrootteklassen of -fracties genoemd.

De indeling van de granulometrische klassen op basis van de deeltjesgrootte kan verschillen naargelang de bron die wordt geraadpleegd en bijgevolg zullen ook de aandelen van de mineralogische fracties verschillen bij het gebruik van verschillende klassen. De granulometrische klassen die van toepassing zijn in het kader van de Vlarebo wetgeving zijn weergegeven in Tabel 10.

Tabel 10: Granulometrische klassen (Vlarebo)

Mineralogische fractie	Deeltjesgrootte
Zand	50 - 2000 μm
Leem	2 - 50 μm
Klei	< 2 μm

3.4.2 Definitie granulometriebepaling

De oorzaken van de verschillen die kunnen optreden bij de bepaling van de korrelgrootteverdeling zijn in grote lijnen onder te verdelen in:

- **bepalingstechniek van de deeltjesgrootte**

De grote verscheidenheid aan fenomenen waarop de bepaling van deeltjesgrootte is gebaseerd omvatten: elektrische eigenschappen (verschil in geleidbaarheid), transporteigenschappen zoals bij sedimentatie, hydrodynamische chromatografie en aërodynamisch transport en ook optische eigenschappen met een variëteit aan lichtverstrooi-fenomenen. De correlatie tussen de deeltjesgrootte en de fundamentele wetenschappelijke fenomenen waarop deze detectietechnieken zijn gebaseerd geven aanleiding tot verschillen.

- **voorbehandeling van het monster**

Onder granulometrie wordt doorgaans zand-, leem- en kleifractie verstaan, waardoor alle ander bestanddelen van het monster moeten worden verwijderd voordat de suspensie wordt gemaakt. Carbonaten, organische stof en ijzerhydroxiden hebben een

kittende, coagulerende werking en beïnvloeden hierdoor het resultaat van de bepaling indien ze niet (of onvoldoende) worden verwijderd.

- **deeltjesgrootte classificatie**

De indeling van de granulometrische klassen op basis van de deeltjesgrootte kan verschillen naargelang de bron die wordt geraadpleegd en bijgevolg zullen ook de aandelen van de mineralogische fracties verschillen bij het gebruik van verschillende klassen. In het kader van de Vlarebo wetgeving is vastgelegd dat bij de textuurbepaling van bodem 50 µm als grens tussen leem en zand wordt gehanteerd.

3.4.3 Onderzoek naar verkorting van de voorbehandeling (VITO rapport 2001/MIM/R/114)

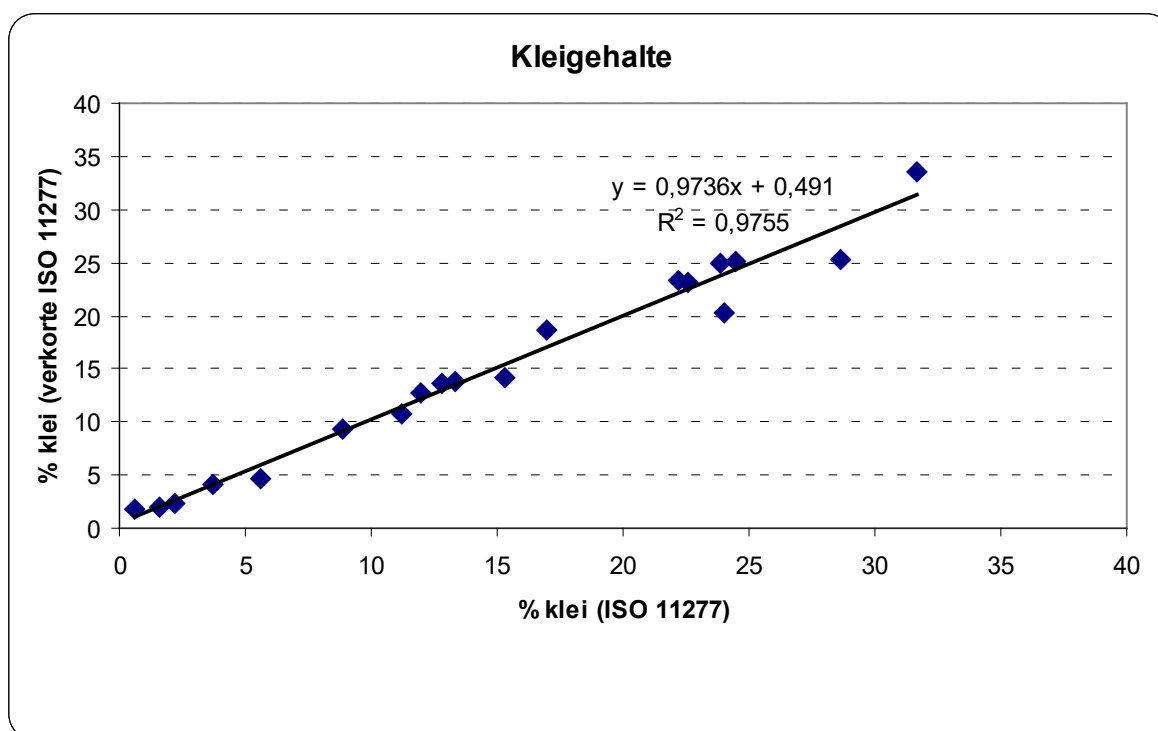
In 2001¹⁴ werd onderzoek verricht naar de verkorting van de *voorbehandelingsstap* waarbij werd gestreefd een adequate voorbehandeling te ontwikkelen die kan uitgevoerd worden binnen de termijn van één werkdag. Uit de resultaten met het gebruik van een gethermostatiseerd ultrasoonbad kon worden besloten dat het uitvoeren van de voorbehandeling in deze opstelling een aanzienlijke versnelling van de verwijdering van carbonaten en organisch materiaal oplevert. Verder werd tijdens het centrifugeren, dat werd ingevoerd om de methode verder te verkorten, het belang van het spoelen van het voorbehandelde monster aangetoond. Gezien zowel ISO 11277¹⁵ als NEN 5753¹⁶ het gebruik van zoutzuur voorschrijven ter verwijdering van de carbonaten werd onderzocht of het gebruik van HCl een efficiëntere voorbehandelingsstap was in vergelijking met acetaat. Hierbij werd de invloed van de reactietijd nagegaan en werd vastgesteld dat, bij het gebruik van HCl en H₂O₂ respectievelijk reactietijden van 2 uur en 3 uur volstaan voor een voldoende verwijdering van carbonaten en organisch materiaal, wanneer de voorbehandeling wordt uitgevoerd in een ultrasoonbad (70°C). Uit de XRD analyse kwam naar voor dat het verwijderen van het organisch materiaal na de verwijdering van de carbonaten dient te gebeuren. Zoniet kan neerslag van calciumoxalaat-hydraat ontstaan als gevolg van de reactie van het vrijgekomen calcium met organische afbraakproducten. Om deze reden werden testen uitgevoerd met de “verkorte” ISO 11277 methode waarbij de voorbehandelingsstappen werden omgekeerd (eerste verwijdering carbonaten nadien verwijdering organisch materiaal).

Een 20-tal bodemonsters werden voor deze studie in drievoud onafhankelijk geanalyseerd volgens de ISO 11277 standaard enerzijds en volgens de “verkorte” voorbehandeling anderzijds. Meer informatie omtrent de uitvoering van deze methoden is beschreven in VITO rapport 2001/MIM/R/114.¹⁴ In Tabel 11 en Figuur 7 zijn de resultaten weergegeven van deze analyses uitgevoerd met pipet (na afzeven op 50 µm).

Tabel 11: Granulometrie bepaling met pipet volgens ISO11277 en “verkorte” ISO 11277

Monster	ISO 11277						“Verkorte” ISO 11277					
	%zand	RSD	%leem	RSD	%klei	RSD	%zand	RSD	%leem	RSD	%klei	RSD

20007848	88.1	1.0%	6.3	27.8%	5.6	16.0%	88.9	0.6%	6.5	12.0%	4.6	8.7%
20007849	60.5	1.4%	15.6	5.9%	23.9	0.3%	60.0	1.4%	15.1	3.1%	24.9	3.7%
20007850	31.9	1.3%	45.5	0.8%	22.6	0.9%	31.3	1.4%	45.6	2.5%	23.1	6.7%
20007851	37.3	0.3%	38.2	3.0%	24.5	4.9%	34.9	4.1%	40.0	9.6%	25.1	11.0%
20007852	21.5	1.5%	54.5	1.3%	24.0	3.2%	20.4	3.2%	59.3	3.8%	20.2	8.6%
20007853	10.0	2.6%	61.4	1.4%	28.6	2.3%	9.3	3.9%	65.4	3.4%	25.3	7.4%
20007854	44.8	2.1%	39.9	2.0%	15.3	2.0%	41.4	1.0%	44.5	1.5%	14.1	2.1%
20008009	61.2	0.6%	26.0	1.9%	12.8	2.1%	58.6	1.6%	27.7	3.7%	13.7	1.1%
20008010	64.3	0.6%	23.7	2.0%	12.0	3.0%	65.5	1.2%	21.9	4.8%	12.7	2.3%
99RAN086	87.7	0.1%	10.6	1.1%	1.6	3.5%	87.3	0.5%	10.7	2.5%	2.0	15.5%
99RAN087	44.6	0.4%	42.1	0.8%	13.3	2.2%	44.8	1.6%	41.3	1.3%	13.9	1.8%
99RAN088	19.3	4.8%	69.5	1.3%	11.2	1.5%	18.2	0.8%	70.9	1.2%	10.8	6.7%
99RAN089	55.3	1.1%	13.0	4.6%	31.7	0.7%	55.0	2.2%	11.3	16.9%	33.6	9.1%
99RAN090	88.3	0.5%	8.0	5.4%	3.7	1.5%	87.9	0.3%	8.0	5.7%	4.2	16.3%
99RAN091	91.7	0.5%	7.7	7.1%	0.6	16.7%	91.0	0.4%	7.2	3.5%	1.8	13.1%
99RAN092	91.2	0.3%	6.5	7.2%	2.2	11.3%	91.3	0.2%	6.4	1.8%	2.3	2.5%
99RAN093	77.9	0.4%	13.2	2.7%	8.9	0.7%	78.2	0.3%	12.5	2.0%	9.3	4.9%
99RAN116	65.1	1.0%	12.7	2.4%	22.2	1.8%	65.8	1.9%	10.9	14.6%	23.3	12.0%
99RAN117	73.4	0.8%	9.6	5.7%	17.0	5.9%	71.2	3.6%	10.0	8.7%	18.7	9.2%



Figuur 7: Vergelijkende kleiresultaten tussen ISO 11277 en de “verkorte” ISO 11277

Als gevolg van dit onderzoek werd de CMA methode gereviseerd waarbij vooral de nadruk lag op de uniformisering met ISO11277 enerzijds en een verkorting van de voorbehandelingsmethode (van 5 dagen naar 5,5 uur) anderzijds.

3.4.4 Prestatiekenmerken kleibepaling

De prestatiekenmerken van de kleibepaling werden bepaald volgens CMA/6/A (met de verkorte voorbehandelingsmethode) en de resultaten hiervan werden beschreven in het

VITO rapport 2004/MIM/R/071.¹³ De bepalingen van klei werden uitgevoerd op deelmonsters van de gehomogeniseerde bodemonsters die gedroogd werden bij 40°C overnacht. Het kleigehalte werd bepaald met de pipetmethode zoals beschreven in CMA/2/II/A.6.

In de Vlarebo wetgeving (dd 2004) wordt het gehalte aan klei aangewend voor de herberekening van de metaalconcentraties in bodem. Deze waarde is niet gerelateerd aan een specifieke normwaarde. Echter wordt gesteld dat indien het gehalte aan klei lager is dan 1%, deze waarde gelijkgesteld wordt aan 1%.

Opmerking: In de nieuwe Vlarebo dd juni 2008 wordt gesteld dat dat indien het gehalte aan klei lager is dan 2%, deze waarde gelijkgesteld wordt aan 2%.

Aantoonbaarheidsgrens: analyses in 3-voud van een dispersieblanco (150 ml ultrapuur H₂O met 25 ml dispergeermiddel, zonder monster) welke op 5 verschillende tijdstippen in 2003 werden bepaald. De aantoonbaarheidsgrens werd bepaald rekening houdend met een massa van 30 g bodemonster. De aantoonbaarheidsgrens bepaald op basis van een dispersieblanco, bedraagt 0.3 m/m% bij 30 g monster. Deze waarde voldoet omdat bij een laag kleigehalte de initiële monsterhoeveelheid nog kan verhoogd worden.

Intra-reproduceerbaarheid (CV_R): duplo-analysen op verschillende dagen van 5 bodemonsters. Hiervoor werden steeds 2 deelmonsters genomen van het oorspronkelijke gehomogeniseerde bodemonster.

Bias (b): bias uit interlaboratoriumtesten.

Intralaboratorium meetonzekerheid. De intralaboratorium meetonzekerheid voor de bepaling van klei bedraagt 19% wat aanvaardbaar is. De bias werd bepaald t.o.v. een consensuswaarde (methodegemiddelde van AARDE ringtest) omdat er geen referentiematerialen met een werkelijke waarde beschikbaar zijn. Gezien het feit dat alle erkende laboratoria dezelfde methode moeten toepassen voor de kleibepaling kan het methodegemiddelde aangenomen worden als consensuswaarde.

Parameter	Intralab. Meetonzekerheid (rond BSN)		
	Bias (%)	CV _R (%)	U (%)
Klei	5.1	6.9	19

U berekend t.o.v. consensuswaarde (methodegemiddelde)

3.4.5 Besluit kleibepaling

Voor de bepaling van het kleigehalte werd de CMA methode afgeleid van ISO 11277. Op basis van een aantal vergelijkende testen werd de ISO methode geoptimaliseerd zodat een verkorting van de voorbehandelingsmethode van de kleibepaling kon worden doorgevoerd. De duur van de voorbehandelingsmethode werd gereduceerd van 5 dagen naar max. 5,5 uur. In de huidige studie (2008) werd bijkomend onderzoek verricht om de dispersieduur van de kleibepaling te verkorten. In paragraaf 4.1.2 op pagina 42 worden de resultaten toegelicht.

3.5 Bepaling van fosfor en zware metalen (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni en Zn)

Gezien het belang van de concentratie aan zware metalen in milieumonsters is het gebruik van betrouwbare en accurate analysemethoden een absolute vereiste, niet alleen vanuit analytisch chemisch, maar ook vanuit beleidsmatig standpunt.

In een voorgaande studie werd reeds in kaart gebracht welke ontsluitingsmethoden mogelijk zijn voor de bepaling van de metaalconcentraties in bodem (VITO rapport 2002/MIM/R/116¹⁷). Van de verschillende mogelijkheden werden de voor- en nadelen besproken. Uiteindelijk werd de totaal ontsluitingsmethode weerhouden als referentiemethode. In deze paragraaf wordt hieromtrent een onderbouwing gegeven.

Bij de herziening van de achtergrondwaarden in 2005-2006 werd gebaseerd op de resultaten van de metaalconcentraties bekomen na HF:HNO₃:HCl ontsluiting.¹

Momenteel wordt voor alle matrices als ontsluitingsmethode de totaal (HF:HNO₃:HCl) ontsluitingsmethode vooropgesteld. De voor- en nadelen van deze destructiemethode, alsook de implicaties aangaande aanvullend onderzoek bij de keuze van dit scenario.

Matrix	Ontsluitingsmethode
Vast afval	Totaal (HF:HNO ₃ :HCl)
Vliegassen (specif. verbrandingspar.)	Totaal (HF:HNO ₃ :HCl)
Bodem	Totaal (HF:HNO ₃ :HCl)
Slib	Totaal (HF:HNO ₃ :HCl)
Bodemverbeterende middelen (sec. grondstof)	Totaal (HF:HNO ₃ :HCl)
Bouwstof (sec. grondstof)	Totaal (HF:HNO ₃ :HCl)
Waterbodan	Totaal (HF:HNO ₃ :HCl)

Voordelen

- **Eenduidige wetenschappelijk analytische definitie van concentratie**

Op alle matrices wordt een totaalontsluiting volgens EN 13656 uitgevoerd (EN 13656 – Characterisation of waste – Microwave assisted digestion with hydrofluoric, nitric and hydrochloric acid mixture for subsequent determination of elements, May 2002¹⁸). Vanuit wetenschappelijk analytisch standpunt geeft een totaalontsluiting een éénduidig beeld wat betreft de ‘totaal’ concentratie van een component in een vaste stof. Hieronder wordt verstaan dat het eenduidig is hoe de concentratie van een component analytisch dient geïnterpreteerd te worden. Bovendien levert een totaal concentratie een maximale inschatting van de potentiële (milieu) risico's.

- **Evolutie in analysetechniek – verbeterde methodiek**

De HF:HNO₃:HCl methode dient gezien te worden als een verbeterde methodiek voor de eerder toegepaste destructiemethode waarbij Aqua Regia (HCl:HNO₃) als zuurmengsel werd gebruikt.

Bij de ontwikkeling van de Aqua Regia methode werd een zo goed mogelijke benadering van het werkelijk ‘totaal’ metaalgehalte beoogd naast de toen ook reeds toegepaste minder rigoureuze extractiemethoden die eerder gericht waren op de bepaling van het metaalgehalte welke biobeschikbaar was.

De HF:HNO₃:HCl methode kan dus gezien worden als het resultaat van een optimalisatie van de voorheen best geschikte Aqua Regia methode voor de destructie van vaste stoffen met het oog op een ‘totaal’ metaalgehalte bepaling.

De HF:HNO₃:HCl destructiemethode werd in eerste instantie gevalideerd voor toepassing op afvalstoffen. Gezien de grote diversiteit aan matrices en de zeer wisselende vrijstellingsrendementen van metalen in functie van het type afvalstof en van de specifieke matrixsamenstelling werd geopteerd om een zo rigoureuze mogelijke methode toe te passen die constante (reproduceerbare) maar vooral hoge vrijstellingsrendementen oplevert voor de meerderheid van de metalen en voor de meest uiteenlopende afvalstoffen. Als ‘beste’ compromis kwam hierbij de HF:HNO₃:HCl methode uit de bus (echter ook met de HF:HNO₃:HCl methode werd voor sommige afvalmatrices ontoereikende metaalvrijzetting vastgesteld).

- **Uniformiteit destructie tussen matrices**

Door het toepassen van één destructiemethode is het mogelijk om de bekomen data onderling te vergelijken en dient bovendien ongeacht de eindbestemming van het monster slechts door het laboratorium 1 destructie te worden uitgevoerd (financiële en juridische implicaties). Bij analyses in het kader van oa. secundaire grondstoffen is het toepassen van één uniforme methode aangewezen. Voor dit normenkader worden zowel de afvalstoffen als de uitgegraven bodems met HF:HNO₃:HCl ontsloten. Baggerspecie en ruimingsslib kan indien de metaalconcentraties lager zijn dan de vooropgestelde normwaarden aangewend worden als bodem. Indien er toch contaminanten aanwezig zijn bestaat de mogelijkheid om dit materiaal aan te wenden als bouwstof indien voldaan wordt aan de vooropgestelde criteria. Gezien het feit dat slechts één ontsluitingstechniek dient toegepast te worden, kan op een snelle manier het juiste bestemmingstype van het behandelde materiaal bepaald worden.

- **Inzetbaarheid XRF analyse**

De nieuwste instrumentatie voor EDXRF (energie-dispersieve X-stralenfluorescentie) analyse biedt opportuniteiten om de gehalten aan zware metalen op kwantitatieve wijze te bepalen. Uit preliminair onderzoek (VITO rapport 2002/MIM/R/118¹⁹) blijkt reeds de mogelijke inzetbaarheid ervan binnen een afgelijnd normeringskader. Deze niet destructieve methodiek resulteert in totaal concentratiebepaling van metalen en biedt t.o.v. de traditionele, nat chemische analysemethoden voor metalen een aantal voordelen waaronder als voornaamste:

- geen gebruik van agressieve zuurmengsels
- minder chemisch afval
- snelle uitvoering van analyses
- goedkopere analysetarieven

Bijkomend onderzoek uitgevoerd in 2003 op een honderd-tal reële monsters bevestigden de eerste bevindingen.²⁰

Nadelen

- **Geringe overeenstemming Europese en internationale normering**

Aqua Regia destructie is de enige norm ontsluitingsmethode die binnen alle verschillende Europese (EN) en Internationale (ISO) commissies werd opgesteld. Dit impliceert dat voor de matrices bodem, slib, compost, bodemverbeterende middelen, waterbodems geen ontsluitingsnorm is voorzien voor totaal gehalten met HF:HNO₃:HCl. Om deze reden wordt binnen de Europese lidstaten voor deze matrices geen totaalontsluiting uitgevoerd. Dit impliceert eveneens dat geen (of beperkte) historische gegevens voor deze matrices aanwezig zijn.

- **Totaal gehalte volgens EN 13656 is niet altijd totaal**

Ondanks het feit dat deze destructie zeer rigoureuus is in vergelijking met de andere pseudo-totaal destructies, is in sommige gevallen deze ontsluiting eveneens slechts een benadering van het totaal gehalte (bv. Cr, Ni, Sb in vliegass). Echter hieraan kan een invulling gegeven worden door EDXRF in te zetten als kwantitatieve analysetechniek.

- **Veiligheid en gebruik HF**

Het gebruik van HF tast het instrument (ICP-AES) aan en is vanuit veiligheidsoverwegingen minder aan te raden. Op de markt zijn echter commerciële verstuivers ter beschikking welke HF resistent zijn. Daarnaast wordt boorzuur toegevoegd om HF te neutraliseren (alsook om Ca en Mg terug in oplossing te brengen). Bijgevolg is er geen vrij fluoride aanwezig in het te analyseren monster. De verhoging van eventuele matrixeffecten kan ondervangen worden door het gebruik van interne standaarden en kwaliteitscontrole. Wat betreft de agressiviteit van HF zuur, dient extra voorzichtig omgegaan te worden met HF omwille van zijn bijtend karakter. Niettegenstaande worden alle destructies uitgevoerd met sterke zuren waarbij de nodige veiligheidsmaatregelen dienen in acht genomen te worden zoals werken onder trekkast, dragen van handschoenen en veiligheidsbril,...

Besluit metaalanalysen (en fosfor)

Voor de bepaling van de metalen en fosfor in bodem werd de destructie met HF:HCl:HNO₃ conform CMA/II/A.3 weerhouden als referentiemethode.

In paragraaf 4 worden alternatieve methoden toegelicht voor de bepaling van de metalen en fosfor in bodemonsters.

3.6 Bepaling van cyanide

In het kader van de Vlarebo wetgeving worden de cyaniden bepaald indien er aanwijzingen zijn van de aanwezigheid van deze component in de bodem.

De term 'cyaniden' verwijst naar alle CN-groepen aanwezig in anorganische en organische verbindingen²¹. Bij binding van een CN⁻ groep met een S of een O-atoom spreekt men van thiocyanaat (-S-C≡N), isothiocyanaat (-N=C=S), cyanaat (-O-C≡N) en isocyanaat (-N=C=O). De cyanideverbindingen beschreven in Vlarebo omvatten de anorganische cyaniden met uitzondering van thiocyanaten, cyanaten, isothiocyanaten en isocyanaten. De anorganische cyanideverbindingen worden bepaald door deze om te zetten in vrije cyaniden waarna het gehalte aan vrije cyanide wordt bepaald. Organische cyanideverbindingen worden doorgaans bepaald door deze om te zetten in primaire aminen (RNH₂), amides (R(CO)NH₂) of ammonia, waarna het gehalte van deze verbindingen wordt bepaald. De analyse van organische cyanideverbindingen blijft hier verder buiten beschouwing.

3.6.1 Definities en achtergrondinformatie

De definities welke worden beschreven in de ISO methoden zijn als volgt:

- **Totaal cyaniden:** de som van sommige organisch gebonden cyaniden, vrije cyanide ionen, complexe verbindingen, en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide, met uitzondering van de cobaltcomplex gebonden cyaniden en de thiocyanaationen.
- **Vrije cyaniden** (of makkelijk vrijzetbare cyaniden): de som van de cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide zoals bepaald volgens de ISO standaard.

Anorganische cyanideverbindingen kunnen echter op verschillende manieren ingedeeld worden nl. naar chemische binding, naar chemische structuurformule of naar analytische bepalingmethode.

Indeling naar chemische binding

De verschillende cyaniden kunnen ingedeeld worden in de enkelvoudige cyaniden en de complexe of gebonden cyaniden.

Enkelvoudige cyaniden: alle cyanide componenten welke dissociëren in water in een kation en het cyanide ion. Analytisch gezien gedragen de enkelvoudige cyaniden zich in oplossingen als vrije cyaniden.

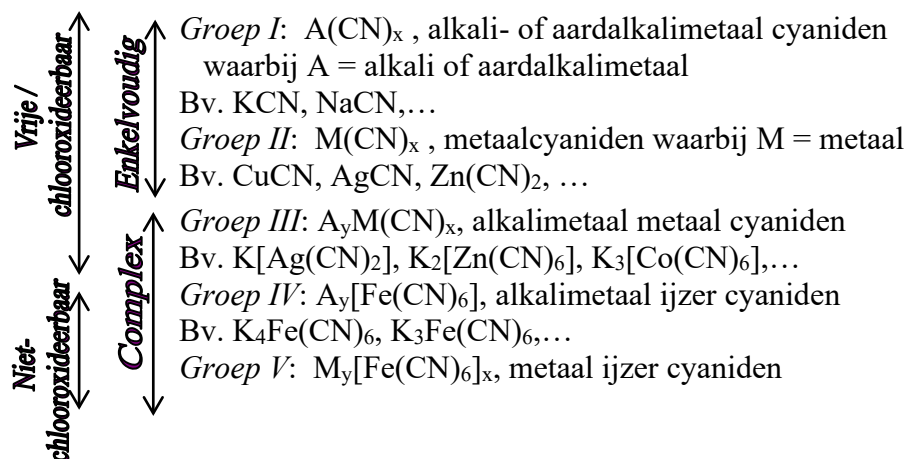
De enkelvoudige cyaniden kunnen voorgesteld worden als A(CN)_x of M(CN)_x waarbij A een alkali- of aardalkalimetaal is en M een metaal is. In oplossingen van enkelvoudige cyaniden is de CN-groep aanwezig als het CN⁻ ion of als moleculair HCN. Enkelvoudige cyaniden zoals CuCN en AgCN zijn slecht oplosbaar in water. In een NH₃ oplossing bezitten deze cyaniden een hogere oplosbaarheid en in de aanwezigheid van alkali cyaniden vormen ze oplosbare complexe metaal cyaniden.

Complexe cyaniden: alle cyanide componenten welke dissociëren in water in een kation en een anion bestaande uit twee of meerdere species of atomen, waaronder het cyanide ion. Complexe cyanide anionen zullen verder dissociëren.

De complexe cyaniden kunnen voorgesteld worden als A_yM(CN)_x en M_y[Fe(CN)₆]_x waarbij A een alkalimetaal is en M een zwaar metaal (Ag, Zn, Co, Fe²⁺, Fe³⁺,...). De alkalimetaal metaal cyanide complexen zijn wateroplosbaar en dissociëren initieel in het radicaal M(CN)_x^{y-} om uiteindelijk het CN⁻ ion vrij te stellen. De metaal ijzer cyanide complexen zijn enkel oplosbaar in basische oplossingen.

Indeling naar chemische formule

In de praktijk worden de anorganische cyaniden ingedeeld in 5 groepen:



Groep I: wateroplosbaar; kwantitatief oxideerbaar; eenvoudige ontsluiting en te bepalen onder de vrije cyaniden, enkelvoudige cyaniden

Groep II: slecht wateroplosbaar; oplosbaar in zuren en basen; oxideren langzaam en in een overmaat hypochloriet, enkelvoudige cyaniden

Groep III: wateroplosbaar; oxideren langzaam in overmaat hypochloriet, complexe cyaniden

Groep IV: wateroplosbaar; oxideren niet; complexe ijzer cyaniden

Groep V: niet wateroplosbaar; enkel oplosbaar in basen; oxideren niet; complexe ijzer cyaniden

Indeling naar analytische bepalingsmethode

Totaal cyaniden: de som van alle anorganische cyaniden (groepen I tot en met V) met uitzondering van de cobaltcomplex gebonden cyaniden en de thiocynaationen. Omwille van de katalytische decompositie van cyaniden in aanwezigheid van cobalt bij hoge temperaturen en in een zuur milieu, zullen cobalt cyanidecomplexen slechts gedeeltelijk bijdragen bij de bepaling van het totale cyanide gehalte. CMA methode: CMA/2/I/C.2.1 en CMA/2/I/C.2.2.

Vrije cyaniden (of makkelijk vrijzetbare cyaniden of zwak zuur dissocieerbare cyaniden): de anorganische cyaniden bestaande uit de som van de vrije cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide (groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen). CMA methode: CMA/2/I/C.2.3.

Chlooroxideerbare cyaniden: alle cyanidevormen die geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen). Analytisch gezien worden de chlooroxideerbare cyaniden gelijkgesteld aan de vrije cyaniden. CMA methode: CMA/2/I/C.2.3.

Niet-chlooroxideerbare cyaniden: de cyanide vormen die niet geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep IV en V i.e. ferro- en ferricyaniden). Analytisch gezien worden de niet-chlooroxideerbare cyaniden berekend uit het verschil tussen de totaal cyaniden en de vrije cyaniden.

De bodemsaneringsnorm (BSN) voor cyanides in grondwater geldt voor de som van de vrije en niet-chlooroxideerbare cyanide, waarbij:

vrije cyanides = anorganisch gebonden cyanides bestaande uit de som van de gehalten aan vrije cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanides;
niet-chlooroxideerbare cyanides = som van de alkalimetaal-ijzer-cyanides ($K_4Fe(CN)_6$) en de metaal-ijzer-cyanides ($Fe_4(Fe(CN)_6)$)

Voor het toetsen aan de BSN in grondwater wordt het totale cyanide gehalte bepaald.

3.6.2 Analytische bepalingmethoden

Voor de bepaling van de *cyanidefracties in bodemonsters* wordt steeds een uitloging in NaOH uitgevoerd (16 uur). De extraduur van 16 uur wordt gehanteerd in de verschillende normmethoden voor bepaling van cyaniden in bodemonsters. In het CMA werd hiervoor een procedure opgenomen. De analysetechnieken beschreven in de normmethoden en opgenomen in het CMA voor de bepaling van de totaal cyaniden in water of de uitlogingen zijn spectrometrie voorafgegaan door een destillatie en een doorstroomanalysestelsel met fotometrische detectie. Voor de bepaling van vrije cyaniden wordt enkel het doorstroomanalysestelsel weerhouden in de CMA methode omdat in voorgaand onderzoek²² reeds werd aangegeven dat een manuele destillatie hiervoor niet kan toegepast worden.

De *niet-chlooroxideerbare cyaniden in bodem* worden berekend uit het verschil tussen de totaal cyaniden en de vrije cyaniden in bodem, waarbij de totaal cyaniden bepaald worden met de manuele methode (CMA/2/I/C.2.1) of met de doorstroomanalysestelselmethode (CMA/2/I/C.2.2) en de vrije cyaniden met het doorstroomanalysestelsel (CMA/2/I/C.2.3).

De *totaal cyaniden in water* worden bepaald met de manuele methode (CMA/2/I/C.2.1) of met de doorstroomanalysestelselmethode (CMA/2/I/C.2.2).

3.6.3 Prestatiekenmerken

De prestatiekenmerken van de cyanide parameters, opgenomen in de Vlarebo wetgeving - matrices grondwater en bodem - werden bepaald volgens CMA/6/A en de resultaten hiervan werden beschreven in het VITO rapport 2004/MIM/R/071.¹³

Grondwaters

Deelmonsters werden genomen van gefiltreerde grondwaters. De monsters werden geconserveerd met 2,5N NaOH tot pH 10. Het gehalte aan totaal cyanide werd bepaald m.b.v. het doorstroomanalysestelsel volgens CMA/2/I/C.2.2.

Aantoonbaarheidsgrens: analyses in 5-voud van 3 grondwatermonsters op laag concentratieniveau. De analyses werden omwille van de beperkte houdbaarheid van de monsters uitgevoerd op 1 dag.

Intra-reproduceerbaarheid (CV_R): duplo-analyses op verschillende dagen van 5 grondwatermonsters al dan niet gedopeerd tot op het niveau van de bodemsaneringsnorm.

Bias (b): bias uit interlaboratoriumtesten.

Parameter	BSN ⁽¹⁾ (µg/l)	AGW ⁽²⁾ (µg/l)	AG ⁽³⁾ (µg/l)	BG ⁽⁴⁾ (µg/l)	Intralab. Meetonzekerheid (rond BSN) Bias (%) CV_R (%) U (%)
-----------	------------------------------	------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	--

Cyanide-totaal	70	5	0.2	0.5	4.5	4.0	13
----------------	----	---	-----	-----	-----	-----	----

- (1) BSN: referentiebodemsaneringsnorm
(2) AGW: achtergrondwaarde (i.e. streefwaarde in nieuwe Vlarebo dd juni 2008)
(3) AG: aantoonbaarheidsgrens
(4) BG: bepalingsgrens

Bodemmonsters

Zoals beschreven in de Vlarebo wetgeving dient het gehalte aan vrije cyaniden en het gehalten aan niet-chlooroxideerbare cyaniden in bodem bepaald te worden. De bepaling van de vrije cyaniden omvat een rechtstreekse bepaling van het vrije cyanide gehalte in een 1M NaOH uitloging met een doorstroomanalysestelsel zoals beschreven in CMA/2/I/C.2.3. De niet-chlooroxideerbare cyaniden worden berekend uit het verschil van totaal en vrije cyaniden, beiden bepaald met het doorstroomanalysestelsel.

De prestatiekenmerken van de totaal, vrije en niet-chlooroxideerbare cyaniden (zowel na verschilberekening als na chlorinatie) werden bepaald.

Aantoonbaarheidsgrens:

Totaal en vrije cyaniden: Voor elke parameter werden 3 bodemmonsters (10 g) met 100 ml 1M NaOH gedurende 16 uur uitgelooft, 10 maal verdund en in 5-voud geanalyseerd. De analyses werden omwille van de beperkte houdbaarheid van de monsters uitgevoerd op 1 dag.

Niet-chlooroxideerbare cyaniden: de aantoonbaarheidsgrens is deze van de totaal cyaniden.

Intra-reproduceerbaarheid (CV_R):

Totaal cyaniden: duplo-analysen op verschillende dagen van 5 bodemmonsters. Hiervoor werden steeds 2 deelmonsters genomen van het oorspronkelijke gehomogeniseerde bodemmonster. De monsters (10g) werden onafhankelijk van elkaar met 100ml 1M NaOH uitgelooft, 10 maal verdund en gemeten.

Vrije cyaniden: duplo-analysen op verschillende dagen van bodemmonsters. Hiervoor werden steeds 2 deelmonsters genomen van het oorspronkelijke gehomogeniseerde bodemmonster. De monsters (10g) werden onafhankelijk van elkaar met 100 ml 1M NaOH uitgelooft, 10 maal verdund en gemeten. Het concentratieniveau is gesitueerd rond 1 à 2 mg/kg ds in plaats van 5 mg/kg ds (= bodemsaneringsnorm) omdat er geen bodemmonsters ter beschikking waren rond de normwaarde.

Niet-chlooroxideerbare cyaniden (verschilberekening): De uitlogingen van de 5 bodemmonsters (in duplo) voor de totaal cyanide bepaling werden eveneens geanalyseerd voor vrije cyaniden. De resultaten van de verschilberekening tussen totaal en vrij CN werden aangewend voor de bepaling van de intra-reproduceerbaarheid van de niet-chlooroxideerbare cyaniden.

Bias (b):

Totaal cyaniden: bias uit interlaboratoriumtesten.

Vrije cyaniden: bias uit interlaboratoriumtesten.

Niet-chlooroxideerbare cyaniden (verschilberekening): bias uit interlaboratoriumtesten.

Parameter	BSN ⁽¹⁾	AGW ⁽²⁾	AG ⁽³⁾	BG ⁽⁴⁾	Intralab. Meetonzekerheid (rond BSN)		
	mg/kg ds	mg/kg ds	mg/kg	mg/kg ds	Bias (%)	CV_R (%)	U (%)

Parameter	BSN ⁽¹⁾	AGW ⁽²⁾	AG ⁽³⁾	BG ⁽⁴⁾	Intralab. Meetonzekerheid (rond BSN)		
			ds				
Cyanide-totaal			0.01	0.02	-9.8	17	43 ⁽⁵⁾
					2.3	17	36 ⁽⁶⁾
Cyanide-vrije	5	1	0.04	0.08	-5.8	9.4	25 ⁽⁵⁾
					2.8	9.4	21 ⁽⁶⁾
Cyanide-niet-chloor.oxid. (Tot.CN-vrije CN)	5	1	-	-	-9.5	18	45 ⁽⁵⁾
					5.8	18	42 ⁽⁶⁾

(1) BSN: referentiebodemsaneringsnorm (10% klei, 2% organisch materiaal) – dd 2004

(2) AGW: achtergrondwaarde (10% klei, 2% organisch materiaal) – dd 2004

(3) AG: aantoonbaarheidsgrens

(4) BG: bepalingsgrens

(5) U berekend t.o.v. referentiewaarde

(6) U berekend t.o.v. consensuswaarde (methodegemiddelde)

3.6.4 Besluit cyaniden

In een voorgaande VITO studie werd vastgelegd dat voor de bepaling van het totale cyanide gehalte enerzijds de doorstroomanalyse methode (CMA/2/I/C.2.2) mag uitgevoerd worden en anderzijds de fotometrische bepaling na manuele destillatie (CMA/2/I/C.2.1). Voor de bepaling van de vrije cyaniden mag enkel de doorstroomanalyse methode worden toegepast (CMA/2/I/C.2.3). Het gehalte aan niet chlooroxideerbare cyaniden wordt berekend uit het verschil van het totaal cyanidegehalte en het vrije cyanidegehalte.

3.7 Bepaling van Kjeldahl-N

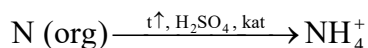
De bepaling van Kjeldahl-N in waterbodern is beschreven in CMA/2/II/A.16. Deze methode is afgeleid van EN 13342 *Characterization of sludges – Determination of Kjeldahl-N*.²³

De methode laat toe de organisch gebonden stikstof (Kjeldahl stikstof) in vaste en pasteuze stoffen te bepalen, vooropgesteld dat zij onder de gekozen werkomstandigheden geoxideerd kunnen worden tot ammoniumionen. In de beschreven methode wordt stikstof, vervat in nitraat en nitriet, niet aangetast en dus ook niet meebepaald. De vrije ammoniumionen worden wel meebepaald daar zij niet vooraf worden verwijderd.

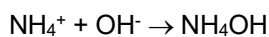
De ammoniumbepaling in het destillaat kan met volgende analysetechnieken uitgevoerd worden:

- spectrofotometrische bepaling met een doorstroomanalysesysteem beschreven in CMA/2/I/B.4.2;
- titrimetrisch bepaling beschreven in CMA/2/IV/4;
- manuele spectrofotometrische bepaling beschreven in CMA/2/I/B.4.1.

De organisch gebonden stikstof wordt in een warm zwavelzuurmilieu, in aanwezigheid van seleen of koper katalysatoren, gedestruëerd en omgezet in ammoniumzouten.



Na toevoegen van een overmaat natriumhydroxide worden deze omgezet in ammoniak.



Door stoomdestillatie wordt de gevormde ammoniak uit het alkalisch medium afgezonderd en opgevangen in een geschikt absorbens. De keuze van absorbens is afhankelijk van de geselecteerde analysemethode. Bij een titrimetrische bepaling wordt opgevangen in een boorzuuroplossing, zoals hieronder beschreven, en getitreerd met zoutzuur of zwavelzuur; bij een spectrofotometrische bepaling wordt opgevangen in een verdunde zwavelzuuroplossing of zoutzuuroplossing.

De Kjeldahl-bepaling is een operationeel gedefinieerde methode en bijgevolg kan voor de destructieprocedure geen alternatief uitgewerkt worden, indien men vergelijkbare resultaten wil bekomen. Echter voor de uiteindelijke bepaling van het ammoniumgehalte kunnen diverse analytische bepalingsmethoden worden toegepast. Bovendien kan men in functie van de toegepaste analysetechniek bekijken of een destillatie al dan niet noodzakelijk is. De volgende analysetechnieken zijn reeds opgenomen in het CMA:

- spectrofotometrische bepaling met een doorstroomanalysesysteem
- titrimetrisch bepaling
- manuele spectrofotometrische bepaling

Bijkomend kan de ‘discrete analyser’ analysemethode worden opgenomen als analytische bepalingsmethode voor ammonium.

Besluit Kjeldahl-N

De bepaling van Kjeldahl-N in waterbodem is een operationeel gedefinieerde methode. Voor het bekomen van vergelijkbare resultaten, dient eenzelfde destructiemethode toegepast te worden. Echter voor de analytische bepaling van het ammoniumgehalte kunnen alternatieve methoden worden toegepast (al dan niet na destillatie).

4 EVALUATIE ALTERNATIEVE METHODEN

De huidige CMA methoden werden afgeleid op basis van bestaande Europese en/of Internationale normmethoden, aangevuld met bijkomend validatieonderzoek binnen het VITO laboratorium. De onderbouwing van deze CMA methoden werd beschreven in paragraaf 3. In paragraaf 4 wordt een overzicht gegeven van bijkomend onderzoek naar alternatieve methoden.

4.1 Kleibepaling

4.1.1 Vergelijking van de detectiemethoden (VITO rapport 2004/MIM/R/114)

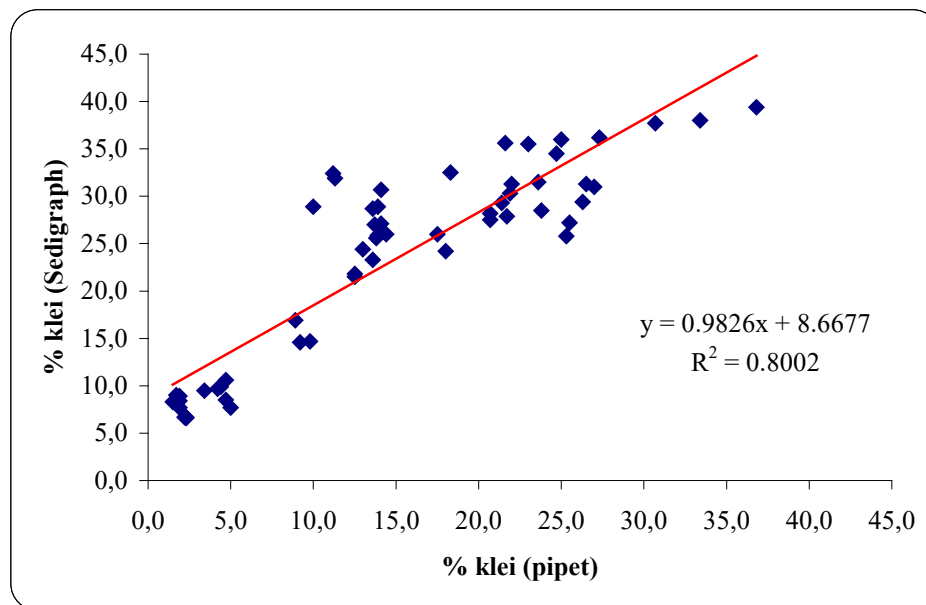
In de studie uitgevoerd in 2004¹⁴ werd enerzijds de verkorting van de voorbehandelingsmethode onderzocht, en anderzijds werden op basis van vergelijkende analyses verschillende *detectiemethoden* met elkaar vergeleken waarbij de pipetmethode als referentie werd genomen.

4.1.1.1 Vergelijking van pipetmethode versus fotosedimentatie (Sedigraph)

Bij de instrumentele fotosedimentatie valt een bundel licht door een bezinkende suspensie. Uit de verandering van lichtabsorptie wordt de korrelgrootteverdeling in de suspensie berekend.

In Nederland werd in 1992 een STOWA studie uitgevoerd met betrekking tot de bepaling van de lutumfracties in waterbodems met verschillende technieken.²⁴ In deze studie werd de handmatige pipetmethode getoetst aan instrumentele methoden i.e. de laserdiffractie en fotosedimentatiemethode (Sedigraph). Het inventariserende onderzoek naar de verschillende methoden voor de bepaling van lutum toont aan dat meetresultaten die zijn gebaseerd op verschillende meetprincipes onderling niet met elkaar kunnen vergeleken worden. De meetresultaten van de handmatige pipetmethode zijn derhalve niet vergelijkbaar met die van de instrumentele methoden. De instrumentele methoden kunnen ook onderling niet zonder meer met elkaar vergeleken worden. Meetresultaten zijn enkel vergelijkbaar als ze zijn verkregen met eenzelfde, gestandaardiseerde methode, waarvoor de pipetmethode volgens NEN 5753 wordt aanbevolen.

Dezelfde monsters welke werden geanalyseerd ter evaluatie van de “verkorte” ISO methode (zie § 3.4.3), werden eveneens in drievoud geanalyseerd met fotosedimentatie (na afzeven op 50 µm). In Figuur 8 zijn de resultaten weergegeven van de analyse met Sedigraph en pipet na voorbehandeling volgens “verkorte” ISO 11277. Uit deze grafiek kan men afleiden dat de kleifractie bepaald met Sedigraph systematisch hoger ligt dan deze bepaald met pipet.



Figuur 8: Correlatie tussen pipet en Sedigraph methode voor de bepaling van het kleigehalte (verkorte ISO11277)

4.1.1.2 Vergelijking van pipetmethode versus laserdiffractie

De laserdiffractie methode is gebaseerd op de verstrooiing van een door een suspensie vallende lichtbundel: grotere deeltjes verstrooien het licht op een andere wijze dan kleinere. Hieruit wordt de korrelgrootteverdeling in de monstersuspensie berekend.

Algemeen kan men stellen dat laserdiffractie analyse een "gemiddelde" diameter weergeeft terwijl de sedimentatiemethoden een maat zijn voor de breedte van de deeltjes. Hieruit volgt dat afwijkingen tussen laserdiffractie en sedimentatie afhankelijk zijn van de deeltjesvorm en omgekeerd dat op basis van deze afwijking een schatting van de bolvormigheid van de deeltjes kan worden gemaakt.^{25,26,27} Kleideeltjes met een "Stokes" diameter van rond de 2 µm kunnen een lengte (diameter) hebben van 10 µm en een dikte van 0,4 µm, dit komt overeen met een volume equivalente bol met een diameter van ongeveer 3.9 µm. In de literatuur wordt voor de vergelijking tussen de pipetmethode en de laserdiffractie twee verschillende methoden beschreven :

- vergelijkmethode 1: er wordt een correlatie gelegd op experimentele basis tussen de fractie < 2 µm, bekomen met de pipetmethode, en de fractie < 2 µm bekomen met de laserdiffractiemethode
- vergelijkmethode 2: er wordt een correlatie gelegd op experimentele basis tussen de fractie < 2 µm, bekomen met de pipetmethode, en een gelijkwaardige overeenkomstige fractie bekomen met de laserdiffractiemethode.

Om verwarring te vermijden, als gevolg van de vorm van de kleideeltjes in relatie tot de bepalingstechniek, wordt aangeraden niet de 2 µm fractie bij uitlezing van laserdiffractie analyse te hanteren zoals beschreven in vergelijkmethode 1. Ideaal zou voor elke groep van sedimenten de exacte correlatie dienen gelegd te worden tussen de fractie < 2 µm met de pipetmethode en de laserdiffractie analyse.

Op basis van het voorgaande kan gesteld worden dat laser deeltjesgrootte bepaling altijd zal verschillen van pipetanalyse wanneer de deeltjes vorm afwijkt van een bol en de

deeltjesdichtheid heterogeen is. Desalniettemin is de kennis van de eigenschappen van de bepalingstechniek en de fysische eigenschappen van de deeltjes zinvol voor de vergelijking en het gebruik van verschillende methoden.

Op basis van vergelijkmethode 2 werden in de literatuur onder andere volgende correlaties vastgelegd :

- $< 2 \mu\text{m}$ fractie pipetmethode komt overeen met $< 8 \mu\text{m}$ fractie laserdiffractie (analyse van 158 onderwaterbodems, Nederland)²⁵
- $< 2 \mu\text{m}$ fractie pipetmethode komt overeen met $< 6 \mu\text{m}$ fractie laserdiffractie (analyse van 104 bodems, Vlaanderen)²⁶

Hieruit blijkt dat meetresultaten die zijn verkregen met methoden, gebaseerd op verschillende diameters, niet met elkaar rechtstreeks kunnen worden vergeleken voor niet-bolvormige deeltjes (klei). Echter ongeacht de bepalingmethode is de voorbereiding van cruciaal belang om een adequate granulometriebepaling uit te voeren.

In het VITO laboratorium werden in voorgaande jaren verschillende onderzoeken uitgevoerd omtrent alternatieve methoden voor de bepaling van het kleigehalte:

- Christa Cornelis, *Vergelijking tussen twee methoden voor granulometriebepaling*, VITO, 1993, MIE/DI9331.²⁸
- Kurt Vanderheyden, *Vergelijking tussen twee methoden voor granulometrie bepaling van sedimenten*, Industriële hogeschool van het Gemeenschappelijk onderwijs Limburg, afstudeerwerk uitgevoerd op VITO, 1995²⁹

Deze onderzoeken bevestigen dat meetresultaten die zijn verkregen met methoden gebaseerd op verschillende diameters voor niet-bolvormige deeltjes (klei) niet met elkaar kunnen worden vergeleken.

Tot op heden werden nog geen experimentele gegevens verzameld van analyses uitgevoerd met de laserdiffractie en na toepassing van de monstervoorbehandelingsprocedure zoals beschreven in CMA/2/II/A.6 versie 2005.

Binnen het VITO laboratorium werden 10 bodemmonsters met verschillende bodemtexturen geselecteerd voor verdere analyse. Deze monsters werden gedroogd bij 40°C en afgezeefd over 2 mm. Volgende stappen werden vervolgens toegepast:

- verwijdering van de carbonaten (ultrasoon bij 70°C)
- verwijdering van organisch materiaal (ultrasoon bij 70°C)
- verwijdering van zouten door wassen (geleidbaarheid $< 0.4 \text{ mS/cm}$)

Aan de voorbehandelde monsters werd vervolgens dispergeermiddel toegevoegd (18 uur schudden op schudtafel). Deze suspensie werd aansluitend geanalyseerd met de laserdiffractie (Beckman, COULTER® LS Particle Size Analyzer) waarbij de deeltjes werden gemeten in het gebied van 0.04 tot 2000 μm en de berekeningen van de deeltjesgrootteverdeling werden uitgevoerd gebruikmakend van het Fraunhofer model.

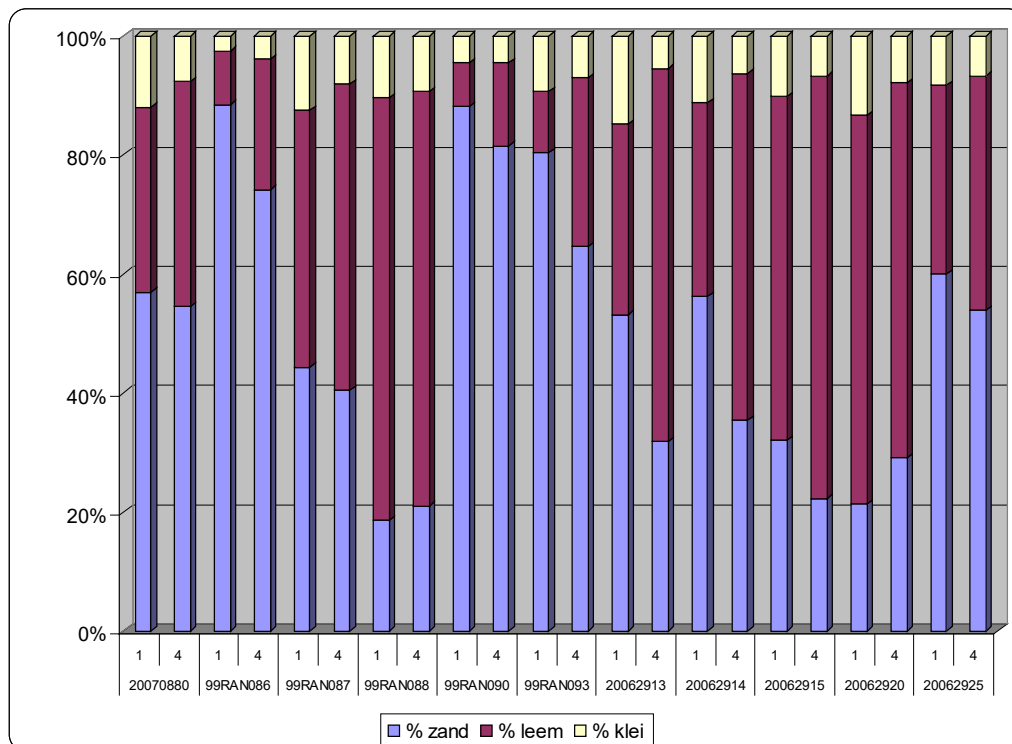
De resultaten bekomen met de laserdiffractie werden getoetst aan de resultaten bekomen met de referentiemethode (pipetmethode) en zijn weergegeven in Tabel 12 en Figuur 9. Er is geen eenduidige correlatie vast te leggen tussen beide methoden. Voor de meeste monsters ligt de kleifractie ($< 2 \mu\text{m}$) bij de laserdiffractiemethode lager dan bij de pipetmethode. Indien bij de laserdiffractie de kleifractie ($< 6 \mu\text{m}$) zou beschouwd worden (zie tekst hierboven), wordt een systematische overschatting van de resultaten bekomen in vergelijking met de pipetmethode.

Tabel 12: Vergelijkende resultaten tussen pipetmethode en laserdiffractie

	Methode	% zand	% leem	% klei
20070880	1	56,9	31,1	12,0
	4	54,5	37,9	7,59
99RAN086	1	88,5	9,04	2,47
	4	74,1	21,9	3,91
99RAN087	1	44,3	43,2	12,5
	4	40,4	51,5	8,08
99RAN088	1	18,5	71,1	10,4
	4	21,0	69,7	9,35
99RAN090	1	88,2	7,36	4,47
	4	81,5	13,9	4,54
99RAN093	1	80,4	10,3	9,36
	4	64,6	28,4	7,00
20062913	1	53,1	32,0	14,8
	4	31,8	62,8	5,42
20062914	1	56,1	32,6	11,2
	4	35,4	58,4	6,27
20062915	1	32,1	57,8	10,2
	4	22,3	71,0	6,69
20062920	1	21,3	65,4	13,3
	4	29,0	63,1	7,9
20062925	1	60,0	31,8	8,23
	4	53,9	39,4	6,70

Methode 1: CMA/2/II/A.6 versie 07.2005

Methode 4: Laserdiffractie



Figuur 9: Vergelijkende resultaten tussen de pipetmethode (methode 1) en de laserdiffractie (methode 4)

4.1.1.3 *Besluit alternatieve detectiemethoden*

Op basis van literatuur en onderzoek kan gesteld worden dat laserdiffractie deeltjesgrootte bepaling altijd zal verschillen van pipetanalyse wanneer de deeltjesvorm afwijkt van een bol en de deeltjesdichtheid heterogeen is. Desalniettemin is de kennis van de eigenschappen van de bepalingstechniek en de fysische eigenschappen van de deeltjes zinvol voor de vergelijking en het gebruik van verschillende methoden. Eenzelfde opmerking kan geformuleerd worden voor de kleibepaling met de fotosedimentatietechniek (Sedigraph). Zowel eigen onderzoek als onderzoek uitgevoerd door STOWA duiden op een afwijkende kleifractie gevonden met Sedigraph en laserdiffractie in vergelijking met de data van de pipetmethode.

4.1.2 **Onderzoek naar verbetering/versnelling van de dispersie (onderzoek 2008)**

Een tijdrovende stap in de huidige CMA methode voor de kleibepaling (CMA/2/II/A.6) betreft de dispersiestap. Na toevoegen van disperseermiddel (natriumhexametafosfaat gebufferd met natriumcarbonaat) moet de suspensie 18 uur geschud worden. Na het schudden is het monster volledig gedispergeerd en kunnen de zand-, leem- en kleifracties bepaald worden. De huidige CMA procedure van de dispersiestap is conform de procedure beschreven in ISO 11277.

Literatuuronderzoek toont aan dat alternatieve dispersiemethoden kunnen toegepast worden. In de Nederlandse normmethode NEN 5753:2006³⁰ is naast een dispersiestap door bezinking (12 uur) – vergelijkbaar met ISO 11277 - ook een dispersiestap met opkoken (5 minuten) beschreven. Deze laatste procedure resulteert in een beduidend snellere uitvoering van de proef. Bij beide procedures wordt een disperseermiddel (natriumpyrofosfaat) toegevoegd. De gelijkwaardigheid van beide procedures werd aangetoond door vergelijkende analyses van verschillende types monsters.³¹ Bij vergelijking van de NEN methode met de huidige CMA methode, alsook met de ISO 11277 methode zijn er een aantal verschillen vast te stellen, zowel wat betreft de volgorde van uitvoering van de verschillende stappen, alsook de uitvoering op zich. In Tabel 13 is een overzicht gegeven van de verschillende uitvoeringsstappen.

In de huidige CMA procedure dient geen voorbehandeling te worden toegepast voor het verwijderen van ijzeroxiden. In ISO 11277 en NEN 5753 worden deze optioneel verwijderd. In NEN 5753 wordt beschreven dat ijzerrijke monsters monsters zijn waarin na correctie voor carbonaten, vocht en organisch stof meer dan 100 g Fe₂O₃/kg (of ± 70 g Fe/kg) aanwezig is. In de studie betreffende de herziening van de achtergrondwaarden voor de zware metalen in bodems in Vlaanderen¹ werden 45 bodemmonsters, representatief voor de Vlaamse bodems, gekarakteriseerd per bodemlaag. In de bodemlaag 0 – 20 cm bedroeg het maximale Fe gehalte (na HF ontsluiting) 56 g Fe/kg en in de bodemlaag 50 – 100 cm respectievelijk 73 g Fe/kg. Voor de Vlaamse bodemmonsters (bodemlaag 0 – 100 cm) is daarom geen bijkomende monstervoorbehandeling voorzien in het CMA.

In de literatuur worden verschillende procedures aangekaart betreffende de dispersiestap. Gee and Bauder³² beschreven dat een efficiënte dispersie van bodems wordt bekomen door een combinatie van verschillende methoden toe te passen. De dispersiemethoden kunnen worden ingedeeld in een chemische of een fysische benadering. Bodems worden chemisch gedispergeerd na oxidatie van het organische materiaal en verwijdering van de carbonaten

en ijzeroxiden. Als dispergeermiddel wordt hoofdzakelijk natriumhexametafosfaat gebruikt – van toepassing in CMA/2/II/A.6 en ISO 11277. De chemische dispersiemethode wordt meestal gecombineerd met een fysische methode. Deze laatste kan uit een mechanische schudstap – van toepassing in CMA - bestaan ofwel uit een elektronische dispersie gebruikmakend van ultrasone trillingen. Verschillende onderzoekers bevestigden dat een effectieve dispersie met ultrasone trillingen kan bekomen worden, waarbij de voorkeur wordt gegeven om het organisch materiaal en de carbonaten voorafgaandelijk te verwijderen en dispergeermiddel toe te voegen.

Hereter *et al.*³³ paste de pipetmethode toe voor het uitvoeren van granulometrische analyses op 8 bodemonsters waarbij de ultrasone dispersie werd getoetst aan de mechanische dispersiemethode. De mechanische dispersiemethode bestond uit het overnacht schudden van het monster in een waterige oplossing met een dispersiemiddel. Bij de ultrasone dispersie werd eveneens dispergeermiddel toegevoegd, waarbij een ultrasone behandeling van 10 minuten volstond om een volledige dispersie te bekomen. Vergelijkende analyses toonden aan dat – indien organisch materiaal werd verwijderd - geen significante verschillen in de resultaten werden waargenomen tussen beide methoden, echter de uitvoeringstijd van de ultrasone dispersie is beduidend korter. De effectiviteit van de ultrasone dispersie werd eveneens bevestigd door Mayer *et al.*³⁴

Tabel 13: Beschrijving kleibepaling met pipetmethode volgens CMA/2/II/A.6, ISO 11277 en NEN 5753

CMA/2/II/A.6 (versie 07.2005)		ISO 11277:1998		NEN 5753:2006	
voorbehandeling	40 °C ; <2mm	voorbehandeling	<2mm (ISO 11464)	voorbehandeling	< 2mm (NEN 5751)
hoeveelheid monster	10g kleiige bodems 20g zandige bodems	hoeveelheid monster	10g kleiige bodems 30g zandige bodems	hoeveelheid monster	5g kleiige bodems 40g zandige bodems
carbonaten	HCl 1M 70°C 2h ultrasoon	organisch materiaal	30ml H2O2 30% overnacht verwarmen centrifugeren	organisch materiaal	<u>Methode A:</u> 100 ml H2O2 30% verwarmd, kamertemperatuur of gekoeld overnacht staan <u>Methode B:</u> 100 ml H2O2 30% 3h ev verwarmen
organisch materiaal	75 ml H2O2 30% 70°C 3h ultrasoon	zouten en gipsen (verplicht)	ultrapuur water 1h schudden centrifugeren geleidbaarheid supernatant <0,4 dS/m	carbonaten	HCl 1M ev CaCl2 1M 15 min koken af en toe roeren 12 h staan of centrifugeren
zouten en gipsen	150 à 200 ml ultrapuur water 30min schudden centrifugeer geleidbaarheid supernatant <0,4mS/cm	ijzeroxide (optioneel)	40 g/l natriumdithioniet in 0,3 mol/l natriumacetaat gebufferd tot pH 3,8 met azijnzuur overnacht schudden	zouten en gipsen	ultra puur water 12 h staan of centrifugeren geleidbaarheid supernatant < 400 mS/m
ijzeroxide	/	carbonaten (optioneel)	HCl 1M ev CaCl2 1M 15 min 80°C af en toe roeren overnacht staan of centrifugeren geleidbaarheid supernatant < 0,4 dS/m	ijzeroxide (optioneel)	+200 ml natriumcitraatoplossing +50 ml natriumwaterstofcarbonaatoplossing +10 g natriumdithioniet 4h schudden 12h bezinken
dispersie	25 ml dispersiemiddel (gebufferd natriumhexametafosfaat) 150 ml ultrapuur water 18h schudden	dispersie	25 ml dispersiemiddel (gebufferd natriumhexametafosfaat) 150 ml ultrapuur water 18h schudden	zand	natte zeving 38µm
zand	natte zeving 50µm	zand	natte zeving 63µm	dispersie	<u>Methode A:</u> dispersiemiddel (natriumpyrofosfaat oplossing) 12h laten staan <u>Methode B:</u> dispersiemiddel (natriumpyrofosfaat oplossing) opkoken 5 minuten
leem en klei	sedimentatie	leem en klei	sedimentatie	leem en klei	sedimentatie
berekening	minerale fractie	berekening	minerale fractie	berekening	strooofdroke grond (optioneel: minerale fractie)

In het VITO laboratorium werden vergelijkende analyses op 21 bodemonsters uitgevoerd waarbij verschillende dispersiemethoden werden geëvalueerd. Bij deze vergelijkende analyses werden alle monsters op dezelfde wijze voorbehandeld conform CMA/2/II/A.6 i.e. verwijdering van carbonaten met HCl (ultrasoon 70°C), oxidatie van organisch materiaal met H₂O₂ (ultrasoon 70°C), verwijderen van zouten en gipsen door wassen met ultrapuur water en centrifugatie. Enkel een verschillende dispersiestap werd uitgevoerd. Volgende dispersiemethoden werden geëvalueerd:

- dispersie gebaseerd op CMA/2/II/A.6 (ISO 11277) waarbij na toevoegen van dispersiemiddel de oplossing 18 uur werd geschud op een schudtoestel (*Methode 1*);
- dispersie gebaseerd op NEN 5753 waarbij na toevoegen van dispersiemiddel – zelfde concentratie als CMA/2/II/A.6 – de suspensie gedurende 5 minuten werd opgekookt (*Methode 2*);
- ultrasone dispersie waarbij na toevoegen van dispersiemiddel – zelfde concentratie als CMA/2/II/A.6 – de suspensie 10 minuten ultrasoon wordt behandeld (*Methode 3*).

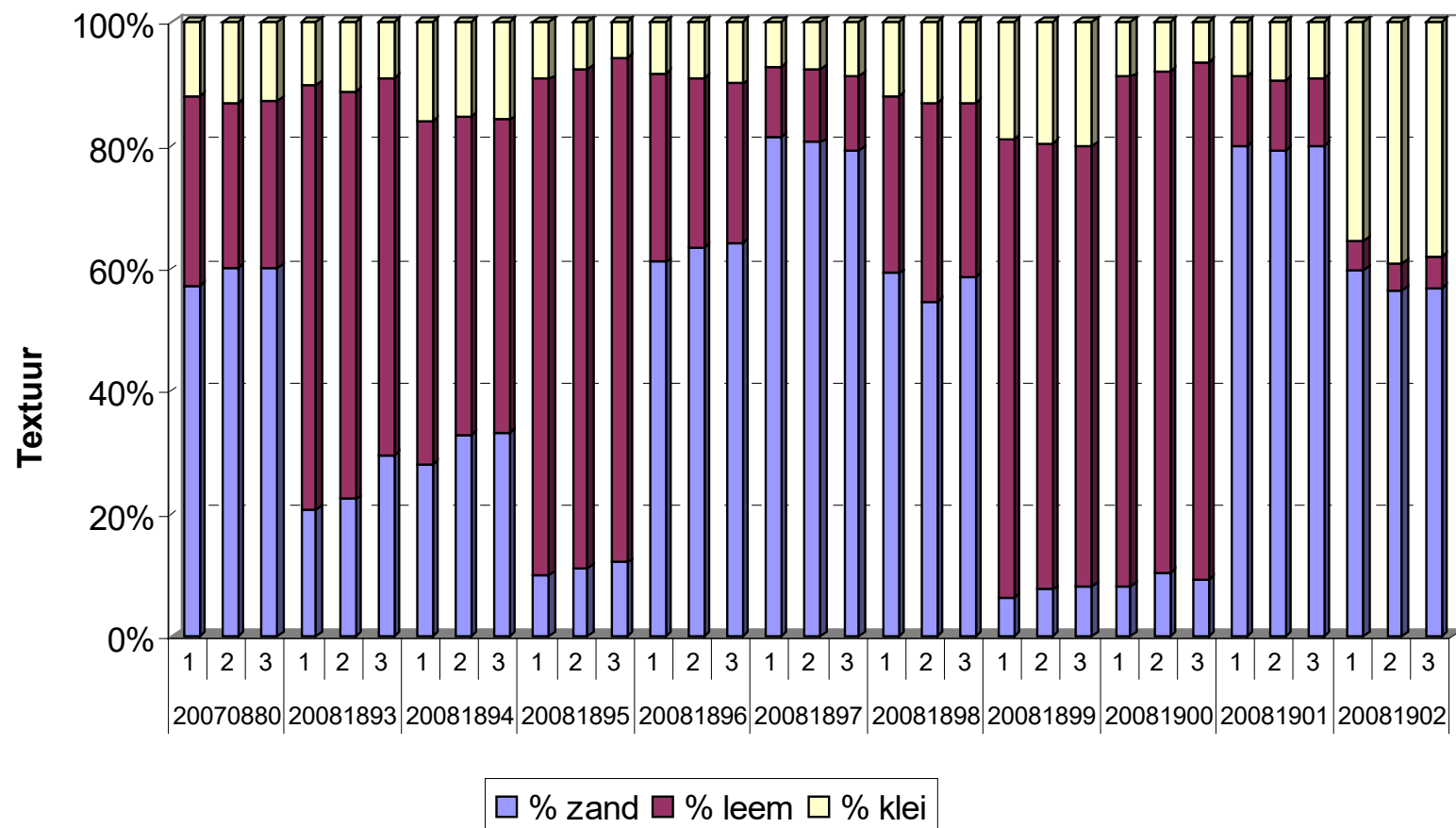
In Tabel 14 zijn de individuele vergelijkende analyseresultaten van de 3 dispersiemethoden weergegeven. Van de 21 geanalyseerde bodemonsters werden 11 monsters (minimaal) in duplo geanalyseerd met de verschillende methoden. De resultaten van de textuurbepaling (3 methoden per monster) zijn weergegeven in Figuur 10 en Figuur 11.

De eerste resultaten van deze vergelijkende analyses geven sterke aanwijzingen dat de dispersie zowel door opkoken als met ultrasone behandeling resulteert in vergelijkbare resultaten met de referentiemethode. Door de eenvoudigheid en de snelheid (10 minuten) van de ultrasone dispersiemethode geniet deze de voorkeur.

Tabel 14: Vergelijkende analyseresultaten van 3 dispersiemethoden voor de kleibepaling

	CMA methode			NEN 5753			Literatuur		
	dispersie 18 uur, kamertemperatuur			dispersie 5 min. koken			dispersie 10 min. ultrasoon, 70°C		
	Resultaten			Resultaten			Resultaten		
	% zand	%leem	%klei	% zand	%leem	%klei	% zand	%leem	%klei
20070880	55,0	33,1	11,9	58,3	29,9	11,8	58,4	30,3	11,3
	55,2	32,6	12,2	64,3	21,5	14,2	65,0	20,5	14,5
	60,6	27,6	11,8	57,0	29,7	13,3	56,7	30,6	12,7
gemidd.	57,0	31,1	12,0	59,9	27,0	13,1	60,1	27,1	12,8
20081893	21,1	69,2	9,70	21,3	71,2	7,59	26,6	65,9	7,52
	20,1	68,9	11,0	23,1	61,7	15,3	31,9	57,6	10,5
gemidd.	20,6	69,1	10,4	22,2	66,4	11,4	29,2	61,8	8,99
20081894	28,1	55,9	15,9	31,5	53,5	15,0	28,7	56,0	15,4
	27,9	56,0	16,1	33,6	50,7	15,8	37,7	45,8	16,5
gemidd.	28,0	56,0	16,0	32,6	52,1	15,4	33,2	50,9	15,9
20081895	10,7	79,1	10,2	9,83	84,5	5,67	9,95	85,0	5,07
	8,92	82,7	8,37	12,1	78,5	9,44	13,8	79,4	6,78
gemidd.	9,82	80,9	9,29	11,0	81,5	7,56	11,9	82,2	5,93
20081896	59,3	32,5	8,18	61,6	30,1	8,36	61,2	29,4	9,44
	62,3	29,3	8,39	64,8	25,3	9,84	66,6	22,7	10,7
gemidd.	60,8	30,9	8,28	63,2	27,7	9,10	63,9	26,1	10,1
20081897	81,8	10,9	7,35	80,6	12,3	7,05	79,9	12,2	7,92
	80,9	11,8	7,34	80,2	11,6	8,30	78,6	12,0	9,40
gemidd.	81,3	11,3	7,34	80,4	11,9	7,67	79,2	12,1	8,66
20081898	59,7	28,5	11,9	54,6	32,7	12,8	54,8	32,4	12,9
	58,3	29,7	12,0	54,3	32,1	13,6	62,2	24,1	13,7
gemidd.	59,0	29,1	12,0	54,5	32,4	13,2	58,5	28,2	13,3
20081899	6,35	74,3	19,3	5,73	75,2	19,1	5,84	74,5	19,6
	5,91	75,2	18,9	9,15	70,4	20,5	9,99	69,2	20,8
gemidd.	6,13	74,72	19,1	7,44	72,8	19,8	7,92	71,9	20,2
20081900	7,83	83,6	8,62	11,4	81,9	6,71	9,17	84,3	6,56
	8,42	82,2	9,34	9,34	81,3	9,34	9,05	84,6	6,35
gemidd.	8,12	82,9	8,98	10,4	81,6	8,03	9,11	84,4	6,46
20081901	79,9	11,4	8,75	78,0	13,1	8,98	79,5	11,7	8,81
	79,9	11,4	8,73	80,2	10,0	9,74	80,2	10,3	9,45
gemidd.	79,9	11,4	8,74	79,1	11,6	9,36	79,9	11,0	9,13
20081902	57,9	3,76	38,3	54,7	4,32	41,0	55,4	5,57	39,1
	61,5	5,28	33,2	57,7	4,59	37,7	58,0	4,60	37,4
gemidd.	59,7	4,52	35,8	56,2	4,45	39,3	56,7	5,08	38,2
99RAN086	88,5	9,04	2,47	88,9	8,86	2,21	89,3	8,20	2,53
99RAN087	44,3	43,2	12,5	45,1	42,0	12,9	44,3	42,3	13,4
99RAN088	18,5	71,1	10,4	18,4	70,6	11,0	18,8	70,3	10,9
99RAN090	88,2	7,36	4,47	89,3	6,45	4,21	89,7	6,47	3,81
99RAN093	80,4	10,3	9,36	78,3	11,2	10,5	80,4	11,5	8,11
20062913	53,1	32,0	14,8	51,2	29,6	19,2	50,5	30,3	19,3
20062914	56,1	32,6	11,2	54,2	33,2	12,6	56,9	31,3	11,7
20062915	32,1	57,8	10,2	ontploffing tijdens koken (2x)			30,3	52,8	17,0
20062920	21,3	65,4	13,3	ontploffing tijdens koken (2x)			18,1	63,8	18,1

	CMA methode			NEN 5753			Literatuur		
	dispersie 18 uur, kamertemperatuur			dispersie 5 min. koken			dispersie 10 min. ultrasoon, 70°C		
	Resultaten			Resultaten			Resultaten		
	% zand	%leem	%klei	% zand	%leem	%klei	% zand	%leem	%klei
20062925	60,0	31,8	8,23	61,6	29,3	9,05	66,3	23,2	10,5

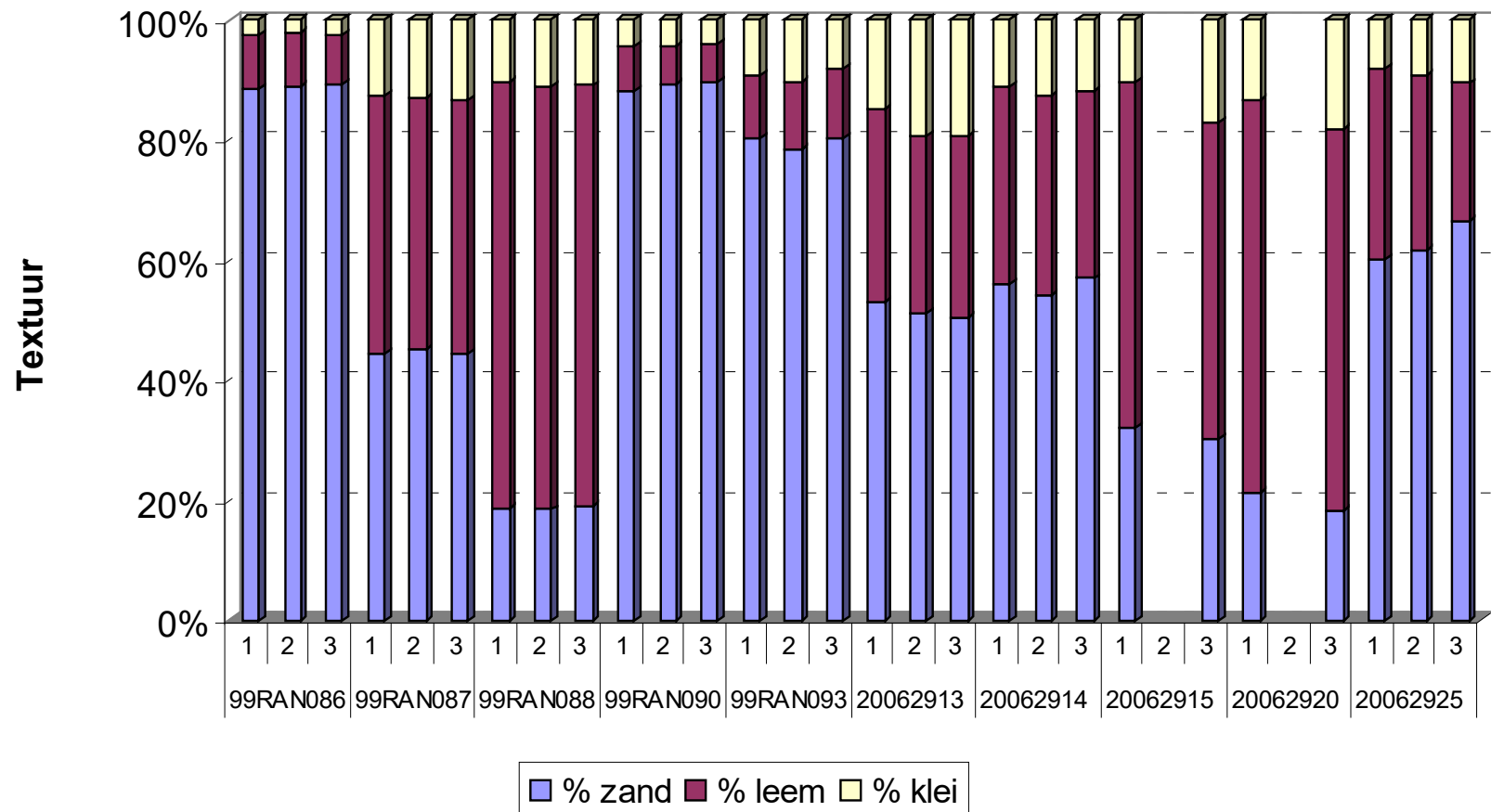


Methode 1: Dispersie 18 uur schudtafel (Referentiemethode)

Methode 2: Dispersie 5 minuten opkoken (NEN 5753)

Methode 3: Dispersie 10 minuten ultrasoon, 70°C (literatuur)

Figuur 10: Textuurbepaling van bodemonsters met verschillende dispersiemethoden – 1



Methode 1: Dispersie 18 uur schudtafel (Referentiemethode)
 Methode 2: Dispersie 5 minuten opkoken (NEN 5753)
 Methode 3: Dispersie 10 minuten ultrasoon, 70°C (literatuur)

Figuur 11: Textuurbepaling van bodemonsters met verschillende dispersiemethoden – 2

Beoordeling van de juistheid van het analyseresultaat

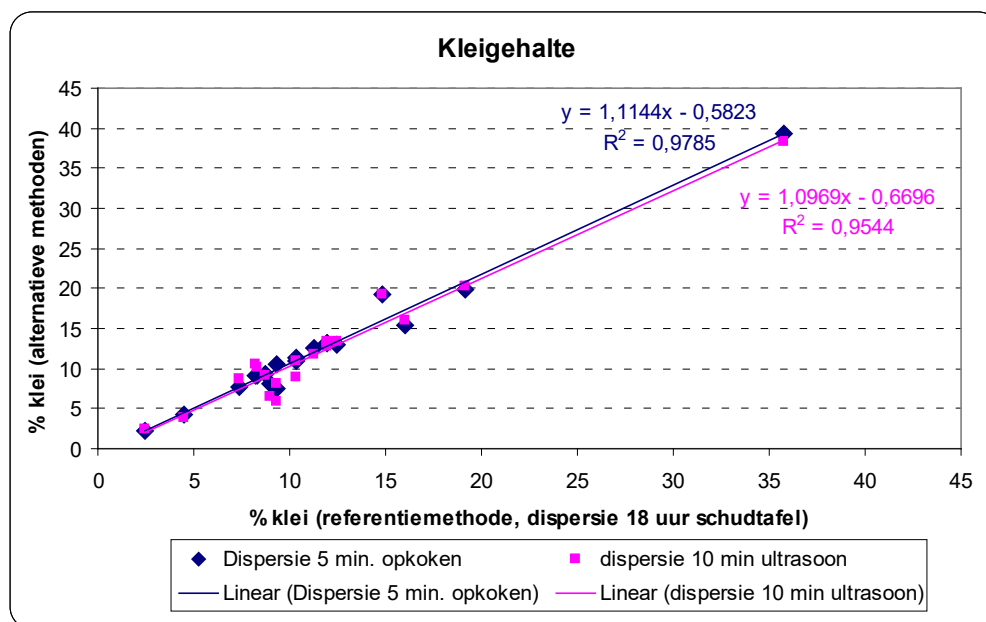
Voor de kleibepaling zijn geen gecertificeerde bodemonsters ter beschikking voor de bepaling van de juistheid van het analyseresultaat. Bijgevolg werden in deze studie de resultaten bekomen met de huidige CMA methode (CMA/2/II/A.6 versie 07.2005) weerhouden als referentiewaarden. De resultaten bekomen met de alternatieve methoden (dispersie 10 minuten ultrasoon of 5 minuten opkoken) werden vervolgens aan de referentiemethode getoetst. Een gepaarde t-test (2-zijdig, 95% betrouwbaarheidsinterval) werd uitgevoerd op de beschikbare dataset (n=19). Om een vergelijkbare dataset te hebben voor evaluatie van de alternatieve methoden, werden de resultaten van monster 20062915 en 20062920 buiten beschouwing gelaten.

Deze test (Tabel 15) toont aan dat een ultrasoon dispersie resulteert in niet significant verschillende resultaten met de referentiemethode, terwijl een dispersie met 5 minuten opkoken wel resulteert in statistisch significant verschillende resultaten (Echter de dataset is te beperkt gezien het verwijderen van bv. de hoogste kleiwaarde (resultaat monster 20081902) resulteert in een niet significant verschillend resultaat met de referentiemethode).

Tabel 15: Gepaarde t-test tussen de referentiemethode en de alternatieve methoden

Methode	Referentie	Gepaarde t-test tov ref.methode (2-zijdig, 95% B.I.)
Dispersie 5 min opkoken	NEN 5753	Significant (n=19)
Dispersie 10 min ultrasoon, 70°C	Literatuur	Niet significant (n=19)

In Figuur 12 zijn de vergelijkende analyseresultaten van het kleigehalte grafisch weergegeven waarbij in de x-as de resultaten van de referentiemethode zijn weergegeven en in de y-as deze van de alternatieve methoden.



Figuur 12: Vergelijkende resultaten van alternatieve dispersiemethoden t.o.v. referentiemethode

De bepaling van het kleigehalte op de bodemonsters 20062915 en 20062920 resulteert tussen de verschillende dispersiemethoden in grotere verschillen. Bij het toepassen van de dispersie met opkoken trad voor beide monsters tot 2 maal toe een hevige reactie op en brak de reactiebeker. Bij toepassing van de ultrasone dispersie wordt een vergelijkbare zandfractie bekomen met deze van de referentiemethode, maar worden grotere verschillen bekomen tussen beide methoden in de leem- en kleifractie. Voor beide monsters werd tijdens de voorbehandelingsstap de carbonaatfractie verwijderd door toevoeging van HCl. Koolstofanalyses toonden aan dat beide monsters een laag gehalte aan TIC bevatten, resp. 0.44 % ds en 0.23 % ds. Het TOC gehalte bedroeg resp. 0.83 % ds en 1.01 % ds. Op basis van de beschikbare gegevens kan geen reden gegeven worden voor deze afwijkende resultaten.

Beoordeling van de variatiecoëfficiënt

Voor de verschillende dispersiemethoden werd de reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt (CV_R) berekend uit de duplo analyses. De duplo analyses van volgende bodemonsters werden hiervoor in rekening gebracht: 20070880, 20081894 t.e.m. 20081902. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Tabel 16.

Tabel 16: CV_R uit duplo analyses voor de 3 dispersiemethoden

Methode	Referentie	CV_R (%)
Dispersie 18 uur schudtafel	CMA methode	5.9 %
Dispersie 5 min opkoken	NEN 5753	15 %
Dispersie 10 min ultrasoon, 70°C	Literatuur	9.0 %

Uit deze resultaten komt naar voren dat de spreiding op de duplo analyses tussen de verschillende dispersiemethoden uiteenlopend zijn. Deze gegevens dienen met enige omzichtigheid behandeld te worden omwille van volgende redenen:

- alle duplo analyses uitgevoerd volgens de CMA methode werden uitgevoerd door 1 analist met een ruime ervaring in de kleibepaling;
- de duplo analyses van de alternatieve methoden werden uitgevoerd door 2 verschillende analisten waarvan 1 met een beperkte ervaring in de kleibepaling;
- de kleibepaling conform de CMA methode is reeds verschillende jaren operationeel in het laboratorium en wordt routinematig toegepast wat resulteert in lagere meetspreidingen; de alternatieve methoden, en voornamelijk het opkoken, worden niet routinematig uitgevoerd wat een grotere meetspreiding kan introduceren.

Besluit juistheid en variatiecoëfficiënt

De eerste resultaten van deze vergelijkende analyses geven sterke aanwijzingen dat de dispersie zowel door opkoken als met ultrasone behandeling resulteert in vergelijkbare resultaten met de referentiemethode. Het niet routinematig uitvoeren van de alternatieve methoden is een mogelijke verklaring voor de hogere meetspreiding.

Door de eenvoud en de snelheid van uitvoeren (10 min.) geniet de ultrasone dispersiemethode de voorkeur.

4.1.3 Tijdsbesteding

De parameter kleibepaling is een arbeidsintensieve en tijdrovende proef. In het verleden werden reeds inspanningen geleverd om een adequate voorbehandeling te ontwikkelen die kan uitgevoerd worden binnen de termijn van één werkdag. Tijdens deze voorbehandelingsstappen worden sequentieel de carbonaten, het organisch materiaal en de zouten en gipsen verwijderd. Ultrasonische behandelingen (bij 70°C) bij het verwijderen van de carbonaten en het organisch materiaal, en het toepassen van centrifugatie bij de wasstap, maken het mogelijk om die verkorting uit te voeren.

Tot op heden was de dispersiestap nog zeer tijdrovend (18 uur). Het toepassen van een ultrasonische dispersie bij 70°C gedurende 10 minuten of opkoken bij 5 minuten zou een significante tijds winst opleveren. In Tabel 17 is een indicatie gegeven van de tijdsduur voor de verschillende stappen in de kleibepaling (uitgaande van een continue werkschema) en de tijds winst die geboekt wordt over de jaren heen door optimalisatie van de kleibepalingmethode.

Tabel 17: Tijdsduur van de verschillende stappen bij de kleibepaling

	AAC/2/II/A.6 versie 1996	CMA/2/II/A.6 versie 7.2005	CMA/2/II/A.6 optimalisatie 2008
Drogen bij 40 °C	12h	12 h	12 h
Voorbehandeling (=mortier+zeven+verwijderen carbonaten en organische stof in verwarmd bad)	5 dagen	geen carbonaten aanwezig 3.5 h carbonaten aanwezig 5.5 h	geen carbonaten aanwezig 3.5 h carbonaten aanwezig 5.5 h
Centrifugeren + wassen	0,5 h	1.5 h	1.5 h
Dispergeermiddel toevoegen en schudden	18 h	18 h	10 min
Zeven over 50 µm + thermostatiseren	8 h	15' tot 8 h	15' tot 8 h
1 ^{ste} + 2 ^{de} staalname	6 h 20' op 10 cm diepte of 3 h 10' op 5 cm diepte	6 h 20' op 10 cm diepte of 3 h 10' op 5 cm diepte	6 h 20' op 10 cm diepte of 3 h 10' op 5 cm diepte
Drogen bij 105 °C	8 h	8 h	8 h
Totaal	± 157-160 h (± 6,5 dag)	min ± 46 h max ± 60 h (± 2,5 dag)	min ± 28 h max ± 42 h (± 1,5 dag)

4.1.4 Besluit kleibepaling

Voor het uitvoeren van de kleibepaling werden in het verleden reeds inspanningen verricht om een adequate voorbehandeling te ontwikkelen die kan uitgevoerd worden binnen de termijn van één werkdag. Tijdens deze voorbehandelingsstappen worden sequentieel de carbonaten, het organisch materiaal en de zouten en gipsen verwijderd. Ultrasonische behandelingen (bij 70°C) bij het verwijderen van de carbonaten en het organisch materiaal, en het toepassen van centrifugatie bij de wasstap, maken het mogelijk om die verkorting uit te voeren.

De vergelijkende analyseresultaten waarbij de duur van de dispersiestap drastisch werd ingekort door gebruik te maken van ultrasonische trillingen (van 18 uur naar 10 minuten) of opkoken gedurende 5 minuten zijn positief. De eerste resultaten van de vergelijkende analyses (n=19) geven sterke aanwijzingen dat niet significant verschillende resultaten worden bekomen.

Door de eenvoud en de snelheid van uitvoeren (10 min.) geniet de ultrasonische dispersiemethode de voorkeur.

4.2 Bepaling van metalen met EDXRF

De EDXRF analysetechniek is een techniek die toelaat om op een snelle, niet-destructieve manier analyses uit te voeren resulterend in een totaalgehalte bepaling van de verschillende elementen in het monster. Bovendien wordt een totaalkarakterisatie (alle elementen) uitgevoerd zodat interferenten en andere contaminanten (verdachte stoffen) snel worden gedetecteerd. Het nadeel van deze methode is de lagere gevoeligheid voor de elementen Hg en Cd in het kader van bodemsanering. De EDXRF techniek kan beschouwd worden als complementair aan de ICP-techniek. In voorgaande jaren werd reeds de inzetbaarheid van de EDXRF techniek voor het uitvoeren van bodemanalysen onderzocht.^{19,20}

De voor- en nadelen van de verschillende analysetechnieken i.e. EDXRF en ICP-AES of AFS zijn samengevat in Tabel 18.

Tabel 18: Voor- en nadelen van de verschillende analysetechnieken

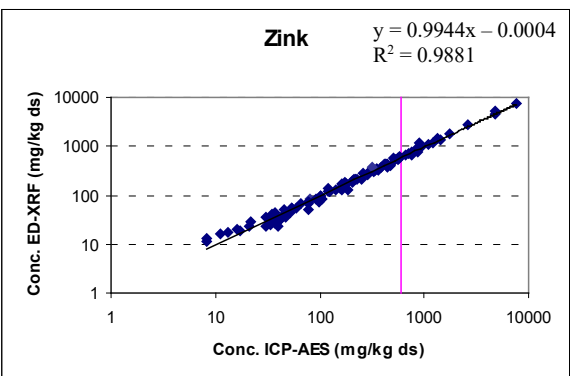
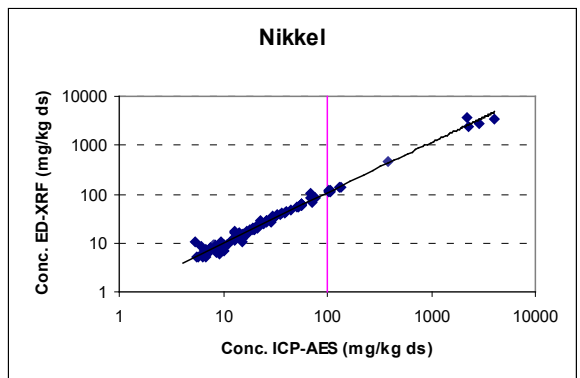
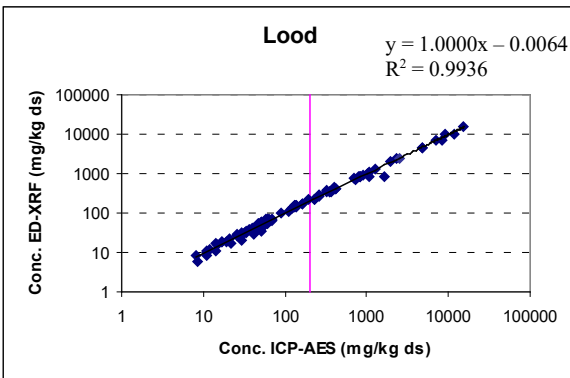
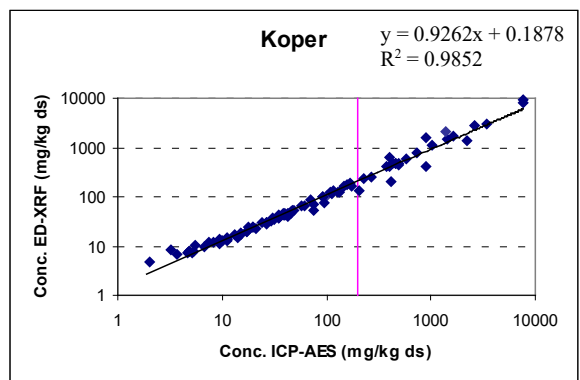
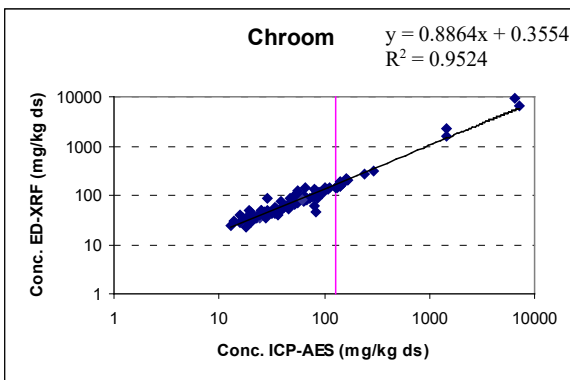
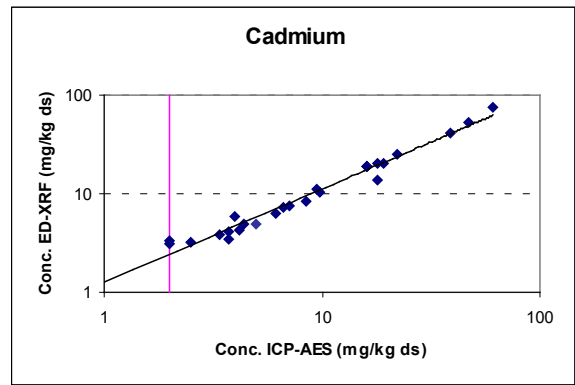
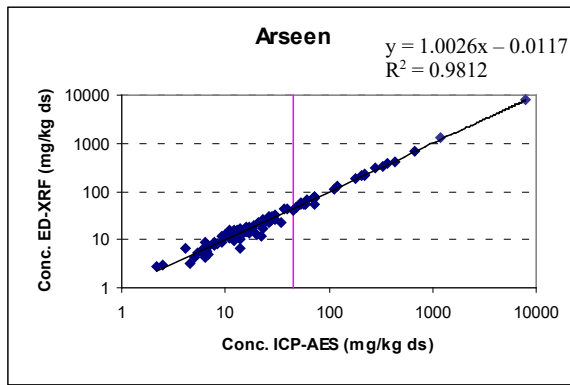
	(voordeel: + en nadeel: -)	
	ICP-AES of AFS	EDXRF
Voorbehandeling	idem (Drogen en fijnmalen)	idem (Drogen en fijnmalen)
Destructie	- (Ja)	+ (Neen, => geen verliezen)
Destructieduur (ICP) of duur tablet persen (XRF)	- 2 uur	+ 10 minuten
Aantal elementen	- Aantal elementen te selecteren	+ Totaalkarakterisatie: Interferenten en andere contaminanten detecteerbaar
Analyseduur, snelheid	-	+
1. Aanmaak standaarden en opstellen ijklijn	50 min (meta 7)+50 min (Hg)	Geen
2. Controlemetingen	10 min (meta 7)+10 min (Hg)	30 minuten (incl. Hg)
3. Meting monster	5 min (meta 7) + 5 min (Hg)	30 minuten (incl. Hg)
Hermetingen	- (beperkt aantal)	+ (onbeperkt)
Meetgebied	- Beperkt (aanmaak van verdunningen, dus meerdere analyses per monster)	+ Breed (geen verdunningen nodig, 1 analyse per monster)
Stabiliteit kalibratielijnen	- (dagelijks aanmaken)	+ (wekelijks energiekalibratie)
Verbruik reagentia	-	+
Kostprijs meettoestel	+	-
Kostprijs analyse	-	+ (± factor 2-3 lager)
Juistheid (genormeerde metalen)	idem	idem

		ICP-AES of AFS	EDXRF
Aantoonbaarheidsgrenzen			
	Cd, Hg, Ni	+	-
	As, Cu, Cr, Pb, Zn	voldoet	voldoet
Meetonzekerheid BSN type I,II			
	Cd, Hg	+	-
	As, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn	idem	idem

Voor het uitvoeren van de aanvullende validatiestudie werden van ± 100 bodemmonsters vergelijkende analyses uitgevoerd met ICP-AES en EDXRF.

Alle bodemmonsters werden gedroogd bij 105°C overnacht en fijngemalen met de schijvenmaalmolen gedurende 2 minuten. Van de gehomogeniseerde fijngemalen monsters werd een eerste deelmonster genomen voor het uitvoeren van een zuurdestructie volgens CMA/2/II/A.3, gevolgd door een ICP-AES analyse. Van een tweede deelmonster werd een tablet aangemaakt. Dit tablet werd vervolgens geanalyseerd met EDXRF.

De metaalconcentraties voor de elementen As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn, bepaald met EDXRF, werden vergeleken met de overeenkomstige ICP-AES meetwaarden. Voor de evaluatie van de data werden volgende lineaire regressieparameters geëvalueerd: helling van de regressie, y-intercept en de regressiecoëfficiënt R^2 . Een helling van 1 en een y-intercept van 0 duiden aan dat de resultaten van de XRF analyses perfect in overeenstemming zijn met deze van de ICP referentiewaarden. Afwijkingen van deze waarden indiceren dat de XRF resultaten minder accuraat zijn. De regressiecoëfficiënt R^2 is een maat voor de fractie van de totale variantie welke kan toegeschreven worden aan de regressielijn. Een R^2 gelijk aan 1 indiceert dat de lineaire regressie alle variantie verklaart tussen de XRF analyses en de ICP referentie data. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Figuur 13. Voor het element Hg zijn er te weinig analyseresultaten boven de bepalingsgrens ter beschikking om een evaluatie uit te voeren. Gezien de mindere gevoeligheid van de EDXRF spectrometer voor het element Hg omwille van spectrale interferentie van de elementen Pb en As, wordt EDXRF niet aanbevolen als analysetechniek voor de bepaling van Hg in bodemmonsters. Echter voor de bepaling van het element Hg is een andere rechtstreekse methode voorhanden (zie § 4.3)

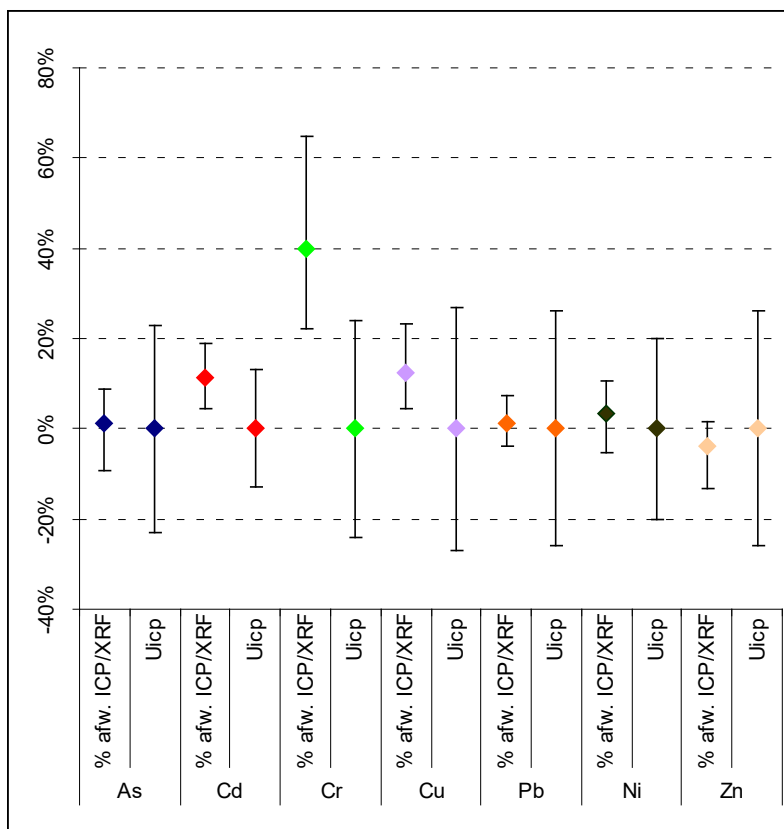


Verticale lijn in de figuren duidt de referentiebodemsaneringsnormwaarde (dd. 2003) aan van het betreffende element

Figuur 13: Vergelijkende analyseresultaten ICP-AES/EDXRF

In Figuur 14 wordt de meetonzekerheid van de ICP-AES analyse weergegeven in relatie met het % verschil tussen de ICP-AES en de EDXRF resultaten. Per parameter wordt de meetonzekerheid van de ICP-AES analyse rond de bodemsaneringsnorm (dd. 2003) weergegeven. Daarnaast werd per parameter van de geanalyseerde monsters de mediaanwaarde berekend van het % verschil tussen de ICP-AES en EDXRF resultaten. Aanvullend werd hiervan het eerste en derde kwartiel weergegeven. Het kwartiel is een maat voor de spreiding of de variabiliteit van de verdeling. Het eerste kwartiel Q1 komt overeen met het 25^{ste} percentiel en is de waarde waarbij kan gesteld worden dat 25% van de verdeling lager is of gelijk is aan deze waarde. Het tweede kwartiel of het 50^{ste} percentiel is de mediaanwaarde. Het derde kwartiel Q3 is het 75% percentiel en is de waarde waarbij kan gesteld worden dat 75% van de verdeling lager is of gelijk is aan deze waarde. Het verschil tussen het derde en eerste kwartiel (Q3-Q1) is de interkwartielafstand en omvat 50% van de dataset.

Uit Figuur 14 kan afgeleid worden dat voor de elementen As, Cu, Pb, Ni en Zn de interkwartielafstand (Q3-Q1) volledig vervat zit binnen het meetonzekerheidsgebied van de ICP-AES analyse. Voor het element Cd valt de interkwartielafstand deels buiten het meetonzekerheidsgebied van de ICP-AES analyse. Voor het element Cr valt de interkwartielafstand volledig buiten het meetonzekerheidsgebied van de ICP-AES analyse, wat te verwachten was. De EDXRF analyse meet immers steeds totaalgehalten van Cr waardoor de EDXRF meetwaarden hoger liggen dan de ICP-AES resultaten na zuurdestructie.



Figuur 14: Meetonzekerheid $U_{ICP-AES}$ in relatie met % afwijking ICP-AES/EDXRF
[mediaan waarde (=marker) – kwartiel Q1- kwartiel Q3]

De aantoonbaarheids- en bepalingsgrenzen werden berekend op basis van de data van de reproduceerbaarheidsmetingen. Monsters met een lage concentratie van het betreffende element welke 10 maal werden geanalyseerd onder reproduceerbaarheidscondities (i.e. in functie van tijd), werden aangewend om de grenzen te bepalen. In 2003 stelde er zich een probleem bij de toetsing van Cd aan de bodemsaneringsnormwaarde, in 2008 treedt er zowel voor Cd als Hg een probleem op bij toetsing van zowel de bodemsaneringsnormen als de richtwaarden van de bodemkwaliteit (zie Tabel 19).

Tabel 19: Aantoonbaarheidsgrenzen (AG) en bepalingsgrenzen (BG)

Element	BSN ⁽¹⁾ (mg/kg ds)	BSN/RW ⁽²⁾ (mg/kg ds)	Theor. conc. (mg/kg ds)	AG (mg/kg ds)	BG (mg/kg ds)
As	45	58/35	4.4	1.3	2.6
Cd	2	2/1.2	1.05	1.5	2.9
Cr	130	130/91	35	5.8	12
Cu	200	120/72	7.0	1.9	3.8
Hg	10	2.9/1.7	1.4	1.5	3.0
Ni	100	93/56	8.0	2.6	5.2
Pb	200	200/120	19	1.6	3.1
Zn	600	333/200	31	1.7	3.4

(1) BSN: bodemsaneringsnorm dd. 2003.

(2) BSN: bodemsaneringsnorm dd. 2008, RW: richtwaarden dd. 2008.

Besluit:

De EDXRF techniek is een niet-destructieve en snelle techniek en biedt zeker zijn meerwaarde in een analyselaboratorium. Met deze techniek is het mogelijk om kwantitatieve metingen uit te voeren en daarbij een totaalsamenstelling te bekomen van het te analyseren monster. De techniek laat toe om een beeld te verkrijgen van alle aanwezige detecteerbare verdachte stoffen/contaminanten.

Echter is de EDXRF techniek minder gevoelig dan de ICP-AES analyse en vooral voor de elementen Cd en Hg levert dit een probleem op bij toetsing aan de huidige 'Richtwaarden van de bodemkwaliteit'. De EDXRF techniek is bijgevolg complementair aan de ICP-AES techniek en vraagt een bijkomende investering.

Binnen de Europese normalisatiecommissie werd een Europese normmethode voor XRF analyses ontwikkeld. In 2007 werd deze Europese standaard gepubliceerd: EN 15309:2007 *Characterization of waste and soil: Determination of the elemental composition by X-ray fluorescence*.³⁵

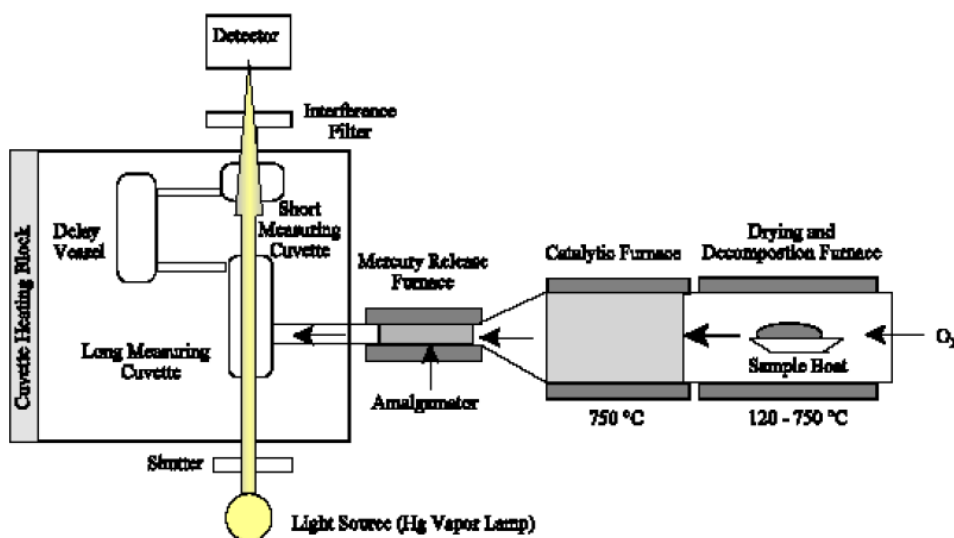
4.3 Bepaling van Hg met de Direct Mercury Analyser

Bij de huidige toegepaste bepalingmethoden van Hg is het steeds noodzakelijk om het vaste monster in oplossing te brengen en dit aansluitend te analyseren met de koude damp-AAS techniek of de atomaire fluorescentie techniek (AFS).

Een alternatieve methode voor de bepaling van Hg omvat de *directe meting* op het monster door thermische ontbinding, amalgamatie en AAS meting. Deze methode laat toe om kwik op een snelle manier te bepalen in vaste stoffen en is beschreven in de EPA methode 7473 *Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry*.³⁶

Principe

Door een gecontroleerde verhitting in aanwezigheid van zuurstof wordt kwik vrij gezet uit vaste en vloeibare monsters. Het monster wordt eerst gedroogd alvorens het thermisch en chemisch wordt vernietigd in de ontbindingsoven. De ontbindingsprodukten worden dan door een zuurstofstroom naar het katalysatorgedeelte van de oven gebracht. Hier gebeurt de verdere oxidatie en worden halogenen en stikstof- en zwaveloxides gevangen. De overblijvende ontbindingsprodukten worden verder gedragen over een amalgamator die selectief het kwik vangt. Nadat het systeem voldoende gespoeld is met zuurstof om alle overblijvende gassen en ontbindingsprodukten te verwijderen wordt de amalgamator verhit om het kwik vrij te stellen. De kwikdamp gaat dan naar de detector waar de kwikconcentratie bepaald wordt door middel van absorptie bij 253.7 nm. Een schematische weergave is gegeven in Figuur 15.



Figuur 15: Schematische weergave van DMA-80

Deze EPA 7473 methode werd gevalideerd binnen een onderzoeksprogramma van EPA waarbij de bepaling van Hg in bodems en sedimenten met de directe analyser (DMA 80, Milestone) werd geëvalueerd.³⁷ De verschillende prestatiekenmerken van deze techniek (bepalingslimiet, juistheid, precisie) werden bepaald. De bekomen data werden vergeleken met data bekomen volgens de EPA referentietechniek (aqua regia ontsluiting en meting met koude damp-AAS). In deze studie werden 59 bodemonsters geanalyseerd, 13 sedimenten,

42 gedopeerde monsters en 59 standaard referentiematerialen. Een samenvatting van de bekomen resultaten is weergegeven in Tabel 20.

Tabel 20: Samenvatting van de resultaten van de Direct Mercury Analyser

	Evaluatie criterium	Performantie
Gevoeligheid	Bepalingslimiet	± 0.082 mg/kg
Juistheid	Vergelijking met SRMs	93% van de resultaten zijn in overeenstemming met de referentiewaarden (rekening houdend met 95% betrouwbaarheidsinterval)
Precisie	Analyse van replicates	Algemene RSD was 19.4 % (deze van de referentiemethode bedroeg 23.7%). Deze precisie omvat zowel de staalname als variaties in monsterhoeveelheden.
Tijd per analyse	Totale analysetijd gedeeld door het aantal analyses	Individuele analyses duren elke 5 minuten, de totale tijd per analyse is gemiddeld 8 minuten per monster.

Besluit

De direct mercury analyser (DMA) techniek biedt mogelijkheden om ingezet te worden voor de directe bepaling van Hg in bodemonsters in het kader van Vlarebo wetgeving. Op basis van de beschikbare gegevens kan gesteld worden dat de prestatiekenmerken van deze techniek voldoen. Deze techniek vraagt echter een bijkomende investering.

4.4 Alternatieve/snelle ontsluitingsmethoden voor de bepaling van de metalen

Diverse ontsluitingsmethoden zijn beschikbaar en beschreven in de literatuur om metaalconcentraties te bepalen in bodemmonsters. Echter de methoden voor de bepaling van de metaalconcentraties zijn operationeel gedefinieerd en afhankelijk van de toegepaste procedure kunnen verschillende resultaten bekomen worden. Voor het bekomen van vergelijkbare meetresultaten is het noodzakelijk om een éénduidige methode vast te leggen. Niettegenstaande kan het interessant zijn om een snelle screeningsmethode voorhanden te hebben om op kortere termijn en goedkoper een beeld te kunnen krijgen van het concentratieniveau van de aanwezige contaminanten. De performantie van deze snellere ontsluitingsmethoden kan minder zijn in vergelijking met de bestaande ontsluitingstechnieken.

In deze studie staat de monstervoorbehandelingsprocedure niet ter discussie. Bij alle VITO experimenten werden de monsters steeds gedroogd en verfijnd met de kogelmolen. Niettegenstaande kan aangenomen worden dat de mate van verfijnen een belangrijke rol kan spelen in het uiteindelijke ontsluitingsrendement voornamelijk voor elementen zoals Cr en Ni.

4.4.1 Literatuurgegevens

Eén van de technieken welke kan ingezet worden voor het versnellen en vereenvoudigen van de destructiemethode is de *ultrasoon extractie*.^{38,39} Vergelijkende analyses van stofmonsters en sedimenten met diverse zuren en gebruikmakend van ultrasoon extractie (zonder warmtetoevoer) tonen aan dat bij ontsluiting van deze monsters met HNO₃:HCl rendementen van meer dan 80% worden bekomen voor elementen zoals As, Cd, Cu, Mn, Pb en Zn, terwijl voor elementen zoals Ba, Co, Cr, Fe, Mg, Ni en V rendementen van minder dan 75% worden bekomen. J. Cooper *et al.* pasten de ultrasoon extractie (3 min) toe, gebruikmakend van aqua regia, op bodemmonsters voor de bepaling van Pb en Cd.⁴⁰ Extractie efficiënties van 64% voor Cd en 52% voor Pb werden bekomen. Deze resultaten bevestigen nogmaals dat alternatieve ontsluitingsmethoden (in vergelijking met CMA methode) resulteren in afwijkende resultaten; deze alternatieve methoden kunnen bijgevolg enkel ingezet worden als screeningsmethoden.

Alternatief kan voor het destrueren van monsters gebruik gemaakt worden van een verwarmbare destructieblok. Deze grafieten destructieblok is Teflon gecoat om te kunnen weerstaan aan agressieve zuren (zie Figuur 16). In de destructieblok kunnen gegraduateerde destructiebuizen geplaatst worden welke verder als maatkolf kunnen fungeren. Indien noodzakelijk, kunnen de gedestruerde monsters gefiltreerd worden. De destructie van de monsters kan uitgevoerd worden met diverse zuurmengsel waaronder HF:HNO₃:HCl. Met de beschikbare destructiebuizen kan een destructietemperatuur van 105°C toegepast worden.



Figuur 16: Destructieblok met controller

Om de inzetbaarheid van deze technieken (ultrasoon extractie en grafiet destructieblok) na te gaan werden er binnen het VITO laboratorium vergelijkende testen uitgevoerd op bodem- en waterbodemmonsters voor de bepaling van de zware metalen.

4.4.2 Vergelijkende resultaten van verschillende (snelle) ontsluitingsmethoden en EDXRF analyses

4.4.2.1 Procedures

Binnen het VITO laboratoria werden een aantal vergelijkende testen uitgevoerd op 10 bodemmonsters en 5 waterbodems. Deze reële monsters werden gedroogd bij 105°C overnacht en fijngemalen met de kogelmolen. Op de voorbehandelde monsters werden vervolgens een aantal vergelijkende ontsluitingsmethoden en EDXRF analyses uitgevoerd:

- Methode 1: ontsluiting met HF:HNO₃:HCl volgens CMA/2/II/A.3
- Methode 2: ontsluiting met grafiet destructieblok met HF:HNO₃:HCl bij 105°C, 2 uur
- Methode 3: ontsluiting met grafiet destructieblok met HNO₃:HCl bij 105°C, 2 uur
- Methode 4: ultrasoon ontsluiting met HNO₃:HCl gedurende 30 minuten
- Methode 5: niet-destructieve EDXRF analyse (als tablet)

De ontsluitingsoplossingen werden geanalyseerd met ICP-AES voor de bepaling van As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn.

Bij elke reeks van monsters (10 bodemmonsters en 5 waterbodems) werden 2 controlemonsters (QAQC) in duplo geanalyseerd, alsook een procedureblanco. Als controlemonster voor bodem werd een gecertificeerd bodemmonster N2711 weerhouden, als sediment werd een ringtestmonster SETOC701 geanalyseerd. Bovendien werden ook 2 bodemmonsters (Bodem 2 en 4) en 1 waterbodem (Waterbodem 3) in duplo geanalyseerd.

Opmerking: Voor de referentiemethode zijn geen duplo analyses uitgevoerd op Bodem 2 en Waterbodem 1. Voor de verwerking van de resultaten werd de meetwaarde van de eerste meting ook gehanteerd voor het duplo resultaat.

Methode 1 (Referentiemethode – HF:HNO₃:HCl met microgolf)

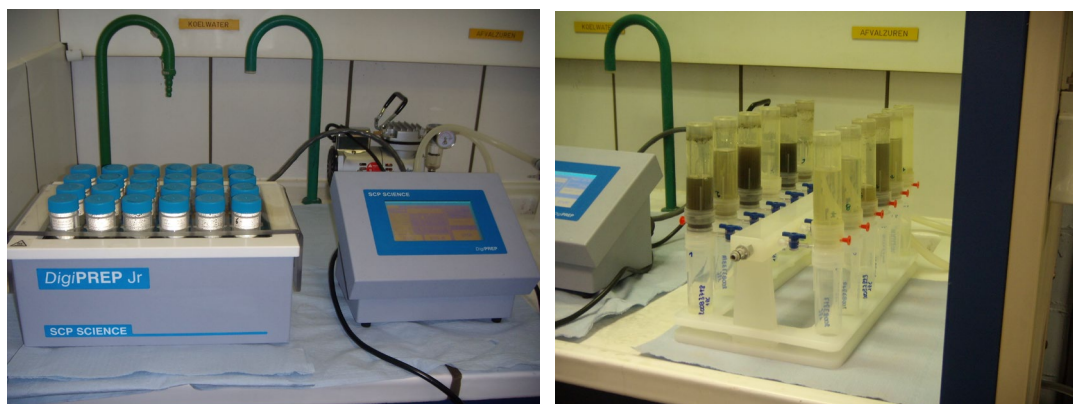
Aan 0.5 g monster wordt 6ml HCl, 2 ml HNO₃ en 4 ml HF toegevoegd, microgolfontsluiting, afkoelen en aansluitend neutralisatie met 44 ml H₃BO₃ 4% (in microgolf), aanlengen tot 100 ml met ultrapuur H₂O.



Figuur 17: Microgolfontsluiting

Methode 2 (HF:HNO₃:HCl met destructieblok bij 105°C, 2 uur)

Aan 0.25 g monster wordt 3 ml HCl, 1 ml HNO₃ en 2 ml HF toegevoegd, 2 uur verwarmen bij 105°C, afkoelen en 22 ml H₃BO₃ 4% toevoegen, 15 min in destructieblok bij 70°C, filtreren en aanlengen tot 50 ml met ultrapuur H₂O.



Figuur 18: Destructie van (water)bodems met Digiprep destructieblok en filtratie eenheid

Methode 3 (HNO₃:HCl met destructieblok bij 105°C, 2 uur)

Aan 0.25 g monster wordt 3 ml HCl en 1 ml HNO₃ toegevoegd, 2 uur verwarmen bij 105°C, afkoelen, filtreren en aanlengen tot 50 ml met ultrapuur H₂O.

Methode 4 (HNO₃:HCl met ultrasoon extractie bij kamertemperatuur, 30 minuten)

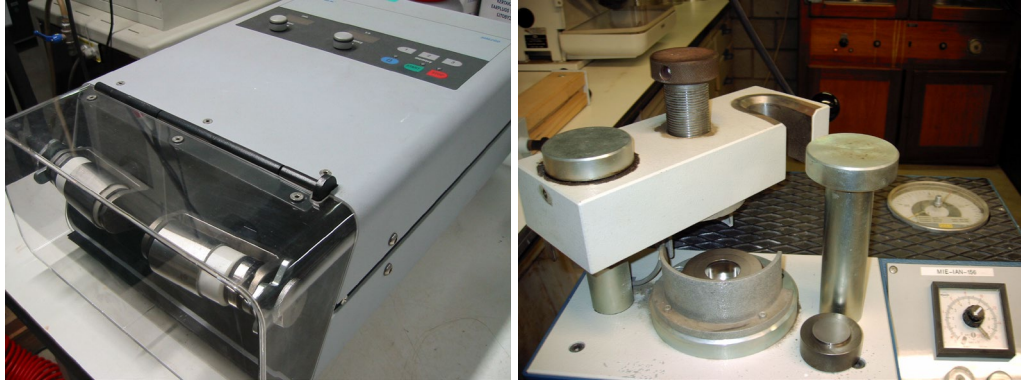
Aan 0.25 g monster wordt 3 ml HCl en 1 ml HNO₃ toegevoegd, 30 min ultrasoon behandelen bij kamertemperatuur, filtreren en aanlengen tot 50 ml met ultrapuur H₂O.



Figuur 19: Destructie van (water)bodems met ultrasoon behandeling

Methode 5 (EDXRF)

Aan 10 g monster wordt 10% wax toegevoegd, het mengsel wordt gemengd in een trilmolen en aansluitend geperst in een tablet van 40 mm diameter. Het monster wordt geanalyseerd met EDXRF.



Figuur 20: Trilmolen en pers voor tabletvorming

4.4.2.2 Analyseresultaten

De bekomen analyseresultaten werden als volgt verwerkt:

- Als referentiewaarde werd de concentratie bepaald volgens de referentiemethode (Methode 1: microgolfontsluiting met HF:HNO₃:HCl) weerhouden;
- Per element werden de bekomen resultaten gerangschikt in stijgende concentratie. Concentraties gesitueerd beneden de vooropgestelde bepalingsgrens van het betreffende element zijn niet meegenomen voor de verdere verwerking;
- In de verschillende tabellen werd voor het betreffende element steeds de bepalingsgrens, de richtwaarde en de bodemsaneringsnorm aangegeven;
- Voor de verschillende toegepaste ontsluitings-/analysemethoden zijn de rendementen berekend t.o.v. de referentiemethode; rendementen niet gesitueerd tussen 80 en 120% zijn gemarkeerd in het rood;
- Vervolgens werd per methode het gemiddelde rendement berekend, de standaardafwijking en de % RSD. Met behulp van een gepaarde t-test (95% betrouwbaarheidinterval, 2-zijdig) werd getoetst of de methode X significant verschillend is van de referentiemethode (NS: nietsignificant, S: significant).

Bij de evaluatie van de resultaten dienen volgende randbemerkingen zeker in acht genomen te worden:

- Alle analyses zijn uitgevoerd op gedroogde en fijngemalen monsters (kogelmolen). De mate van verfijnen kan een belangrijke rol spelen in het uiteindelijke ontsluitingsrendement voornamelijk voor elementen zoals Cr en Ni. In deze studie werd de invloed van de monstervoorbehandeling niet geëvalueerd.
- De beoordeling is gebaseerd op een beperkte dataset (10 bodems, 5 waterbodems). Bijgevolg kunnen de resultaten van de toegepaste statistiek slechts als indicatief beschouwd worden.

Arseen

De vergelijkende analyseresultaten voor As, voorgesteld als het bekomen rendement van methode X t.o.v. de referentiemethode, zijn weergegeven in Tabel 21 en Figuur 21.

Tabel 21: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor As

Identificatie	Monstertype	Conc. mg/kg ds	Destr.blok HF:HNO ₃ :HCl Rend. in %	Destr.blok HNO ₃ :HCl Rend. in %	Ultrasoon HNO ₃ :HCl Rend. in %	EDXRF Rend. in %
20083735	B 3	12	99	92	85	103
20083733	B 2	14	100	85	78	71
20083733bis	B 2 bis	14	112	81	72	-
20083823	B 9	14	126	95	90	87
20084118	WB 3	18	122	105	92	98
20084118bis	WB 3 bis	18	118	107	94	-
20083718	B 1	19	99	89	85	99
20084120	WB 5	24	118	106	95	106
20083739	B 5	25	108	96	-	94
20083818	B 8	34	97	78	77	64
96R19-2	QAQC WB bis	34	111	91	84	-
96R19-1	QAQC WB	36	97	84	79	89
20083824	B 10	44	96	104	89	81
20083740	B 6	51	103	97	100	108
N2711 bis	QAQC B bis	105	99	99	90	-
N2711	QAQC B	110	92	91	87	98
Gemiddelde			106	94	87	92
Stdev			10,4	9,0	7,6	13,6
% RSD			10%	10%	9%	15%
Sign.verschil. Tov ref.methode			NS	S	S	NS
CV _R van duplo analyses (%)			5,0	2,3	3,0	-
Bepalingsgrens 10 mg/kg ds			Richtwaarde 35 mg/kg ds			
Arseen			Bodemsaneringsnorm 58 mg/kg ds			

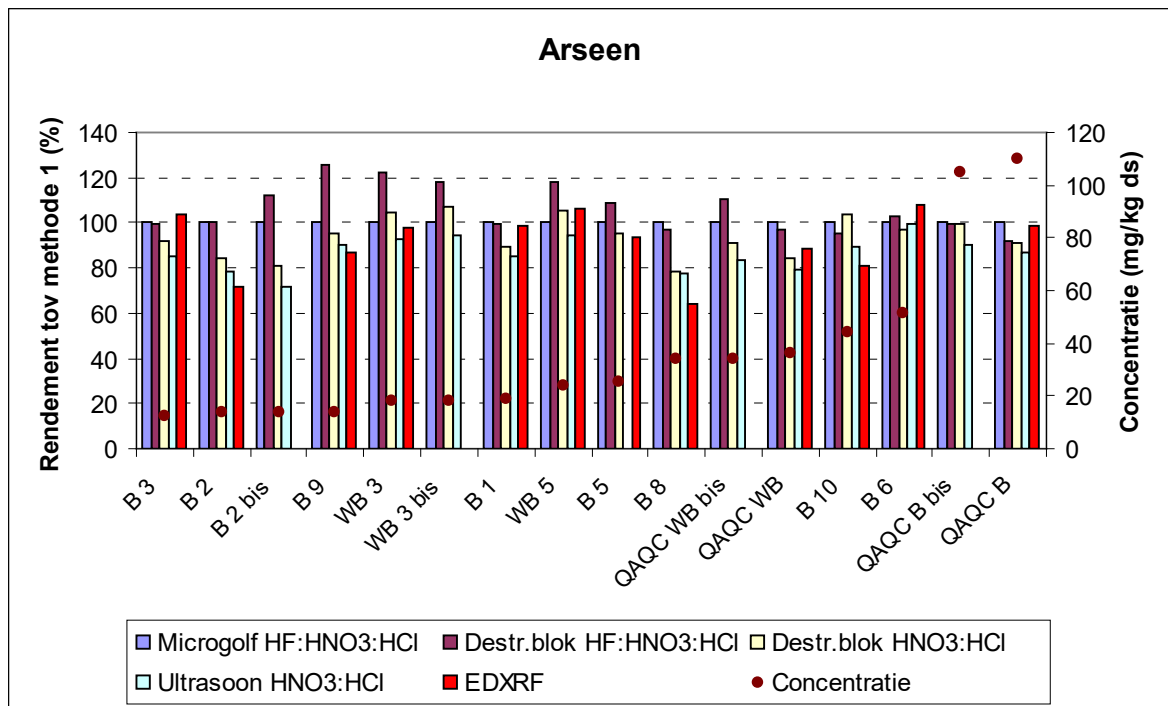
Nota: Rendementen niet gelegen tussen 80 en 120% zijn aangegeven in rood.

Voor het element As is er een goede mate van overeenkomst tussen de referentiemethode en de HF:HNO₃:HCl destructiemethode met het destructieblok (Methode 2). Het gemiddelde rendementen ligt bij 106% ± 10%. De gepaarde t-test geeft eveneens aan dat de resultaten niet significant verschillend zijn.

Bij toepassing van de HNO₃:HCl destructie zowel met destructieblok als na ultrasoon behandeling worden significant verschillende resultaten bekomen (gepaarde t-test). Gemiddelde rendementen van resp. 95% ± 10% en 87% ± 9% worden bekomen. Bij de ultrasoonbehandeling van 30 minuten worden lagere rendementen bekomen, niettegenstaande kunnen ze als screeningsmethode wel een duidelijke aanwijzing geven van het aanwezige gehalte aan As.

Bij het uitvoeren van EDXRF worden niet significant verschillende resultaten bekomen met de referentiemethode, een gemiddelde rendement van 92% ± 15% wordt bekomen.

Bij evaluatie van de variatiecoëfficiënt van de duplo analyses worden geen opmerkelijke verschillen vastgesteld tussen de verschillende destructiemethoden.



Figuur 21: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor As

Cadmium

De vergelijkende analyseresultaten voor Cd, voorgesteld als het bekomen rendement van methode X t.o.v. de referentie methode, zijn weergegeven in Tabel 22, Figuur 22 (laag concentratieniveau) en Figuur 23 (hoog concentratieniveau).

Voor het element Cd zijn er significante verschillen vastgesteld tussen de HF:HNO₃:HCl destructie met het destructieblok en de referentiemethode, terwijl de aqua regia destructie (zowel met destructieblok als bij ultrasoon behandeling) resulteert in vergelijkbare resultaten.

EDXRF analyses voor de bepaling van Cd heeft zijn beperking omdat de rapporteergrens voor Cd 3 mg/kg ds bedraagt en bijgevolg boven het relevante toetsingsgebied ligt.

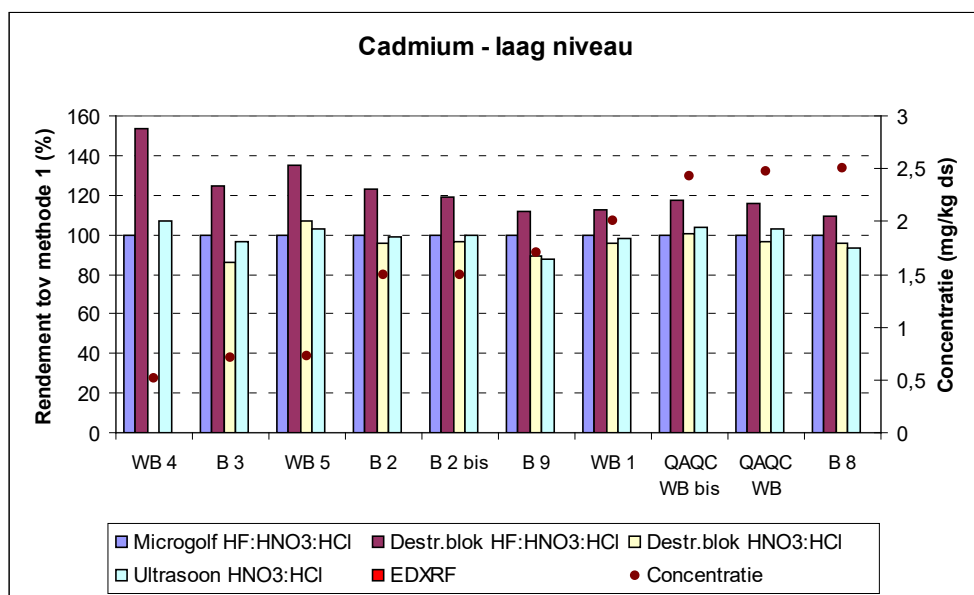
Bij evaluatie van de variatiecoëfficiënt van de duplo analyses worden vergelijkbare resultaten vastgesteld tussen de verschillende destructiemethoden.

Tabel 22: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor Cd

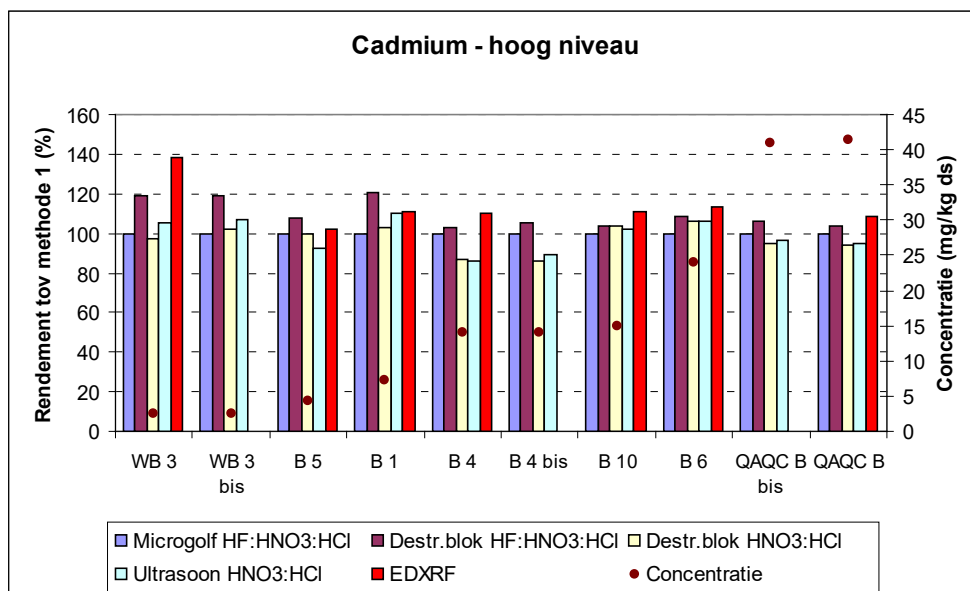
Identificatie	Monstertype	Conc. mg/kg ds	Destr.blok HF:HNO ₃ :HCl Rend. in %	Destr.blok HNO ₃ :HCl Rend. in %	Ultrasoon HNO ₃ :HCl Rend. in %	EDXRF Rend. in %
20084119	WB 4	0,52	154	-	107	-
20083735	B 3	0,71	125	86	96	-
20084120	WB 5	0,73	135	107	103	-
20083733	B 2	1,5	123	96	99	-
20083733bis	B 2 bis	1,5	119	97	100	-
20083823	B 9	1,7	112	89	87	-
20084116	WB 1	2	112	96	98	-

96R19-2	QAQC WB bis	2,4	118	101	103	-
96R19-1	QAQC WB	2,5	116	96	103	-
20083818	B 8	2,5	109	96	93	-
20084118	WB 3	2,6	119	98	105	138
20084118bis	WB 3 bis	2,6	119	102	107	-
20083739	B 5	4,2	108	100	92	102
20083718	B 1	7,2	121	103	110	111
20083736	B 4	14	103	87	86	110
20083736bis	B 4 bis	14	106	86	89	-
20083824	B 10	15	104	104	102	111
20083740	B 6	24	109	106	106	113
QAQC1bis	QAQC B bis	41	106	95	96	-
QAQC1	QAQC B	41	104	94	95	108
20084117	WB 2	< 0,5	-	-	-	-
20083817	B 7	<0,5	-	-	-	-
Gemiddelde			116	97	99	114
Stdev			12,3	6,4	6,9	11,5
% RSD			11%	6,6%	7,0%	10%
Sign.verschil. Tov ref.methode			S	NS	NS	S
CV _R van duplo analyses (%)			1,3	1,7	1,5	-
Bepalingsgrens 0,5 mg/kg ds			Richtwaarde 1,2 mg/kg ds			
Cadmium			Bodemsaneringsnorm 2 mg/kg ds			

Nota: Rendementen niet gelegen tussen 80 en 120% zijn aangegeven in rood.



Figuur 22: Vergelijkende analyseresultaten – laag niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Cd



Figuur 23: Vergelijkende analyseresultaten – hoog niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Cd

Chroom

De vergelijkende analyseresultaten voor Cr, voorgesteld als het bekomen rendement van methode X t.o.v. de referentie methode, zijn weergegeven in Tabel 23, Figuur 24 (laag concentratieniveau) en Figuur 25 (hoog concentratieniveau).

Bij de bepaling van Cr met de alternatieve destructiemethoden worden steeds significant verschillende resultaten bekomen t.o.v. de referentiemethode. Bij het gebruik van de destructieblok met HF:HNO₃:HCl wordt een gemiddeld rendement bekomen van 89% ± 9%.

Bij gebruik van HNO₃:HCl als destructiereagens wordt een significante daling in destructierendement vastgesteld. Bij toepassing van de destructieblok daalt het gemiddelde rendement tot 57% ± 26%, bij ultrasoonbehandeling (30 minuten) zelfs tot 38% ± 53%.

Bij evaluatie van de duplo analyses worden bij deze destructies ook verschillen waargenomen. De variatiecoëfficiënt van de duplo analyses bedraagt respectievelijk 0.9% (destructieblok – HF:HNO₃:HCl), 3.8% (destructieblok – HNO₃:HCl) en 5.3% (ultrasoon - HNO₃:HCl).

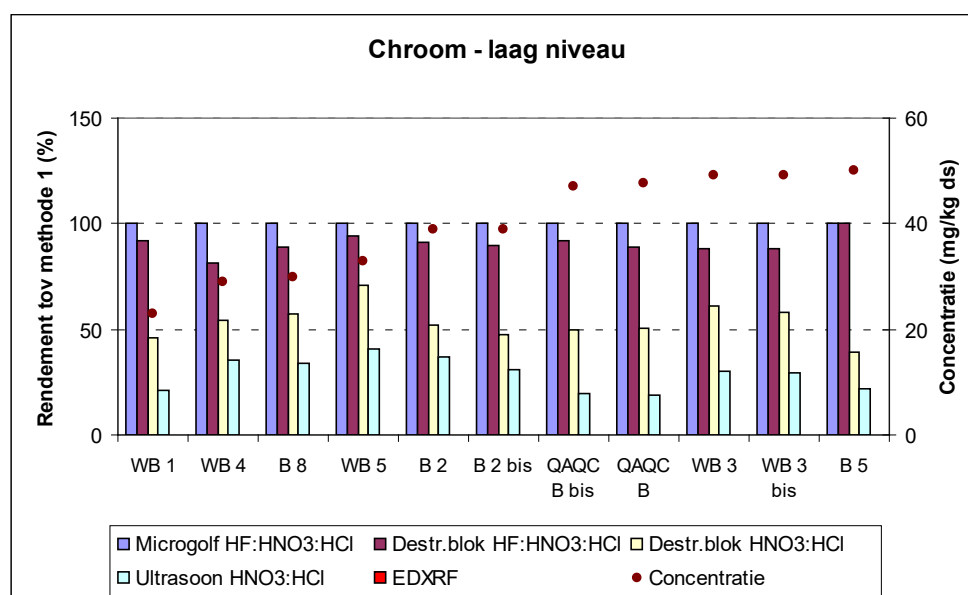
Tabel 23: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor Cr

Identificatie	Monstertype	Conc. mg/kg ds	Destr.blok HF:HNO ₃ :HCl Rend. in %	Destr.blok HNO ₃ :HCl Rend. in %	Ultrasoon HNO ₃ :HCl Rend. in %
20084116	WB 1	23	92	46	21
20084119	WB 4	29	81	54	36
20083818	B 8	30	89	57	34
20084120	WB 5	33	94	71	40
20083733	B 2	39	91	52	37
20083733bis	B 2 bis	39	90	47	31
QAQC1bis	QAQC B bis	47	92	49	20

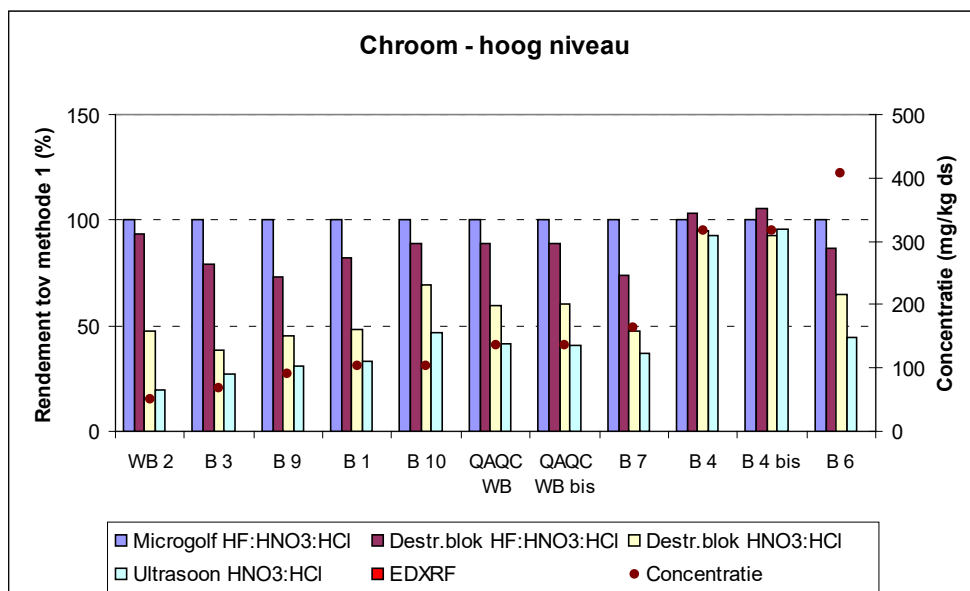
QAQC1	QAQC B	48	89	50	19
20084118	WB 3	49	89	61	30
20084118bis	WB 3 bis	49	88	58	29
20083739	B 5	50	100	40	22
20084117	WB 2	50	93	47	20
20083735	B 3	68	79	38	27
20083823	B 9	91	73	45	31
20083718	B 1	102	82	49	33
20083824	B 10	103	89	69	47
96R19-1	QAQC WB	136	89	60	41
96R19-2	QAQC WB bis	137	89	60	41
20083817	B 7	164	74	47	37
20083736	B 4	316	104	95	93
20083736bis	B 4 bis	316	106	93	96
20083740	B 6	407	87	65	45
Gemiddelde			89	57	38
Stdev			8,1	15	20
% RSD			9%	26%	53%
Sign.verschil. Tov ref.methode			S	S	S
CV _R van duplo analyses (%)			0,9	3,8	5,3
Bepalingsgrens 20 mg/kg ds			Richtwaarde 91 mg/kg ds		
Chroom			Bodemsaneringsnorm 130 mg/kg ds		

Nota: Rendementen niet gelegen tussen 80 en 120% zijn aangegeven in rood.

Voor de bepaling van Cr met EDXRF worden geen resultaten gerapporteerd omdat de tabletmethode resulteert in sterk uiteenlopende resultaten omwille van deeltjesgrootte en mineralogische effecten. Om deze effecten uit te sluiten en voor het bekomen van kwantitatieve resultaten voor het element Cr dienen smelten (met flux bij 1200°C) aangemaakt te worden.



Figuur 24: Vergelijkende analyseresultaten – laag niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Cr



Figuur 25: Vergelijkende analyseresultaten – hoog niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Cr

Koper

De vergelijkende analyseresultaten voor Cu, voorgesteld als het bekomen rendement van methode X t.o.v. de referentie methode, zijn weergegeven in Tabel 24, Figuur 26 (laag concentratieniveau) en Figuur 27 (hoog concentratieniveau).

Tabel 24: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor Cu

Identificatie	Monstertype	Conc. mg/kg ds	Destr.blok HF:HNO ₃ :HCl Rend. in %	Destr.blok HNO ₃ :HCl Rend. in %	Ultrasoon HNO ₃ :HCl Rend. in %	EDXRF Rend. in %
20084116	WB 1	15	102	96	82	127
20084120	WB 5	21	94	106	83	124
20084117	WB 2	29	102	93	81	110
20084119	WB 4	30	101	96	90	123
20084118	WB 3	31	97	92	85	108
20084118bis	WB 3 bis	31	93	96	87	-
20083735	B 3	54	98	78	70	104
20083823	B 9	72	86	87	80	87
20083733	B 2	74	101	92	87	99
20083733bis	B 2 bis	74	99	92	84	-
20083817	B 7	77	77	81	66	68
96R19-2	QAQC WB	102	104	102	96	-
96R19-1	QAQC WB	110	97	97	89	100
QAQC1bis	QAQC B bis	121	103	95	90	-
QAQC1	QAQC B	127	97	93	85	93
20083739	B 5	187	88	75	74	93
20083818	B 8	198	101	92	88	105
20083718	B 1	221	95	92	85	97
20083736	B 4	544	87	93	66	50

20083736bis	B 4 bis	544	97	76	62	-
20083824	B 10	782	101	122	103	96
20083740	B 6	2120	85	87	88	87
Gemiddelde			96	92	83	98
Stdev			6,9	10	10	19
% RSD			7,2%	11%	12%	20%
Sign.verschil. Tov ref.methode			S	S	S	NS
CV _R van duplo analyses (%)			3,7	6,7	2,3	-
Bepalingsgrens 10 mg/kg ds Richtwaarde 72 mg/kg ds						
Koper Bodemsaneringsnorm 120 mg/kg ds						

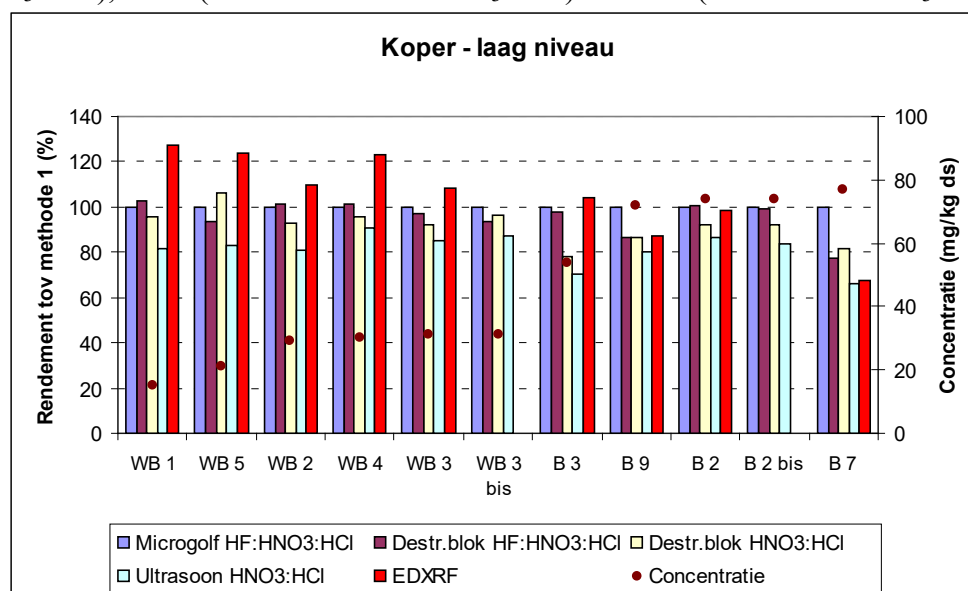
Nota: Rendementen niet gelegen tussen 80 en 120% zijn aangegeven in rood.

Voor het element Cu is er een goede mate van overeenkomst tussen de HF:HNO₃:HCl met de destructieblok en de referentiemethode (niet significant versjhillende resultaten). Een gemiddeld rendement van 96% ± 7.2% wordt bekomen.

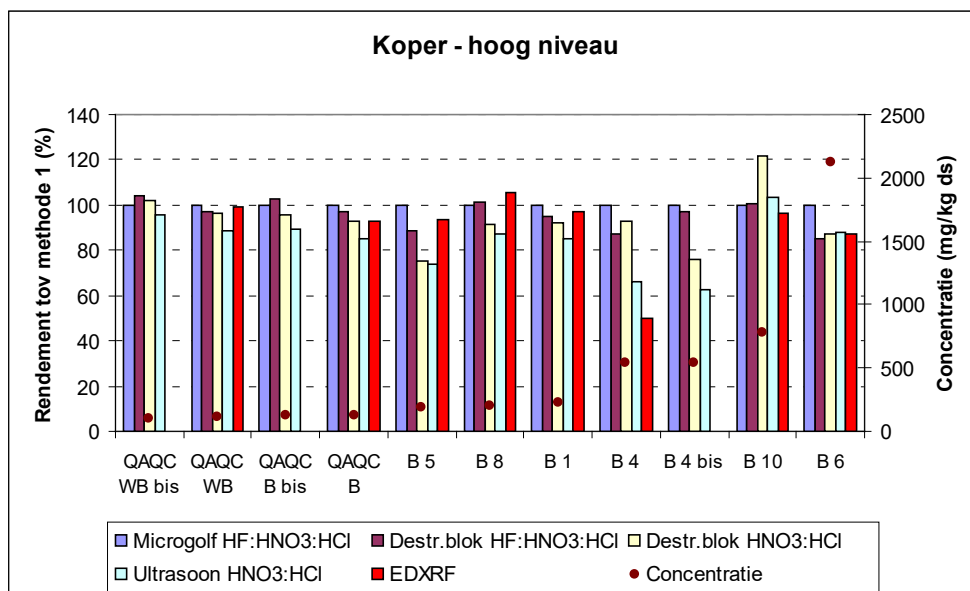
Bij toepassing van de aqua regia destructie met de destructieblok zijn de resultaten eveneens niet significant verschillend, maar worden toch een aantal afwijkingen van meer dan 20% vastgesteld. Bij gebruik van ultrasoon extractie daalt het gemiddelde rendement tot 83% ± 12% en zijn de resultaten bijgevolg significant verschillend.

EDXRF analyses resulteren in niet significant verschillende resultaten (gemiddelde rendement 98% ± 20%). Een aantal afwijkingen voornamelijk in het lage concentratiegebied van meer dan 20% worden wel vastgesteld.

De variatiecoëfficiënt van de duploanalyses bedragen respectievelijk 3.7% (destructieblok – HF:HNO₃:HCl), 6.7% (destructieblok – HNO₃:HCl) en 2.3% (ultrasoon - HNO₃:HCl).



Figuur 26: Vergelijkende analyseresultaten – laag niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Cu



Figuur 27: Vergelijkende analyseresultaten – hoog niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Cu

Lood

De vergelijkende analyseresultaten voor Pb, voorgesteld als het bekomen rendement van methode X t.o.v. de referentie methode, zijn weergegeven in Tabel 25, Figuur 28 (laag concentratieniveau) en Figuur 29 (hoog concentratieniveau).

Voor het element Pb worden voor alle toegepaste destructie-/analysemethoden niet significant verschillende resultaten bekomen t.o.v. de referentiemethode. Bij toepassing van de HF:HNO₃:HCl destructie met destructieblok bedraagt het gemiddelde rendement 98% ± 7.6%. Bij toepassing van de aqua regia destructie (zowel met destructieblok als ultrasoon) wordt een rendement van 91% (resp. 89%) ± 8.8% (resp. 9.3%) bekomen. Bij de EDXRF wordt een gemiddeld rendement bekomen van 98% ± 6.2% wat resulteert in vergelijkbare resultaten met de referentiemethode.

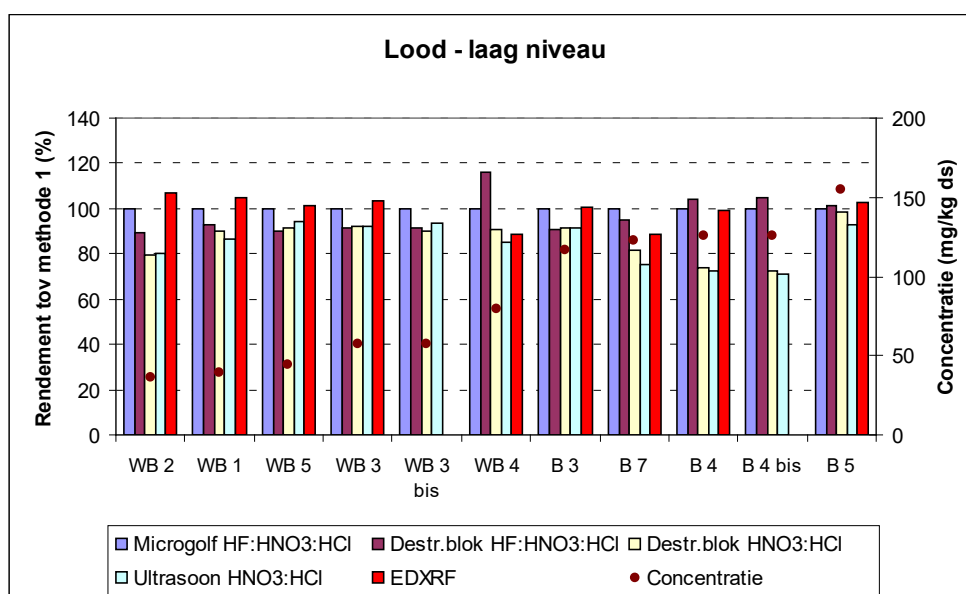
Voor de variatiecoëfficiënt van de duplo analyses worden voor de verschillende ontsluitingsmethoden zeer lage waarden bekomen respectievelijk 0.8% (destructieblok – HF:HNO₃:HCl), 1.6% (destructieblok – HNO₃:HCl) en 1.2% (ultrasoon - HNO₃:HCl).

Tabel 25: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor Pb

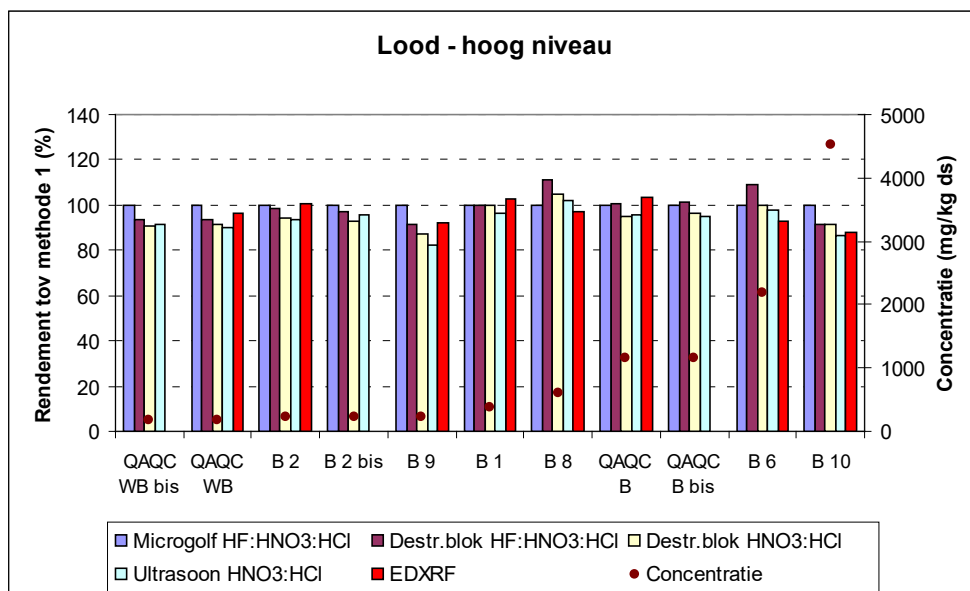
Identificatie	Monstertype	Conc. mg/kg ds	Destr.blok HF:HNO ₃ :HCl Rend. in %	Destr.blok HNO ₃ :HCl Rend. in %	Ultrasoon HNO ₃ :HCl Rend. in %	EDXRF Rend. in %
20084117	WB 2	36	89	80	80	107
20084116	WB 1	39	93	90	86	105
20084120	WB 5	44	90	91	94	102
20084118	WB 3	57	92	92	92	103
20084118bis	WB 3 bis	57	92	90	94	-
20084119	WB 4	79	116	91	85	89
20083735	B 3	117	91	92	91	100

20083817	B 7	123	95	82	75	89
20083736	B 4	126	104	74	73	100
20083736bis	B 4 bis	126	105	72	71	-
20083739	B 5	155	102	99	93	103
96R19-2	QAQC WB	182	94	91	91	-
96R19-1	QAQC WB	185	93	92	90	96
20083733	B 2	216	99	94	93	101
20083733bis	B 2 bis	216	97	93	95	-
20083823	B 9	230	91	87	82	92
20083718	B 1	379	100	100	96	102
20083818	B 8	599	111	105	102	97
QAQC1	QAQC B	1150	101	95	96	103
QAQC1bis	QAQC B bis	1156	101	96	95	-
20083740	B 6	2190	109	100	98	93
20083824	B 10	4520	91	91	87	88
Gemiddelde			98	91	89	98
Stdev			7,5	8	8	6
% RSD			7,6%	8,8%	9,3%	6,2%
Sign.verschil. Tov ref.methode			NS	NS	NS	NS
CV _R van duplo analyses (%)			0,8	1,6	1,2	-
Bepalingsgrens 20 mg/kg ds Richtwaarde 120 mg/kg						
Lood Bodemsaneringsnorm 200 mg/kg ds						

Nota: Rendementen niet gelegen tussen 80 en 120% zijn aangegeven in rood.



Figuur 28: Vergelijkende analyseresultaten – laag niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Pb



Figuur 29: Vergelijkende analyseresultaten – hoog niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Pb

Nikkel

De vergelijkende analyseresultaten voor Ni, voorgesteld als het bekomen rendement van methode X t.o.v. de referentie methode, zijn weergegeven in Tabel 26, Figuur 30 (laag concentratieniveau) en Figuur 31 (hoog concentratieniveau).

Voor het element Ni worden niet significant verschillende resultaten bekomen tussen de HF:HNO₃:HCl destructie met destructieblok en de referentiemethode. Een gemiddeld rendement van 104% ± 8.5% wordt bekomen. Bij toepassing van de aqua regia methode worden beduidend lagere rendementen bekomen. Gebruik van de destructieblok resulteert in een rendement van 75% ± 16%, terwijl bij de ultrasoon extractie (30 minuten) het rendement slechts 55% ± 25% bedraagt. Het destructierendement van het element Ni is dus sterk onderhevig aan de toegepaste destructiemethode.

Bij het uitvoeren van EDXRF analyses voor de bepaling van Ni wordt een gemiddeld rendement van 101% ± 11% bekomen (niet significant verschillende resultaten met de referentiemethode).

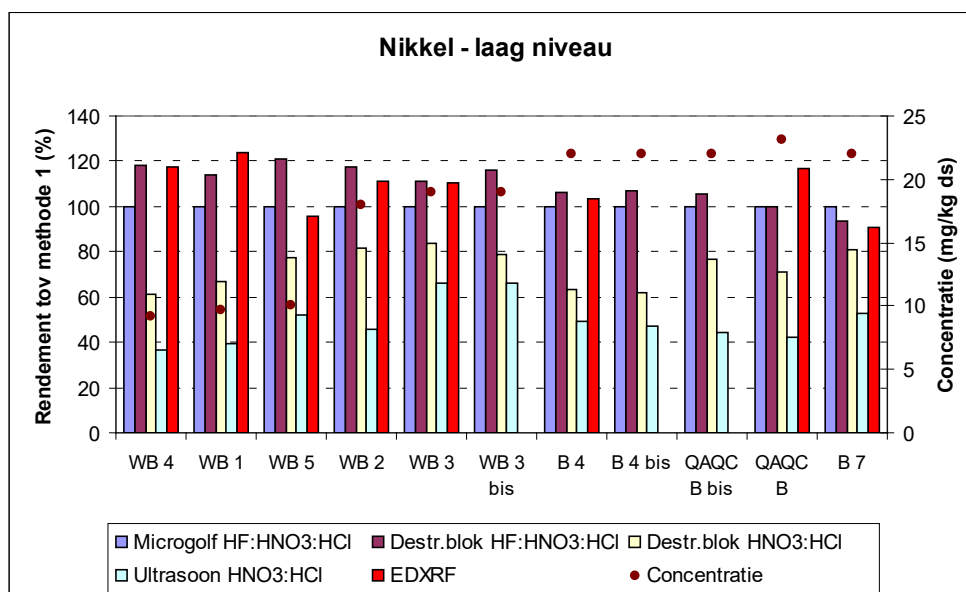
Voor de variatiecoëfficiënt van de duplo analyses worden voor de verschillende ontsluitingsmethoden vergelijkbare resultaten bekomen respectievelijk 1.5% (destructieblok – HF:HNO₃:HCl), 2.4% (destructieblok – HNO₃:HCl) en 1.4% (ultrasoon - HNO₃:HCl).

Tabel 26: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor Ni

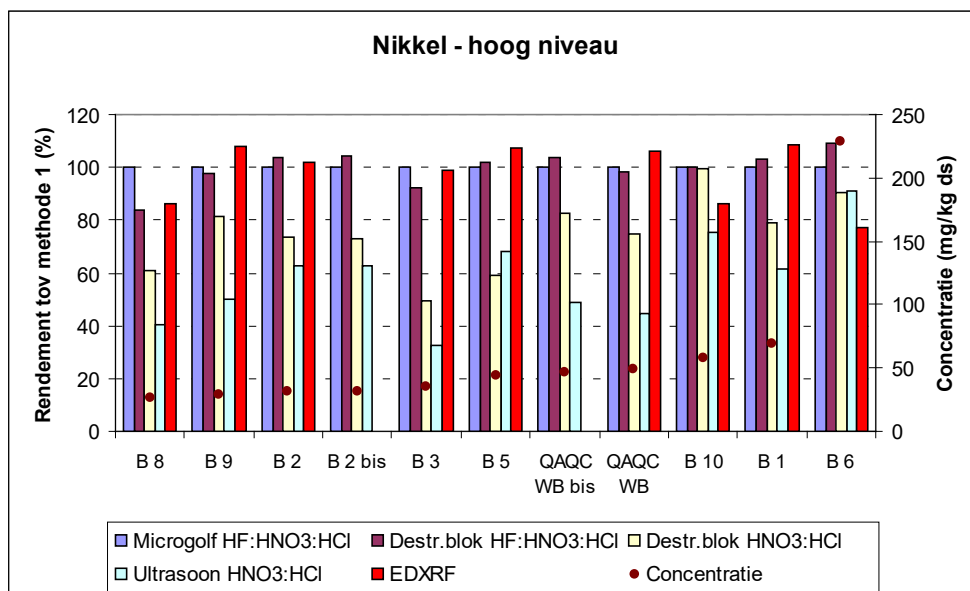
Identificatie	Monstertype	Conc. mg/kg ds	Destr.blok HF:HNO ₃ :HCl Rend. in %	Destr.blok HNO ₃ :HCl Rend. in %	Ultrasoon HNO ₃ :HCl Rend. in %	EDXRF Rend. in %
20084120	WB 5	10	121	77	52	96
20084117	WB 2	18	118	82	46	111
20084118	WB 3	19	111	84	66	111

20084118bis	WB 3 bis	19	116	79	66	-
20083736	B 4	22	106	63	49	103
20083736bis	B 4 bis	22	107	62	47	-
QAQC1bis	QAQC B bis	22	105	77	44	-
QAQC1	QAQC B	23	100	71	42	117
20083817	B 7	22	94	81	53	91
20083818	B 8	26	84	61	40	86
20083823	B 9	29	98	81	50	108
20083733	B 2	31	104	74	62	102
20083733bis	B 2 bis	31	104	73	63	-
20083735	B 3	35	93	49	33	99
20083739	B 5	44	102	59	68	107
96R19-2	QAQC WB	46	104	82	49	-
96R19-1	QAQC WB	49	98	75	45	106
20083824	B 10	58	100	99	75	86
20083718	B 1	69	103	79	62	109
20083740	B 6	229	109	91	91	77
Gemiddelde			104	75	55	101
Stdev			8,8	12	14	11
% RSD			8,5%	16%	25%	11%
Sign.verschil. Tov ref.methode			NS	S	S	NS
CV _R van duplo analyses (%)			1,5	2,4	1,4	-
Bepalingsgrens 10 mg/kg ds Richtwaarde 56 mg/kg ds						
Nikkel Bodemsaneringsnorm 93 mg/kg ds						

Nota: Rendementen niet gelegen tussen 80 en 120% zijn aangegeven in rood.



Figuur 30: Vergelijkende analyseresultaten – laag niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Ni



Figuur 31: Vergelijkende analyseresultaten – hoog niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Ni

Zink

De vergelijkende analyseresultaten voor Zn, voorgesteld als het bekomen rendement van methode X t.o.v. de referentie methode, zijn weergegeven in Tabel 27, Figuur 32 (laag concentratieniveau) en Figuur 33 (hoog concentratieniveau).

Voor het element Zn worden niet significant verschillende resultaten bekomen tussen de HF:HNO₃:HCl destructie met destructieblok en de referentiemethode. Een gemiddelde rendement van 105% ± 7.8% wordt bekomen. Voor de aqua regia destructie worden significant verschillende resultaten bekomen. Bij gebruik van de destructieblok wordt een gemiddeld rendement van 95% ± 8.4% bekomen. Bij een ultrasone extractie daalt het gemiddeld rendement tot 89% ± 10%. Bij de EDXRF analyses worden niet significant verschillende resultaten bekomen met een gemiddeld rendement van 97% ± 9%.

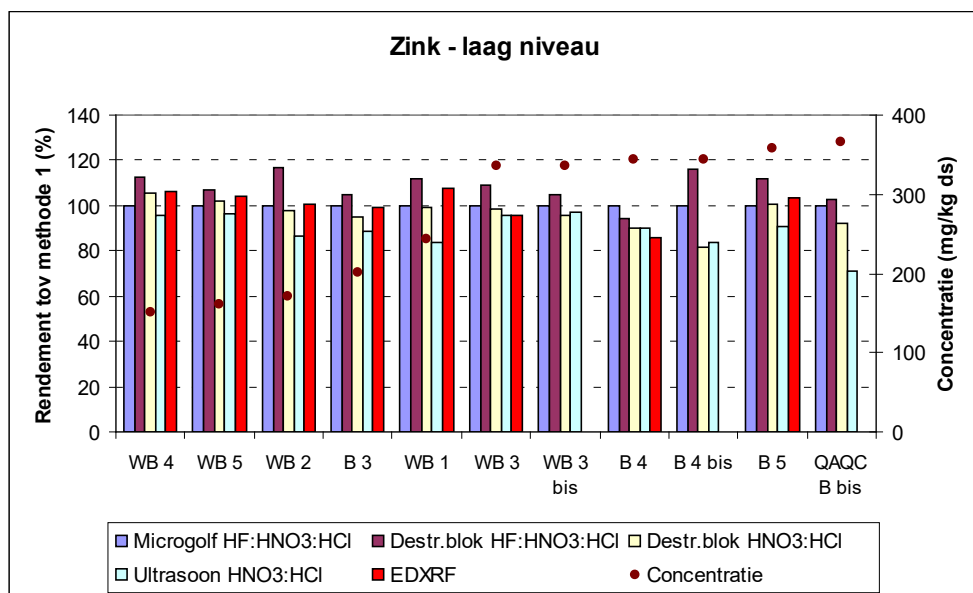
Voor de variatiecoëfficiënt van de duplo analyses worden voor de verschillende ontsluitingsmethoden volgende waarden bekomen respectievelijk 7.1% (destructieblok – HF:HNO₃:HCl), 3.6% (destructieblok – HNO₃:HCl) en 2.3% (ultrasoon - HNO₃:HCl).

Tabel 27: Vergelijkende analyseresultaten (rendementen tov referentiemethode) voor Zn

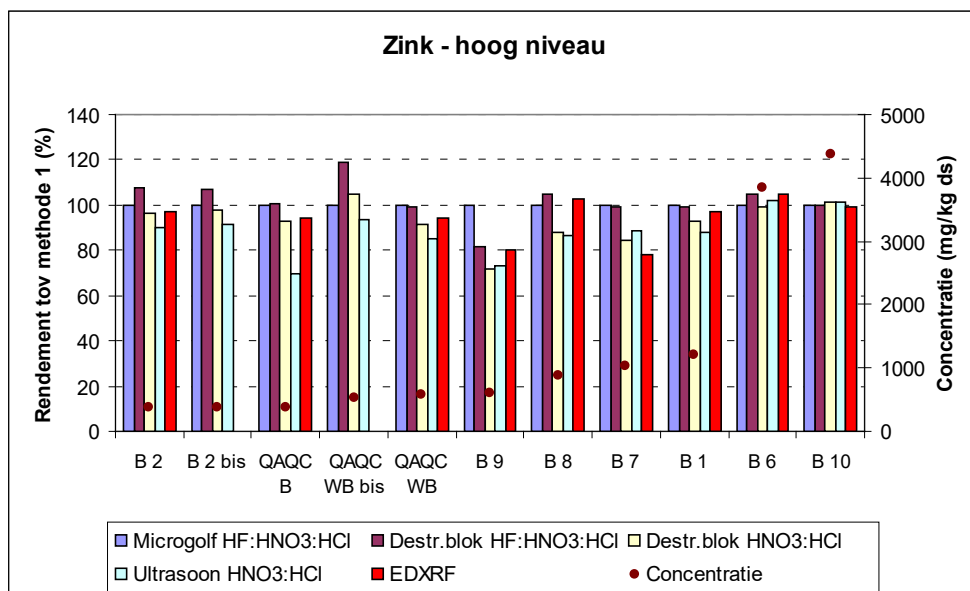
Identificatie	Monstertype	Conc. mg/kg ds	Destr.blok HF:HNO ₃ :HCl Rend. in %	Destr.blok HNO ₃ :HCl Rend. in %	Ultrasoon HNO ₃ :HCl Rend. in %	EDXRF Rend. in %
20084119	WB 4	151	113	105	95	107
20084120	WB 5	160	107	102	96	104
20084117	WB 2	171	117	98	87	100
20083735	B 3	201	105	95	89	99
20084116	WB 1	244	112	99	84	108
20084118	WB 3	336	109	99	96	96
20084118bis	WB 3 bis	336	105	96	97	-

20083736	B 4	343	94	90	90	86
20083736bis	B 4 bis	343	116	82	84	-
20083739	B 5	358	112	101	91	104
QAQC1bis	QAQC B bis	366	103	92	71	-
20083733	B 2	371	108	97	90	97
20083733bis	B 2 bis	371	107	98	92	-
QAQC1	QAQC B	375	100	93	70	94
96R19-2	QAQC WB	515	119	105	93	-
96R19-1	QAQC WB	568	99	91	85	94
20083823	B 9	612	82	72	73	80
20083818	B 8	870	105	88	87	103
20083817	B 7	1030	99	84	89	78
20083718	B 1	1200	99	93	88	97
20083740	B 6	3840	105	99	102	105
20083824	B 10	4360	100	101	101	99
Gemiddelde			105	95	89	97
Stdev			8,3	7,9	8,7	8,7
% RSD			7,8%	8,4%	9,9%	9,0%
Sign.verschil. Tov ref.methode			NS	S	S	NS
CV _R van duplo analyses (%)			7,1	3,6	2,3	
Bepalingsgrens 10 mg/kg ds			Richtwaarde 200 mg/kg ds			
Zink			Bodemsaneringsnorm 333 mg/kg ds			

Nota: Rendementen niet gelegen tussen 80 en 120% zijn aangegeven in rood.



Figuur 32: Vergelijkende analyseresultaten – laag niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Zn



Figuur 33: Vergelijkende analyseresultaten – hoog niveau - (rendementen tov referentiemethode) voor Zn

4.4.2.3 Beoordeling van de juistheid van het analyseresultaat

Bij elke destructie-/analyseprocedure werd als controlemonster een gecertificeerd bodemonmonster (N2711) geanalyseerd (in duplo uitgezonderd EDXRF analyses). De bekomen meetresultaten werden getoetst aan de gecertificeerde waarde en de bekomen rendementen zijn weergegeven in Tabel 28.

De bekomen resultaten bevestigen dat vooral voor de elementen Cr en Ni de toegepaste destructieprocedure een significante impact hebben op het analyseresultaat. Bij toepassing van de HF:HNO₃:HCl destructie met destructieblok wordt een gemiddeld rendement van 90% voor het element Cr bekomen, wat de bevindingen op reële bodem- en waterbodemonmonsters bevestigt. Toepassing van de aqua regia destructie resulteert in een verdere rendementsdaling tot $\pm 50\%$, bij een ultrasoon extractie treedt een verdere daling tot 20% op.

Bij het element Ni resulteert de HF:HNO₃:HCl destructie met de destructieblok in vergelijkbare rendementen als de referentiemethode. Het gebruik van de aqua regia destructiemethode zorgt voor een rendementsdaling voor Ni tot $\pm 74\%$, vergelijkbaar met de resultaten bekomen op de reële bodem- en waterbodemonmonsters.

Ultrasoon extractie op kamertemperatuur met aqua regia resulteert voor de meeste elementen in een rendementsdaling, welke met uitzondering van Cr en Ni, veelal beperkt is. Op basis van deze resultaten kan men stellen dat deze methode als screeningstool kan ingezet worden om een eerste indicatie te verkrijgen van de aanwezige metalen.

Tabel 28: Juistheid van de analysresultaten (rendementen van N2711)

	Theor. conc. mg/kg ds	Microgolf HF:HNO ₃ :HCl Rend. In %	Destructieblok HF:HNO ₃ :HCl Rend. In %	Destructieblok HNO ₃ :HCl Rend. In %	Ultrasoon HNO ₃ :HCl Rend. In %	EDXRF Rend. In %
As	105	100 105	99 92	99 91	90 87	- 98
Cd	41,7	98 98	106 104	95 94	96 95	- 108
Cr	47	100 102	92 89	49 50	20 19	- -
Cu	114	106 111	103 97	95 93	90 85	- 93
Pb	1162	99 99	101 101	95 96	96 95	103 -
Ni	20,6	107 112	105 100	77 71	44 42	- 117
Zn	350	105 107	103 100	92 93	71 70	- 94

4.4.2.4 Besluit snelle ontsluitings-/analysemethoden

In Tabel 29 is een overzicht gegeven van de gemiddelde rendementen van de diverse ontsluitings-/analysemethoden t.o.v. de referentiemethode, met aanduiding of deze al dan niet significant verschillend zijn.

Bij de evaluatie van de resultaten dienen volgende randbemerkingen zeker in acht genomen te worden:

- Alle analyses zijn uitgevoerd op gedroogde en fijngemalen monsters (kogelmolen). De mate van verfijnen kan een belangrijke rol spelen in het uiteindelijke ontsluitingsrendement voornamelijk voor elementen zoals Cr en Ni. In deze studie werd de invloed van de monstervoorbehandeling niet geëvalueerd.
- De beoordeling is gebaseerd op een beperkte dataset (10 bodems, 5 waterbodems). Bijgevolg kunnen de resultaten van de toegepaste statistiek slechts als indicatief beschouwd worden.

Tabel 29: Gemiddelde rendementen en significantie verschil van de alternatieve methoden tov referentiemethode voor de verschillende elementen

	Destr.blok (105°C) HF:HNO ₃ :HCl	Destr.blok (105°C) HNO ₃ :HCl	Ultrasoon (KT°) HNO ₃ :HCl	EDXRF
Arseen (n=16)	106% ± 10% Niet significant	94% ± 10% Significant	87% ± 9% Significant	92% ± 15% Niet significant
Cadmium (n=20)	116% ± 11%* Significant	97% ± 7% Niet significant	99% ± 7% Niet significant	(114% ± 10%) Significant
Chroom (n=22)	89% ± 9% Significant	57% ± 26% Significant	38% ± 53% Significant	- -
Koper (n=22)	96% ± 7% Niet significant	92% ± 11% Niet significant	83% ± 12% Significant	98% ± 20% Niet significant
Lood (n=22)	98% ± 8% Niet significant	91% ± 9% Niet significant	89% ± 9% Niet significant	98% ± 6% Niet significant
Nikkel (n=20)	104% ± 9% Niet significant	75% ± 16% Significant	55% ± 25% Significant	101% ± 11% Niet significant

Zink (n=22)	105% ± 8% Niet significant	95% ± 8% Significant	89% ± 10% Significant	97% ± 9% Niet significant
----------------	-------------------------------	-------------------------	--------------------------	------------------------------

* verhoogde rendementen waarschijnlijk te wijten aan bepalingmethode

Bij de destructie van monsters speelt de combinatie van de gebruikte zuren, de druk en de temperatuur van het ontsluitingsproces een belangrijke factor in het uiteindelijke ontsluitingsrendement. De invloed van deze factoren is element afhankelijk en voornamelijk voor de elementen Cr en Ni zijn deze bepalend. Bij gebruik van de microgolf waarbij de combinatie van druk en temperatuur resulteert in een efficiënt destructieproces worden met HF:HNO₃:HCl maximale rendementen bekomen. Bij gebruik van een destructieblok bij 105°C en HF:HNO₃:HCl destructie bij atmosferische druk, kan men vaststellen dat dit een invloed heeft op het element Cr. Indien men een aqua regia ontsluiting uitvoert in combinatie met de destructieblok bij 105°C, resulteert dit in lagere destructierendementen, voornamelijk voor de elementen Cr en Ni.

Bij toepassing van de *HF:HNO₃:HCl destructie met destructieblok bij 105°C* worden voor de elementen As, Cu, Pb, Ni, Zn niet significant verschillende resultaten bekomen t.o.v. de referentiemethode. De gemiddelde rendementen zijn gesitueerd tussen 95% en 106%. Voor het element Cd ligt het gemiddeld rendement bij 116% en zijn de resultaten significant verschillend, echter in absolute waarde zijn deze verschillen beperkt (max. 0.4 mg/kg ds). Afwijkingen waarschijnlijk toe te schrijven aan de bepalingmethode. Voor het element Cr zijn de resultaten significant verschillend en wordt er een gemiddelde onderschatting van 11% bekomen.

Bij het gebruik van de *HNO₃:HCl destructie* kunnen afhankelijk van het element lagere rendementen worden bekomen. Bij het gebruik van de *destructieblok bij 105°C* worden voor de elementen Cd, Cu en Pb niet significant verschillende resultaten bekomen in vergelijking met de referentiemethode, met gemiddelde rendementen van respectievelijk 97%, 92% en 91%. Voor het element Ni wordt slechts een gemiddeld rendement van 75% bekomen en voor Cr is er zelfs een daling tot 57%.

Bij een *ultrasone extractie (30 minuten, kamertemperatuur) met HNO₃:HCl* worden voor de meeste elementen verlaagde rendementen bekomen. Voor de elementen Ni en Cr zijn deze gemiddeld respectievelijk 55% en 38%. Ondanks deze lage rendementen kan deze snelle en eenvoudige screeningsmethode een beeld geven van de aanwezige elementen.

Het gebruik van de verwarmbare destructieblok in vergelijking met de microgolfdestructie resulteert niet zozeer in tijdswinst, maar is voornamelijk minder arbeidsintensief.

Ultrasoon extractie (30 minuten) daarentegen is eenvoudig in gebruik en kan binnen een korte tijdspanne worden uitgevoerd. De bekomen resultaten zijn echter wel indicatief omdat onvolledige rendementen t.o.v. de referentiemethode worden bekomen.

Bij de EDXRF analyses worden voor de elementen As, Cu, Pb, Ni en Zn maximale rendementen bekomen en zijn de resultaten niet significant verschillend met de referentiemethode. Echter voor het element Cd is de gevoeligheid van deze techniek ontoereikend om de normwaarden te toetsen. Voor het element Cr is het aangewezen om als voorbehandelingsmethode een smelt aan te maken i.p.v. een tablet om alzo deeltjesgrootte en mineralogische effecten te elimineren.

Het gebruik van verschillende temperatuur en druk instellingen en combinatie van zuren bij de destructie kan leiden tot verschillen in terugvinding. Voornamelijk voor de elementen Ni en Cr is dit sterk uitgesproken. Voor de overige elementen (As, Cd, Cu, Pb, Zn) wordt steeds een terugvinding van meer dan 80% t.o.v. de referentiemeetmethode gevonden.

4.5 Bepaling van cyaniden met testkitsystemen

Naast de analyses met de traditionele laboratoriumsystemen groeit meer en meer de vraag naar de inzetbaarheid van *testkitsystemen* voor het screenen/monitoringen van welbepaalde parameters in water/uitlogingen, eventueel te velde. Deze technieken hebben als voordeel dat ze eenvoudig zijn in gebruik en snel analyseresultaten opleveren. Diverse type van testkits zijn op de markt gaande van zeer eenvoudige visuele testen tot de fotometrische testen. Voor vergelijkbaarheid met de laboratoriumsystemen en analyses met hogere kwaliteitseisen komen voornamelijk de kuvettentesten voor fotometrische analyses in aanmerking. Het principe van de kuvettentesten is grotendeels gebaseerd op dezelfde kleurreacties als deze beschreven in Internationale normmethoden. Een UV-VIS spectrometer voorzien van software met voorgeprogrammeerde kalibratieprogramma's voor de te analyseren parameters wordt hiervoor doorgaans gebruikt. De spectrofotometer heeft een eenvoudige configuratie zonder specifieke modules voor het ondervangen van mogelijk aanwezige deeltjes of van interferenten. Gekleurde en troebele oplossingen kunnen bijgevolg resulteren in afwijkende waarden t.o.v. de werkelijke waarde van de te analyseren parameter.

De reactiebuisjes van de kuvettentest (bv. Hach LANGE) zijn voorzien van voorgedoseerde en direct bruikbare reagentia. Na toevoegen van het analysemonster (en eventueel na destructie) kan de te bepalen component spectrofotometrisch bepaald worden. Voor deze metingen dienen geen kalibratiecurven opgesteld te worden. De kuvetten zijn voorzien van een barcode waardoor de fotometer in staat is om het geschikte voorgeprogrammeerde kalibratieprogramma te selecteren voor het bepalen van de component. Op basis van een controlemonster (QC) kan de kalibratie gecontroleerd worden.

Voor de bepaling van cyaniden zijn er kuvettentesten ter beschikking, echter deze bepalen de zwak gecomplexeerde cyaniden (en niet totaal cyaniden of vrije cyaniden). Analytisch gezien komen de zwak gecomplexeerde cyaniden het meest in overeenstemming met de vrije cyaniden.

Bij de kuvettentest wordt na toevoeging van het watermonster (uitloging) in de ontsluitingscuvet zwak gecomplexeerde cyaniden omgezet in gasvormig HCN (waterstofcyanide) en door een membraan in de indikatorekuvet gebracht. De kleurverandering van de indikator wordt vervolgens fotometrisch gemeten. Een schematische weergave van de uitvoering van deze kuvettentest is weergegeven in Figuur 34. Het concentratiegebied van deze kuvettentest is gesitueerd tussen 0.03 en 0.35 mg/l CN.

Deze metingen met de kuvettentest zijn onderhevig aan een aantal interferenties. De invloed van de vermelde ionen zijn, tot aan de gegeven concentraties, afzonderlijk onderzocht. De invloed van de totale matrix en de invloed van andere ionen is niet bepaald.

Volgende ionen storen niet tot:

- 2000 mg/l: thiocynaat (SCN^-)
- 50 mg/l: nitriet (NO_2^-), dithioniet ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$)
- 1 mg/l: sulfide (S^{2-}), thiosulfaat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)

Hoge concentraties van deze ionen geven een te hoog resultaat.

- 500 mg/l: cyanaat (OCN^-)
- 20 mg/l: disulfiet ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$)
- 10 mg/l: koper (Cu^{2+}), sulfiet (SO_3^{2-})
- 1 mg/l: formaldehyde (HCHO)

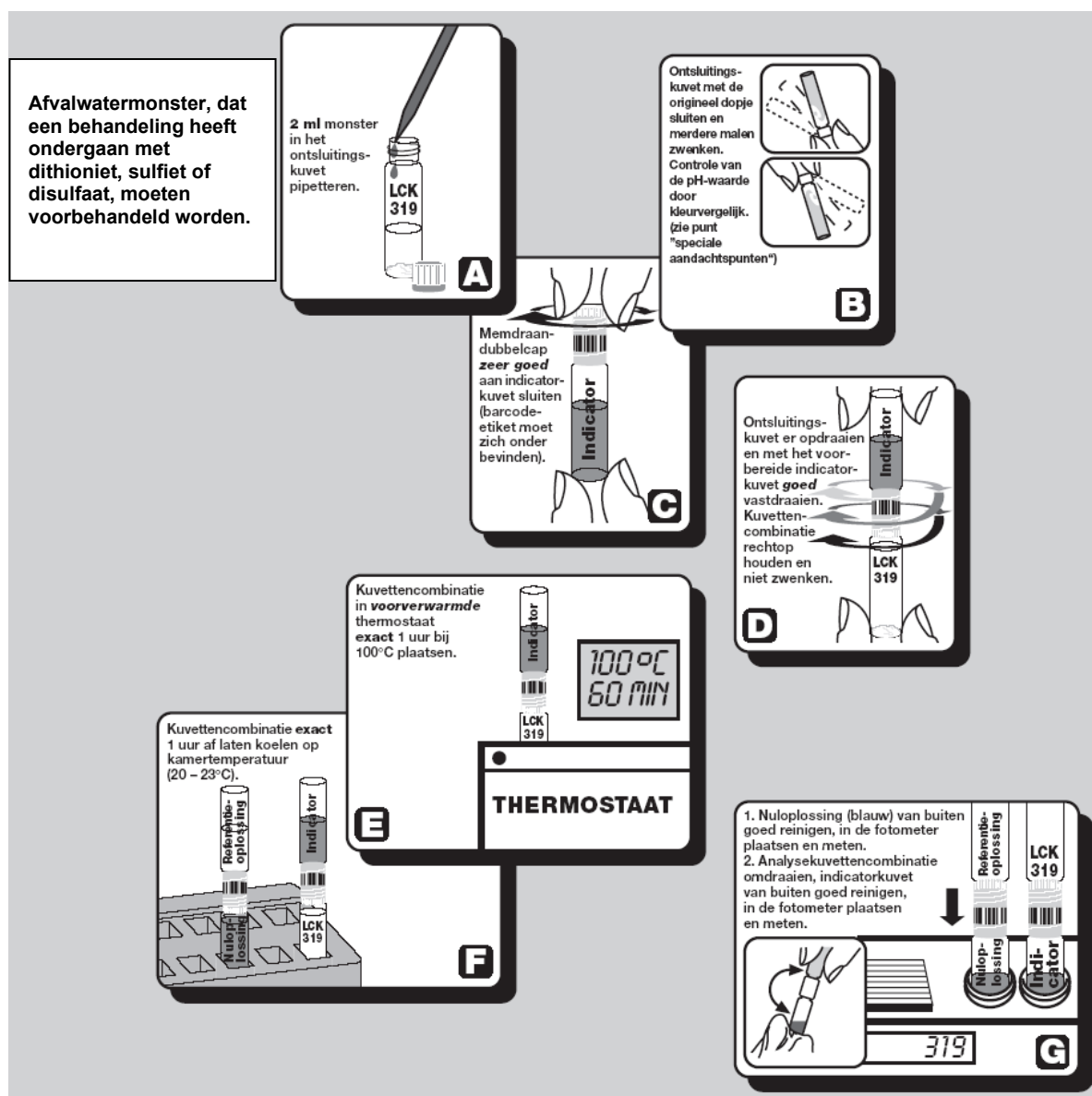
Hoge concentraties van deze ionen geven een te laag resultaat.

Afvalwatermonsters, die een behandeling met dithioniet, sulfiet of disulfiet ondergaan, moeten voorbehandeld worden. Hexacyanoferraat (tot 100 mg/l) wordt niet meegenomen. Oxidatiemiddelen (bv. hypochloride of waterstofperoxide) in het monster kunnen een lagere resultaat tot gevolg hebben, evenals het niet direct uitvoeren van de analyse.

De pH-waarde van het monster moet tussen pH 7 en 10 liggen. Als de pH niet correct is, moet het watermonster op de juiste pH gebracht worden:

- pH < 7 natronloog druppelgewijs toevoegen tot het aangegeven pH-bereik
- pH > 10 zwavelzuur druppelgewijs toevoegen tot het aangegeven pH-bereik, pH-waarde niet onder pH 7 brengen, omdat er dan blauwzuurgas (HCN-gas) ontstaat!!

De temperatuur van het watermonster en de reagentia moet tussen 15 en 25°C zijn. De analyse moet onmiddellijk na de monstername worden uitgevoerd.



Figuur 34: Schematische weergave van de uitvoering van de kuvettentest

In het VITO laboratorium werden op een beperkt aantal slibmonsters vergelijkende cyanide analyses uitgevoerd met het doorstroomanalyzesysteem (totaal en vrije cyaniden) en met de kuvettentest. Van 7 vaste monsters werden alkalische uitlogingen uitgevoerd conform CMA (1M NaOH, extractie overnacht). Het totaal en vrije cyanide gehalte in de uitlogingen werd geanalyseerd met het doorstroomanalyzesysteem conform CMA. Daarnaast werd dezelfde uitloging geanalyseerd in duplo met een testkit (bepaling van zwak gecomplexeerde cyaniden met kuvettentest). Voor de evaluatie van de efficiëntie van de kuvettentest werden een aantal gedopeerde oplossingen geanalyseerd; enerzijds werden de uitlogingen van de 7 monsters gedopeerd en anderzijds werd een blanco monster gedopeerd. In Tabel 30 zijn de resultaten weergegeven van de cyanide metingen.

De cyanide resultaten bepaald met de doorstroomanalysetechniek – referentiemethode – tonen aan dat 6 van 7 monsters cyaniden bevatten, telkens met een fractie vrije cyaniden. Vermits met de kuvettentest de zwak gecomplexeerde cyaniden bepaald worden is er geen eenduidige correlatie vast te leggen met het vrije of totale cyanidegehalte – de zwak gecomplexeerde cyaniden zijn het meest overlappend met de vrije cyaniden -, wat bevestigd wordt bij deze analyses. Bovendien tonen de metingen van de gedopeerde monsters aan dat de kuvettentest sterk onderhevig is aan interferenten waarbij zowel onderschattingen maar vooral significante overschattingen kunnen optreden. Bij bodem en grondwater monsters wordt deze kleurinterferenties minder verwacht.

Tabel 30: Bepaling van cyaniden met verschillende methoden

Monster	CN vrij doorstroomanalyse (n=1) mg/kg ds	CN totaal doorstroomanalyse (n=1) mg/kg ds	CN zwak gecompl. kuvettentest (n=2) mg/kg ds	Rendement dopering %
Blanco+spike				91%
20080814/1 20080814/spike	< 0,33	< 0,33	2,3 ± 8,8%	115%
20080815/1 20080815/spike	2,6	56	13 ± 1,3%	767%
20080816/1 20080816/spike	5,2	6,7	6,2 ± 7,9%	67%
20080817/1 20080817/spike	5,4	7,1	8,8 ± 0,6%	76%
20080818/1 20080818/spike	7,8	9,5	7,5 ± 4,0%	70%
20080819/1 20080819/spike	4,0	32	12 ± 15%	732%
20080820/1 20080820/spike	1,8	28	10 ± 16%	854%

Opmerking: de gedopeerde concentratie bij de kuvettentest is 0.2 mg/l CN.

Deze beperkte analysereeks indiceert dat de kuvettentest niet resulteert in vergelijkbare cyanideresultaten. Bovendien zijn de analyses sterk onderhevig aan interferenten. Wat betreft de interpretatie van de resultaten is er geen rechtstreekse link met de genormeerde parameter (wetgeving beschrijft vrije cyaniden ↔ kuvettentest zwak gecomplexeerde cyaniden).

Besluit cyaniden

De bepalingmethoden voor cyaniden in grondwater en bodem zijn operationeel gedefinieerd. In grondwater dienen totaal gehalten bepaald te worden, in bodem worden de vrije en totale cyaniden gemeten (hieruit worden de niet-chlooroxideerbare cyaniden berekend). Met de kuvettentest worden de zwak gecomplexeerde cyaniden bepaald, wat bijgevolg kan resulteren in *niet* vergelijkbare resultaten met de referentiemethoden voor vrije en/of totale cyaniden.

Niettegenstaande kunnen de kuvettentesten wel ingezet worden als screeningsmethode als indicatie voor de vrije cyaniden omdat het gehalte aan zwak gecomplexeerde cyaniden steeds hoger ligt dan aan vrije cyaniden, en bijgevolg zullen er nooit vals negatieve resultaten voorkomen.

5 ANALYSEDUUR

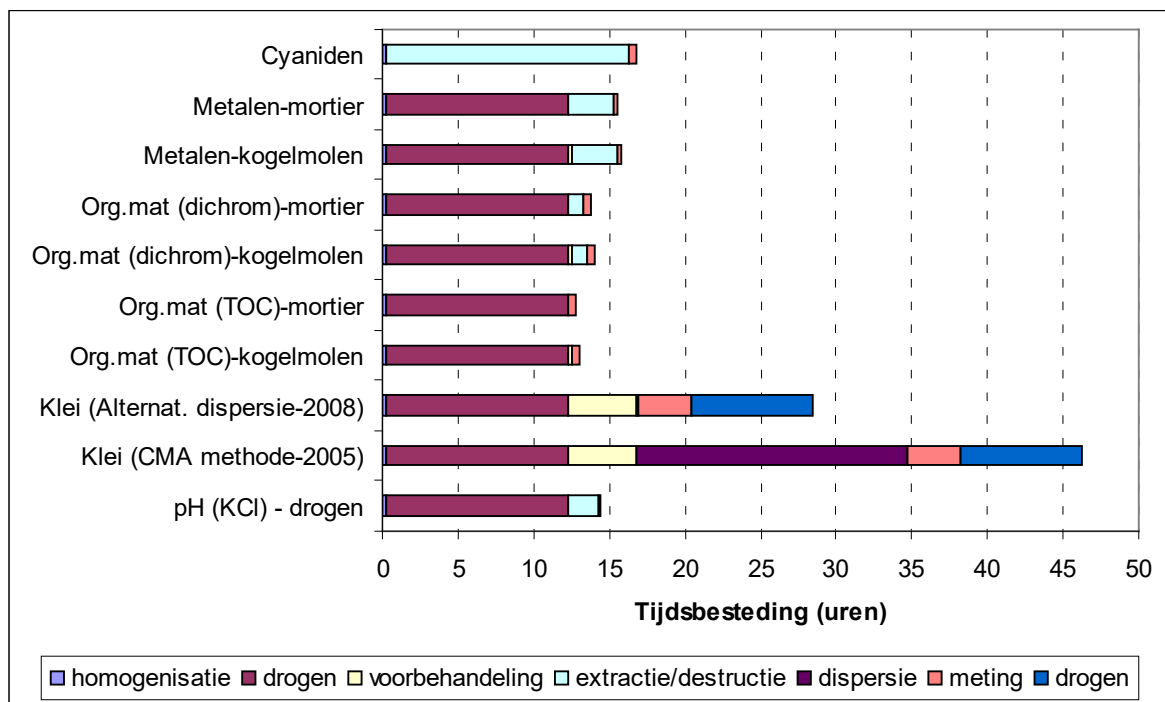
De minimale doorlooptijd van de analyse van een bodemonmonster wordt uiteraard bepaald door de meest tijdrovende analyse. Om een beeld te krijgen hiervan werd een inschatting gemaakt van de tijdsbesteding van de verschillende analyses voor het uitvoeren van een bodemkarakterisatie in het kader van Vlarebo. De aangegeven doorlooptijden van de betreffende analyses zijn uiteraard een inschatting omdat de analyse op zich meestal een aantal varianten toelaat die een verschillend tijdsbestek invullen. Bovendien speelt de organisatie van het betreffende laboratorium, de beschikbaarheid van het instrumentarium en personeel een cruciale rol in de uiteindelijke doorlooptijd van een analysemonster.

In Figuur 35 is een inschatting gegeven van de tijdsbesteding voor het uitvoeren van bodemanalysen wat betreft de bepaling van de parameters pH, klei, organisch materiaal, metalen en cyaniden.

Volgende veronderstellingen dienen in rekening gebracht te worden:

- in deze weergave werd uitgegaan van een continue werkschema en werd geen rekening gehouden met de bezetting van het instrumentarium of beschikbaarheid van personeel
- de tijdsbesteding werd opgesteld voor 1 analysemonster; bij een aantal stappen in het analysetraject kunnen verschillende monsters tegelijkertijd in bewerking genomen worden;
- voor het drogen van de bodemonsters (40°C en 105°C) werd een gemiddelde duur van 12 uur genomen; deze tijd kan variëren afhankelijk van type monster en de toegepaste droogtemperatuur;
- bij de meting van de monsters werd geen rekening gehouden met de noodzakelijke kalibraties en kwaliteitcontroles;

Uit deze figuur kan afgeleid worden dat de kleibepaling een cruciale factor speelt in de minimale doorlooptijd van de analyse van een bodemonmonster (uitgaande dat alle analyses dienen uitgevoerd te worden). Het verkorten van de analyseduur van de kleibepaling door toepassing van een alternatieve dispersiemethode (5 minuten opkoken of 10 minuten ultrasoon) zou een significante bijdrage leveren in de reductie van de totale analyseduur van een bodemonster.



Figuur 35: Inschatting tijdsbesteding bodemanalysen

6 BESLUIT

Sinds de implementatie van het compendium in 1996 (toen: AAC - Afvalstoffenanalyse Compendium) ter ondersteuning van de Vlarebo wetgeving^c, zijn de beschreven destructie- en analysemethoden in de loop der jaren sterk geëvolueerd. De analysemethoden die momenteel zijn opgenomen in het Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA) werden afgeleid op basis van bestaande Europese en/of Internationale normmethoden, aangevuld met bijkomend validatieonderzoek binnen het Vito laboratorium.

Sinds 1 juni 2008 is een herziene versie van de Vlarebo wetgeving^d in werking getreden. De normwaarden in de Vlarebo wetgeving zijn gebaseerd op de huidige beschikbare CMA methoden. Daarenboven worden binnen de verschillende Europese en Internationale normalisatiecommissies nieuwe normmethoden ontwikkeld en/of worden bestaande normmethoden herzien en aangepast aan de huidige beschikbare technieken.

Gezien de continue evolutie van nieuwe/aangepaste analyse(norm)methoden op Europees en Internationaal niveau werden de huidige CMA analysemethoden voor de karakterisatie van bodem- en waterbodemonsters doorgelicht, steeds met het oog op het wetgevend kader. Enerzijds werd de onderbouwing van de huidige CMA methoden geïnventariseerd (paragraaf 3) en anderzijds werd getoetst of vereenvoudigingen van de bestaande CMA methoden mogelijk zijn, resulterend in een tijdswinst en/of een kostenreductie van de analyse, en bijkomend werd onderzocht of alternatieve (snellere) methoden beschikbaar zijn (paragraaf 4).

Bij inzetbaarheid van alternatieve of aangepaste methoden werd steeds geëvalueerd of de methode resulteert in gelijkwaardige resultaten met de huidige CMA methode, of de methode eerder inzetbaar is als screeningsmethode met een indicatie van het gehalte van de te meten parameter. Screeningsmethoden zijn complementair aan de laboratoriummethoden. Ook bij de Europese en Internationale normalisatiecommissies wordt het belang van deze screeningstechnieken meer en meer naar waarde geschat. Binnen CEN/TC 292 *Characterization of waste* wordt momenteel gewerkt aan een leidraad voor de keuze en toepassing van dit soort screeningsmethoden voor de karakterisering van afval. Ook binnen ISO/TC 190 *Soil quality* wordt een richtlijn hieromtrent uitgeschreven. Vito is actief betrokken bij het op punt stellen van de leidraad binnen CEN/TC 292 en kan op termijn aangeven op welke wijze de inzetbaarheid van screeningsmethoden in Vlaanderen kan geïmplementeerd worden.

Bij evaluatie van de verschillende CMA methoden komt duidelijk naar voren dat de kleibepaling een tijdrovende analyse is. In deze studie werd onderzocht of de langdurige dispersiestap van 18 uur kon gereduceerd worden naar ± 10 minuten. De uitgevoerde vergelijkende analyses zijn positief. De verkorte methode zal verder beoordeeld worden in een proefronde (4-tal bodemonsters) met de verschillende erkende laboratoria (juni 2009). Deze aanpassing van de methode kan de tijdsduur van de kleibepaling (uitgaande van een continue werkschema) reduceren van ± 2.5 dag naar ± 1.5 dag. De vereenvoudiging van de methode voor kleibepaling zal voornamelijk zijn impact hebben op de tijdsduur van de analyse dan wel op een kostenreductie van de analyse.

^c Besluit van de Vlaamse Regering van 5 maart 1996 houdende vaststelling van het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering (Vlarebo).

^d Decreet van 27 oktober 2006 betreffende de bodemsanering en de bodembescherming en het Besluit van de Vlaamse Regering van 14 december 2007 houdende vaststelling van het Vlaams reglement betreffende de bodemsanering en de bodembescherming (Vlarebo).

Bij de bepaling van de metalen in (water)bodemmonsters werd de inzetbaarheid van een verwarmbare destructieblok (105°C, 2 uur) geëvalueerd t.o.v. de microgolfdestructie. Het gebruik van de verwarmbare destructieblok in vergelijking met de microgolfdestructie resulteert niet zozeer in tijdswinst, maar is voornamelijk minder arbeidsintensief. Bij gebruik van een destructieblok bij 105°C en HF:HNO₃:HCl destructie bij atmosferische druk, kan men vaststellen dat dit voor de genormeerde Vlarebo metalen enkel een invloed heeft op het destructierendement van het element Cr (gemiddelde onderschatting van 10%). In de Werkgroep Anorganische Analyses zal navraag gedaan worden naar de noodzaak om deze destructietechniek binnen de laboratoria te implementeren.

Het gebruik van een ultrasoon extractie (30 minuten, KT°, HNO₃:HCl) daarentegen vindt zijn meerwaarde als screeningsmethode gezien deze destructiemethode eenvoudig is in gebruik en binnen een korte tijdspanne kan worden uitgevoerd. De bekomen resultaten zijn echter wel indicatief omdat onvolledige rendementen t.o.v. de referentiemethode worden bekomen. Voornamelijk voor de elementen Ni en Cr is dit sterk uitgesproken. Voor de overige elementen (As, Cd, Cu, Pb, Zn) wordt steeds een terugvinding van meer dan 80% t.o.v. de referentiemethode gevonden.

In onderstaande tabel wordt een samenvatting gegeven voor welke parameters mogelijks vereenvoudigingen aan de CMA procedures kunnen worden uitgevoerd die kunnen leiden tot vergelijkbare analyseresultaten.:

Parameter	Vereenvoudiging
pH	-
Organisch materiaal	-
Cyaniden	-
Kleibepaling	Verkorten dispersiestap (van 18 uur naar ± 10 min.)
Metalen	Destructieblok bij 105°C met HF:HNO ₃ :HCl (mits randvoorwaarden) EDXRF analyses (mits randvoorwaarden)
Kwik	Directe meting (thermische ontbinding, amalgamatie, AAS meting)
Kjeldal-N	Alternatieve bepalingmethoden oa. discrete analyser

Als screeningsmethoden kunnen volgende procedures naar voren geschoven worden:

Parameter	Screeningsmethoden
Cyaniden	Test kits (zwak gecomplexeerde cyaniden)
Metalen	EDXRF analyses Destructieblok 105°C met HNO ₃ :HCl Ultrasoon (30 min. bij KT°) met HNO ₃ :HCl

Per parameter(groep) wordt hieronder een beschrijving gegeven van de bekomen bevindingen:

Voor de **bepaling van de pH** in bodemmonsters worden de analyses uitgevoerd op bodemmonsters gedroogd bij 40°C en afgezeefd over 2 mm conform ISO 10390 (zelfde voorbehandeling als bij de kleibepaling). Voorgaande Vito studies hebben aangetoond dat de manier en de duur van de uitloging minder kritisch is mits een minimale contacttijd van 2

uur wordt gerespecteerd. Een minimale contacttijd tussen bodem en KCl (1M) oplossing van 2 uur is noodzakelijk. In het kader van de Vlarebo wetgeving ligt het relevante pH gebied tussen pH 4 en 7.

Voor de **bepaling van het gehalte aan organisch materiaal** kan men op basis van de beschikbare gegevens stellen dat de *elementaire analysemethode* (TOC), conform de internationale standaard ISO 10694:1995 (of EN 13137:2001), een rechtstreekse selectieve analyse toelaat van het koolstof gehalte en bijgevolg als referentiemethode de voorkeur geniet. Deze methode is ook opgenomen in de Horizontale EN ontwerpmethode.

Niettegenstaande de dichromaatmethode een oxidatierendement heeft van gemiddeld 95% t.o.v. de TOC analysemethode, kan rekening houdend met de meetspreiding, gesteld worden dat de *dichromaatmethode* (conform ISO 14235:1998) resulteert in vergelijkende analyseresultaten, maar strekt minder tot aanbeveling omwille van mogelijke interferenties en het gebruik van toxische stoffen. De methode wordt wel weerhouden als een gelijkwaardige alternatieve meetmethode.

De *gloeiverliesmethode* kan niet toegepast worden omdat deze methode te sterk onderhevig is aan interferenties en geen accurate bepaling van het organisch koolstof gehalte toelaat.

Wat betreft de voorbehandeling van het monster, werd binnen de Werkgroep Anorganische Analyses afgesproken dat het monster mag gedroogd worden bij 105°C en minimaal dient verfijnd te worden met de mortier (bij voorkeur malen met kogelmolen of schijvenmaalmolen) zodat éénzelfde analyseportie kan bereid worden voor het uitvoeren van de metaalanalyses en de TOC/dichromaat analyses.

Voor de **bepaling van het kleigehalte** werd de CMA methode afgeleid van ISO 11277. In 2001 werd op basis van een aantal vergelijkende testen de ISO methode geoptimaliseerd zodat een verkorting van de voorbehandelingsmethode van de kleibepaling kon worden doorgevoerd. De duur van de voorbehandelingsmethode werd gereduceerd van 5 dagen naar max. 5,5 uur. Tijdens deze voorbehandelingsstappen worden sequentieel de carbonaten, het organisch materiaal en de zouten en gipsen verwijderd. Ultrasonische behandelingen (bij 70°C) bij het verwijderen van de carbonaten en het organisch materiaal, en het toepassen van centrifugatie bij de wasstap, maken het mogelijk om een verkorting van de voorbehandeling uit te voeren. In de huidige studie (2008) werd bijkomend geëvalueerd of de dispersiestap eveneens kan ingekort worden (momenteel 18 uur). De vergelijkende analyseresultaten waarbij de duur van de dispersiestap drastisch werd ingekort door gebruik te maken van ultrasonische trillingen (10 minuten) of opkoken gedurende 5 minuten zijn positief.

Deze aanpassing van de methode kan de tijdsduur van de kleibepaling (uitgaande van een continue werkschema) reduceren van ± 2.5 dag naar ± 1.5 dag. De vereenvoudiging van de methode voor kleibepaling zal voornamelijk zijn impact hebben op de tijdsduur van de analyse dan wel op een kostenreductie van de analyse.

Voor de **bepaling van de metalen en fosfor** in bodem/waterbodem werd de destructie met HF:HCl:HNO₃ conform CMA/II/A.3 weerhouden als referentiemethode.

Als alternatieve techniek biedt de *EDXRF* spectrometer, een niet-destructieve en snelle techniek, zeker zijn meerwaarde in een analyselaboratorium. Met deze techniek is het mogelijk om kwantitatieve metingen uit te voeren en daarbij een totaalsamenstelling te bekomen van het te analyseren monster. De techniek laat toe om een beeld te verkrijgen van alle aanwezige detecteerbare verdachte stoffen/contaminanten. Echter is de EDXRF techniek minder gevoelig dan de ICP-AES analyse en vooral voor de elementen Cd en Hg

levert dit een probleem op bij toetsing aan de huidige 'Richtwaarden van de bodemkwaliteit'. De EDXRF techniek is bijgevolg complementair aan de ICP-AES techniek en vraagt een bijkomende investering.

Bij de destructie van monsters speelt de combinatie van de gebruikte zuren, de druk en de temperatuur van het ontsluitingsproces een belangrijke factor in het uiteindelijke ontsluitingsrendement. De invloed van deze factoren is element afhankelijk en voornamelijk voor de elementen Cr en Ni zijn deze bepalend. Bij gebruik van de microgolf waarbij de combinatie van druk en temperatuur resulteert in een efficiënt destructieproces worden met HF:HNO₃:HCl maximale rendementen bekomen. Bij gebruik van een destructieblok bij 105°C en HF:HNO₃:HCl destructie bij atmosferische druk, kan men vaststellen dat dit een invloed heeft op het element Cr. Indien men een aqua regia ontsluiting uitvoert in combinatie met de destructieblok bij 105°C, resulteert dit in lagere destructierendementen, voornamelijk voor de elementen Cr en Ni.

Bij toepassing van de *HF:HNO₃:HCl destructie met destructieblok bij 105°C* worden voor de elementen As, Cu, Pb, Ni, Zn niet significant verschillende resultaten bekomen t.o.v. de referentiemethode. De gemiddelde rendementen zijn gesitueerd tussen 95% en 106%. Voor het element Cd ligt het gemiddeld rendement bij 116% en zijn de resultaten significant verschillend, echter in absolute waarde zijn deze verschillen beperkt (max. 0.4 mg/kg ds). Afwijkingen waarschijnlijk toe te schrijven aan de bepalingmethode. Voor het element Cr zijn de resultaten significant verschillend en wordt er een gemiddelde onderschatting van 11% bekomen.

Bij het gebruik van de *HNO₃:HCl destructie* kunnen afhankelijk van het element lagere rendementen worden bekomen. Bij het gebruik van de *destructieblok bij 105°C* worden voor de elementen Cd, Cu en Pb niet significant verschillende resultaten bekomen in vergelijking met de referentiemethode, met gemiddelde rendementen van respectievelijk 97%, 92% en 91%. Voor het element Ni wordt slechts een gemiddeld rendement van 75% bekomen en voor Cr is er zelfs een daling tot 57%.

Bij een *ultrasone extractie (30 minuten, kamertemperatuur) met HNO₃:HCl* worden voor de meeste elementen verlaagde rendementen bekomen. Voor de elementen Ni en Cr zijn deze gemiddeld respectievelijk 55% en 38%. Ondanks deze lage rendementen kan deze snelle en eenvoudige screeningsmethode een beeld geven van de aanwezige elementen.

Het gebruik van de verwarmbare destructieblok in vergelijking met de microgolfdestructie resulteert niet zozeer in tijdswinst, maar is voornamelijk minder arbeidsintensief. Bij aankoop van het nodige instrumentarium zal een microgolf duurder zijn dan de verwarmbare destructieblok, echter bij deze laatste zijn de werkingskosten hoger omdat wegwerpbare recipiënten worden gebruikt.

Ultrasoon extractie (30 minuten) daarentegen is eenvoudig in gebruik en kan binnen een korte tijdspanne worden uitgevoerd. De bekomen resultaten zijn echter wel indicatief omdat onvolledige rendementen t.o.v. de referentiemethode worden bekomen.

Het gebruik van verschillende temperatuur en druk instellingen en combinatie van zuren bij de destructie kan leiden tot verschillen in terugvinding. Voornamelijk voor de elementen Ni en Cr is dit sterk uitgesproken. Voor de overige elementen (As, Cd, Cu, Pb, Zn) wordt steeds een terugvinding van meer dan 80% t.o.v. de referentiemethode gevonden.

Voor de directe **bepaling van Hg in bodemonsters** biedt de direct mercury analyser (DMA) techniek mogelijkheden om ingezet te worden voor analyses in het kader van Vlarebo wetgeving. Op basis van de beschikbare gegevens kan gesteld worden dat de prestatiekenmerken van deze techniek voldoen. Deze techniek vraagt echter een bijkomende investering. Bijkomend dient opgemerkt te worden dat indien voor de andere metalen een destructie wordt uitgevoerd, het destruaat eveneens kan gebruikt worden voor de bepaling van Hg. Het gebruikte analysetoestel voor de bepaling van Hg in vloeistoffen kan ook ingezet worden voor Hg metingen in grondwater.

Voor de **bepaling van het totale cyanide gehalte** mag enerzijds de doorstroomanalysemethode (CMA/2/I/C.2.2) uitgevoerd worden en anderzijds de fotometrische bepaling na manuele destillatie (CMA/2/I/C.2.1). Voor de bepaling van de **vrije cyaniden** mag enkel de doorstroomanalysemethode worden toegepast (CMA/2/I/C.2.3). Het gehalte aan **niet chlooroxideerbare cyaniden** wordt berekend uit het verschil van het totaal cyanidegehalte en het vrije cyanidegehalte. Voor de bepaling van het totale cyanide en het vrije cyanide gehalte in bodem is het noodzakelijk om voorafgaandelijk een uitloging uit te voeren met NaOH gedurende 16 uur. De extraduur van 16 uur wordt gehanteerd in de verschillende normmethoden voor de bepaling van cyaniden in bodem. Verkorting van de extraduur kan resulteren in een lagere cyanideconcentratie. De bepalingmethoden voor cyaniden in grondwater en bodem zijn operationeel gedefinieerd. Met de kuvettentest worden de zwak gecomplexeerde cyaniden bepaald wat zal resulteren in niet gelijkwaardige resultaten met de vrije en/of totaal cyaniden. Niettegenstaande kunnen de kuvettentesten wel ingezet worden als screeningsmethode (als indicatie voor vrije cyaniden) omdat het gehalte aan zwak gecomplexeerde cyaniden steeds hoger ligt dan aan vrije cyaniden, en bijgevolg zullen er nooit vals negatieve resultaten voorkomen. Bij de kuvettentest wordt een extractie gedurende 1 uur uitgevoerd bij 100°C.

7 REFERENTIES

- ¹ P. Seuntjens, J. Bierkens, J. Patyn, K. Tirez, D. Wilczek, R. Smolders en D. Lagrou, *Herziening achtergrondwaarden zware metalen in bodem*, VITO rapport 2006/IMS/R/367, 2006.
- ² C. Vanhoof, B. Vanhasselt, K. Duyssens en K. Tirez, *Bepaling van pH in bodem*, VITO rapport 2007/MIM/R/023.
- ³ Nelson D.W. and L.E. Sommers, *Total carbon, organic carbon and organic matter*, In: Methods of Soil Analysis, Part 2 – Chemical and Microbiological Properties, 2nd Ed., Edited by A.L. Page, R.H. Miller and D.R. Keeney, American Society of Agronomy, Madison, WI, 1982.
- ⁴ AVNM-project 218: *Karakterisering organische stof: Haalbaarheidsstudie naar genormaliseerde methoden voor de bepaling van de beschikbaarheid en rol van organische stof in grond,- afval- en bouwstoffen m.b.t. verhoging van de uitloging van slecht water-oplosbare verontreinigingen*, R.N.J. Comans, J. Filius, A. Van Zomeren, H.A. van der Sloot, april 2000.
- ⁵ J. Lauwers, V. Corthouts, K. Tirez, N. De Brucker, *Vergelijkend onderzoek voor de bepaling van het gehalte aan organisch materiaal in bodem*, VITO rapport 2000/MIM/R/076.
- ⁶ C. Vanhoof en K. Tirez, *Bepaling van organische stof/koolstof in vaste stoffen*, VITO rapport 2003/MIM/R/191.
- ⁷ C. Vanhoof, K. Duyssens en K. Tirez, *Bepaling van het organische koolstofgehalte in bodem*, VITO rapport 2006/MIM/R/075.
- ⁸ C. Vanhoof, Groep AN en K. Tirez, *Project Horizontal – Anorganische resultaten*, VITO rapport 2007/MIM/R/182.
- ⁹ ISO 14235:1998 Soil quality - Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.
- ¹⁰ EN 12879:2000 Characterization of sludges - Determination of the loss on ignition of dry mass.
- ¹¹ EN 13137: 2001 Characterization of waste - Determination of total organic carbon (TOC) in waste, sludges and sediments.
- ¹² ISO 10694:1995 Soil quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).
- ¹³ K. Tirez, G. Vanermen, Groep AN en OR, C. Vanhoof en S. Bleyen, *Prestatiekenmerken Vlarebo parameters*, VITO rapport 2004/MIM/R/071.
- ¹⁴ K. Tirez, V. Corthouts, B. Noten en J. Lauwers, *Bepaling van het kleigehalte – Onderzoek naar verkorting van de voorbehandeling en gebruik van alternatieve detectiemethoden*, VITO rapport 2001/MIM/R/114.
- ¹⁵ ISO 11277: 1998 Soil quality – Determination of particle size distribution in mineral soil material – Method by sieving and sedimentation.
- ¹⁶ NEN 5753 Bodem - Bepaling van lutumgehalte en korrelgrootte van grondmonsters met behulp van zeef en pipet.
- ¹⁷ C. Vanhoof en K. Tirez, *Extractie/destructiemethoden voor de bepaling van zware metalen in vaste monsters*, VITO rapport 2002/MIM/R/116, 2002.
- ¹⁸ EN 13656 – Characterisation of waste – Microwave assisted digestion with hydrofluoric, nitric and hydrochloric acid mixture for subsequent determination of elements, May 2002.

-
- ¹⁹ C. Vanhoof, B. Noten, V. Corthouts en K. Tirez, *ED-XRF als kwantitatieve analysetechniek voor de bepaling van metalen in bodems*, VITO rapport 2002/MIM/R/118, 2002.
- ²⁰ C. Vanhoof, B. Noten en K. Tirez, *Inzetbaarheid van EDXRF bij bodemanalysen*, VITO rapport 2004/MIM/R/30, 2004.
- ²¹ J. de Koning, *Cyaniden - eigenschappen, analyse en behandeling van cyanidehoudend afvalwater*, ISSN 0169-6246, TU Delft, 1994.
- ²² C. Vanhoof, K. Duyssens en K. Tirez, *Bepaling van cyaniden: evaluatie proefronde*, VITO rapport 2002/MIM/R/011, 2002.
- ²³ EN 13342 Characterization of sludges – Determination of Kjeldahl-N.
- ²⁴ STOWA (Stichting toegepast onderzoek Waterbeheer), bepaling van de lutumfractie in waterbodems, 92-02, p. 67
- ²⁵ Martin Konert and Jef Vandenberghe, *Comparison of laser grain size analysis with pipette and sieve analysis: a solution for the underestimation of the clay fraction*, *Sedimentology*, 44, 1997, 523 -535.
- ²⁶ Bart Vandecasteele en Bruno De Vos, *Relationship between soil textural fractions determined by the sieve-pipette method and laser diffractometry*, 2001, Ministerie van de Vlaamse Gemeenschap, Instituut voor Bosbouw en wildbeheer, IBW Bb R 2001.003.
- ²⁷ L. Beuselinck, G. Govers, J. Poesen, G. Degraer, L. Froyen, *Grain-size analysis by laser diffractometry: comparison with the sieve-pipette method*, *Catena*, 32, 1998, 193-2078.
- ²⁸ Christa Cornelis, *Vergelijking tussen twee methoden voor granulometriebepaling*, VITO rapport, 1993, MIE/DI9331.
- ²⁹ Kurt Vanderheyden, *Vergelijking tussen twee methoden voor granulometrie bepaling van sedimenten*, Industriële hogeschool van het Gemeenschappelijk onderwijs Limburg, afstudeerwerk uitgevoerd op VITO, 1995.
- ³⁰ NEN 5753:2006 Bodem – Bepaling van het lutumgehalte en de korrelgrootteverdeling in grond en waterbodem met behulp van zeef en pipet.
- ³¹ *Validatie aangepaste lutumbepaling AP04*, VROM project zaaknummer 200106090, Tauw Laboratories B.V., november 2001.
- ³² Gee G.W. and Bauder J.W., *Particle-size Analysis*, In: *Methods of Soil Analysis, Part 1 – Physical and Mineralogical Properties*, 2nd Ed., Edited by A. Klute, American Society of Agronomy, Madison, WI, 1986.
- ³³ A. Hereter, R. Jossa and X. Candela, *Changes in particle-size distribution influenced by organic matter and mechanical or ultrasonic dispersion techniques*, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 33 (7&8), 2002, 1351-1362.
- ³⁴ H. Mayer, A. Mentler, M. Papakyriacou, N. Rampazzo, Y. Marxer and W. Blum, *Influence of vibration amplitude on the ultrasonic dispersion of soils*, *Int. Agrophysics*, 2002, 16, 53-60.
- ³⁵ EN 15309:2007 Characterization of waste and soil: Determination of the elemental composition by X-ray fluorescence.
- ³⁶ EPA 7473:1998 *Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry*.
- ³⁷ EPA Innovative Technology Verification Report, *Field Measurement Technology for Mercury in Soil and Sediment*, Milestone Inc. 's, *Direct Mercury Analyzer (DMA)-80*, EPA/600/R-04/012, 2004.

³⁸ K. Ashley, R.N. Andrews, L. Cavazos and M. Demange, *Ultrasonic extraction as a sample preparation technique for elemental analysis by atomic spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 2001, 16, 1147-1153.

³⁹ K. Ahsley, R. Song, C.A. Esche, P.C. Schlecht, P.A. Baron and T.A. Wise, *Ultrasonic extraction and portable anodic stripping voltammetric measurement of lead in paint, dust wipes, soil and air: An interlaboratory evaluation*, J. Environ. Monit., 1999, 1, 459-464.

⁴⁰ J. Cooper, J.A. Bolbot, S. Saina and S.J. Setford, *Electrochemical Method for the rapid on Site Screening of Cadmium and Lead in Soil and Water samples*, Water Air Soil Pollut., 2007, 179, 193-195.