

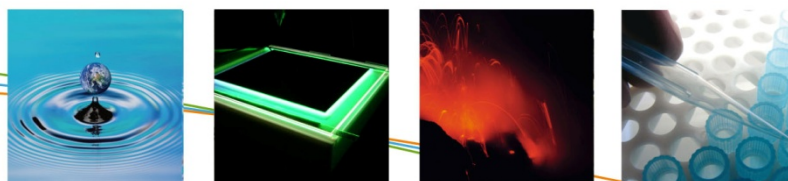
Eindrapport

Evaluatie discrete analyser voor de analyse van uitlogingen/destructies van afvalmonsters

C. Vanhoof, A. Cluyts, E. Poelmans, W. Wouters en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van OVAM:
2012/MANT/R/03

April 2012



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

SAMENVATTING

Voor de analyse van anionen en kationen in water die in het kader van de Vlaamse wetgeving worden uitgevoerd, wordt de discrete analyser meer en meer ingezet. Deze toestellen zijn geautomatiseerde spectrofotometers met een grote flexibiliteit en mogelijkheid tot grote omzet van parameters en monsters. De huidige CMA-methoden omvatten echter enkel manuele en /of doorstroomanalysemethoden voor deze parameters en er is geen controle over de juistheid en inzetbaarheid van de gebruikte procedures met de discrete analyser binnen de verschillende laboratoria. Bijgevolg is het noodzakelijk om na te gaan of deze methoden universeel inzetbaar zijn voor de matrices relevant in het kader van afvalstoffenanalyses en of de kwaliteit en betrouwbaarheid van de analysedata voor deze parameters kan worden gegarandeerd.

Binnen het VITO laboratorium werd de inzetbaarheid van de discrete analyser geëvalueerd voor de bepaling van de volgende parameters:

- Bepaling van ammonium in neutraal en in zuur milieu (matrix: bodemverbeterende middelen)
- Bepaling van nitraat en nitriet met de hydrazine methode en de Cd reductie methode(matrix: bodemverbeterende middelen)
- Bepaling van chloride met de thiocynaatmethode (matrix: eluaten, bomontsluitingen)
- Bepaling van sulfaat met de turbidimetrische methode (matrix: eluaten, bomontsluitingen)

Voor de parameter fluoride werd geen validatie uitgevoerd omdat deze parameter niet is opgenomen in ISO/DIS 15923.

Voor de bepaling van de stikstof parameters in **compost en digestaten** werd vastgesteld dat de discrete analyser techniek qua bepalingsgrenzen en qua precisie voldoet aan de vooropgestelde eisen. Echter wat betreft de juistheid kunnen er bij de discrete analyser problemen optreden. Bij analyse van deze monsters werd vastgesteld dat de matrix een belangrijke invloed kan hebben op het analyseresultaat. Indien het gehalte aan de te bepalen parameter voldoende hoog is zodat het monster kan verdund worden (minimum 10x) kunnen de matrixeffecten gereduceerd worden en is analyse met discrete analyser mogelijk. De nodige controles dienen ingebouwd te worden omdat de matrix mogelijks kan leiden tot een foutief resultaat.. Mogelijkheden om de invloed van de matrix/kleur na te gaan zijn:

- Inzetten van meerdere verdunningen van het monster
- Doperen van het monster
- Kleurcorrectie uitvoeren
- Absorbantie van het blanco monster i.e. zonder toevoeging van kleurreagentia, controleren om te verifiëren dat de kleur geen significante bijdrage levert bij de analytische bepaling

Matrix: compost en digestaten – parameters: ammonium, TON (totaal oxideerbare N, = som van nitraat+nitriet)

- *Inzetbaar:* Bij de bepaling van **ammonium in waterige extracten van compost en digestaten** kan de discrete analyser techniek worden ingezet. Omwille van het hoge(re) ammoniumgehalte in deze monsters dienen de monsters sterk verdund te worden waardoor mogelijke matrixeffecten gereduceerd worden.
- *Inzetbaar:* Bij de bepaling van **ammonium in destructieoplossingen van Kjeldahl-N of totaal N na destillatie** worden vergelijkbare resultaten bekomen tussen de discrete analyser en de referentiemethode (doorstroomanalyse). Belangrijk hierbij is dat de kalibratielijn in hetzelfde medium wordt opgesteld als deze van de te analyseren monsters.

- **Beperkt inzetbaar:** Voor de bepaling van **TON in waterige uitlogingen van composten, digestaten en effluenten van de mestverwerking met de hydrazinemethode** is de discrete analyser beperkt inzetbaar. Omwille van matrixeffecten en het mogelijk lage gehalte aan TON in de monsters (waardoor de monsters onvoldoende kunnen verdund worden), is de inzetbaarheid van de discrete analyser beperkt. Analyses van onverdunde monsters zijn bovendien sterk belastend voor het meetsysteem. Indien het gehalte aan TON hoog is en het monster bijgevolg voldoende kan verdund worden, is de discrete analyser techniek inzetbaar.
- **Niet inzetbaar:** Voor de bepaling van **TON in waterige uitlogingen van composten en digestaten met de Cd kolom methode** is de discrete analyser niet inzetbaar. Omwille van de aanwezige matrix wordt de Cd reductiekolom sterk vervuild waardoor de reductie efficiëntie ondermaats is.
- **Inzetbaar:** Voor de bepaling van **TON in waterige uitlogingen van effluenten van de mestverwerking met de Cd kolom methode** is de discrete analyser toepasbaar. Gezien het hogere gehalte aan TON in dit monstertype kan het monster voldoende verdund worden en is de discrete analyser techniek inzetbaar.

Matrix: eluaten – parameters: chloride, sulfaat

Aandachtspunt bij deze bepaling is de pH waarde van het te analyseren monster. De uitgevoerde metingen hebben aangetoond dat hoge pH waarden een invloed hebben op de sulfaat bepaling.

- **Inzetbaar:** De methode is toepasbaar voor de bepaling van chloride in **eluaten**. Een meetgebied vertrekkende vanaf 10 mg Cl/l volstaat om te voldoen aan de vereiste bepalingsgrens van 20 mg/l voor de analyse van eluaten in het kader van stortplaatsen.
- **Inzetbaar:** De methode is toepasbaar voor de bepaling van sulfaat in **eluaten**. Een meetgebied vertrekkende vanaf 10 mg SO₄/l volstaat om te voldoen aan de vereiste bepalingsgrens van 20 mg/l voor de analyse van eluaten in het kader van stortplaatsen.

Matrix: ontsluitingsoplossingen na bodemverbranding - parameters: chloride, sulfaat

- **Beperkt inzetbaar:** De methode is niet toepasbaar voor de bepaling van chloride in **ontsluitingsoplossingen na bomverbranding** omdat de vereiste bepalingsgrens van 1.5 mg Cl/l (0.5 g monster in 50 ml) analytisch niet haalbaar is. Validatie binnen het laboratorium is noodzakelijk om aan te tonen dat een meetgebied vanaf 1 mg/l haalbaar is.
- **Beperkt inzetbaar:** De methode is beperkt toepasbaar voor de bepaling van sulfaat in **ontsluitingsoplossingen na bomverbranding**. De vereiste bepalingsgrens van 3 mg SO₄/l (0.5 g monster in 50 ml) kan analytisch een probleem vormen. Validatie binnen het laboratorium is noodzakelijk om aan te tonen dat een meetgebied vanaf 3 mg/l haalbaar is.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	III
Lijst van tabellen	V
Lijst van figuren	VI
HOOFDSTUK 1. Analyse van anionen en kationen	7
1.1. <i>Inleiding</i>	7
1.2. <i>Spectrofotometrische bepaling van anionen en kationen</i>	7
1.3. <i>Evaluatie inzetbaarheid van de discrete analyser</i>	10
1.3.1. <i>Werkwijze van de discrete analyser</i>	11
1.3.2. <i>Validatie van de discrete analyser methoden</i>	12
HOOFDSTUK 2. Bepaling van ammonium in neutraal en zuur medium	13
2.1. <i>Principe</i>	13
2.2. <i>Interferenties</i>	13
2.3. <i>Reagentia</i>	13
2.4. <i>Resultaten ammonium in water</i>	14
2.5. <i>Resultaten ammonium in waterige uitlogingen van compost en digestaten</i>	15
2.6. <i>Resultaten ammonium in destructie oplossingen van compost en digestaten</i>	17
2.7. <i>Besluit</i>	18
HOOFDSTUK 3. Bepaling van som van nitraat en nitriet (TON) met de hydrazine methode	19
3.1. <i>Principe</i>	19
3.2. <i>Interferentie</i>	19
3.3. <i>Reagentia</i>	19
3.4. <i>Resultaten TON met hydrazine in ultra puur water</i>	20
3.5. <i>Resultaten TON (hydrazine) in waterige uitlogingen van compost, digestaten en effluenten</i>	21
3.6. <i>Besluit</i>	23
HOOFDSTUK 4. Bepaling van som van nitraat en nitriet (TON) met een cadmiumkolom	24
4.1. <i>Principe</i>	24
4.2. <i>Interferentie</i>	24
4.3. <i>Reagentia</i>	24
4.4. <i>Resultaten TON met Cd kolom in ultra puur water</i>	25

4.5.	<i>Resultaten TON (Cd kolom) in waterige uitlogingen van compost, digestaten en effluënten</i>	26
4.6.	<i>Besluit</i>	27
HOOFDSTUK 5.	Bepaling van chloride met de thiocynaatmethode	29
5.1.	<i>Principe</i>	29
5.2.	<i>Interferentie</i>	29
5.3.	<i>Reagentia</i>	29
5.4.	<i>Resultaten chloride in ultra puur water</i>	29
5.5.	<i>Resultaten chloride in eluaten</i>	30
5.6.	<i>Bepaling van chloride na bomontstluiting</i>	32
5.7.	<i>Besluit</i>	33
HOOFDSTUK 6.	Bepaling van sulfaat met de turbidimetrische methode	35
6.1.	<i>Principe</i>	35
6.2.	<i>Interferentie</i>	35
6.3.	<i>Reagentia</i>	35
6.4.	<i>Monstervoorbehandeling</i>	35
6.5.	<i>Resultaten sulfaat in ultra puur water</i>	35
6.6.	<i>Resultaten sulfaat in eluaten</i>	36
6.7.	<i>Resultaten sulfaat na bomontstluiting</i>	38
6.8.	<i>Besluit</i>	39
HOOFDSTUK 7.	Besluit	40
Literatuurlijst		43

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Voorbeeld methode instellingen _____	11
Tabel 2 Prestatiekenmerken voor de parameter NH ₄ (neutraal medium) in water _____	14
Tabel 3 Resultaten en rendement van ammonium in waterige uitlogingen van compost en digestaten _____	16
Tabel 4 Resultaten van ammonium(zuur medium) na dopering _____	18
Tabel 5 Prestatiekenmerken voor de parameter TON met hydrazine in water _____	20
Tabel 6 Resultaten van TON (hydrazine) in waterige uitloging van compost en digestaten _____	22
Tabel 7 Resultaten van TON (hydrazine) in waterige uitloging van effluenten _____	23
Tabel 8 Prestatiekenmerken voor de parameter TON in ultra puur water _____	25
Tabel 9 Resultaten van TON (Cd kolom) in waterige uitloging van effluenten _____	27
Tabel 10 Prestatiekenmerken voor de parameter Cl in ultra puur water _____	30
Tabel 11 Resultaten halogenen met ionenchromatografie en discrete analyser _____	31
Tabel 12 Invloed van pH bij de bepaling van chloride in eluaten _____	32
Tabel 13 Prestatiekenmerken voor de parameter sulfaat in ultra puur water _____	36
Tabel 14 Resultaten van sulfaat na dopering in eluaten _____	37
Tabel 15 Invloed van pH bij de bepaling van sulfaat in eluaten _____	38
Tabel 16 Resultaten van sulfaat na dopering in ontsluitingsoplossingen na bomverbranding _____	39

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Schema discrete analyser (Bron: Thermo Scientific)	8
Figuur 2 Discrete analyser (AQ2+) met vaste optische meetcel (Bron: Seal Analytical)	8
Figuur 3 Selectie van mogelijke extra modules bij doorstroomanalyse (verwarming, destillatie, dialyse (Bron: Skalar)	10
Figuur 4 Prestatiekenmerken voor de parameter NH_4 (neutraal medium) in water	15
Figuur 5 Prestatiekenmerken voor de parameter NH_4 in zuur medium in water	15
Figuur 6 Vergelijkende analyses(n=17) van ammonium in waterige uitlogingen van compost en digestaten	16
Figuur 7 Vergelijkende ammonium analyses(n=14) in totaal N of Kj-N destructie van digestaatmonsters	17
Figuur 8 Prestatiekenmerken voor de parameter TON - hydrazinemethode in water	21
Figuur 9 Vergelijkende analyses (n=9) van TON (Hydrazine) in waterige uitlogingen van effluenten	22
Figuur 10 Prestatiekenmerken voor de parameter TON in ultra puur water	26
Figuur 11 Vergelijkende analyses (n=9) van TON (Cd kolom) in waterige uitlogingen van effluenten	27
Figuur 12 Prestatiekenmerken voor de parameter Cl in ultra puur water	30
Figuur 13 Vergelijkende analyses (n=14) van chloride in eluaten	31
Figuur 14 Kalibratielijns chloride - laag	33
Figuur 15 Prestatiekenmerken voor de parameter sulfaat in ultra puur water	36
Figuur 16 Vergelijkende sulfaat metingen(n=14) in eluaten	37
Figuur 17 Vergelijkende sulfaat metingen (n=8) in ontsluitingsoplossingen na bomverbranding	39

HOOFDSTUK 1. ANALYSE VAN ANIONEN EN KATIONEN

1.1. INLEIDING

Voor de analyse van anionen en kationen in water die in het kader van de Vlaamse wetgeving worden uitgevoerd, wordt de discrete analyser meer en meer ingezet. Deze toestellen zijn geautomatiseerde spectrofotometers met een grote flexibiliteit en mogelijkheid tot grote omzet van parameters en monsters.

De huidige CMA methoden omvatten echter enkel manuele en /of doorstroomanalysemethoden voor deze parameters en er is geen controle over de juistheid en inzetbaarheid van de gebruikte procedures met de discrete analyser binnen de verschillende laboratoria. Bijgevolg is het noodzakelijk om na te gaan of deze methoden universeel inzetbaar zijn voor alle waterige matrices en of de kwaliteit en betrouwbaarheid van de analysedata voor deze parameters kan worden gegarandeerd.

Op internationaal niveau heeft men een workitem gedefinieerd (10/2009) rond discrete analyser (ISO/TC 147 / SC 2 N 1087 "Water Quality - Determination of ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfate by a discrete analysis system and spectrophotometric detection"). Momenteel is de draft normmethode ISO/DIS 15923-1:2011 *Water quality - Determination of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection - Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfate* ter beschikking¹. Deze is gebaseerd op de reeds bestaande Nederlandse normmethode NEN 6604 "Water- Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie."² Het toepassingsgebied van deze normmethode omvat grondwater, drinkwater, oppervlaktewater, afvalwater, eluaten en ketelwater.

Binnen US EPA werd geen afzonderlijke standaardmethoden ontwikkeld voor metingen met de discrete analyser omdat er van uitgegaan wordt dat deze methoden enkel geautomatiseerde methoden zijn van bestaande manuele spectrofotometrische methoden³. Indien een methode die door de discrete analyser wordt toegepast enkel een automatisatie is van de bestaande normmethode, dan zouden de resultaten van de discrete analyser moeten resulteren in vergelijkbare resultaten met de bestaande normmethode. Natuurlijk dient wel voldaan te worden aan de eis dat de precisie, de juistheid en de detectielimiet van de discreet analyser methode voldoet aan de wettelijk vereiste prestatiekenmerken.

1.2. SPECTROFOTOMETRISCHE BEPALING VAN ANIONEN EN KATIONEN

Bij vergelijking van de verschillende spectrofotometrische bepalingen kunnen we volgende methodieken onderscheiden:

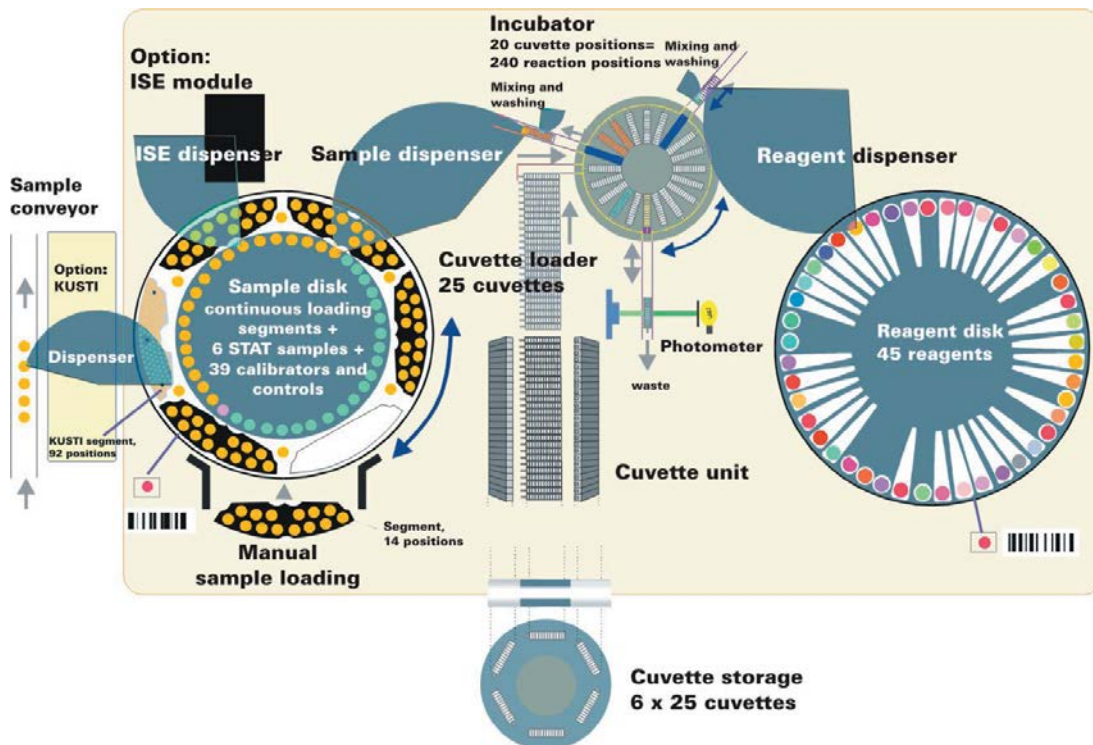
- Manuele spectrofotometrische methoden
- Discrete analyser: geautomatiseerde spectrofotometrische methoden
- Doorstroomanalyse: geautomatiseerde spectrofotometrische methoden met bijkomende opties om interferenten te elimineren of te reduceren bv. dialysemembraan, destillatie, ...

Bij de *manuele spectrometrie* worden aan de monsters en standaarden manueel de verschillende reagentia toegevoegd. Vervolgens wordt het mengsel met de spectrofotometer gemeten.

Bij de *discrete analyser* worden de bovenstaande handelingen automatisch uitgevoerd. Een discrete analyser bestaat typisch uit de volgende onderdelen (Figuur 1):

- sample disk container: carroussel om monsters te positioneren en te koelen;
- reagent disk containers: carroussel om de reagentia koel te bewaren;
- incubator: hier worden het monster en de reagentia bij elkaar gevoegd in een cuvet. In deze cuvetten vindt de reactie plaats. Het monster en de reagentia en monsters worden geïncubeerd gedurende een welbepaalde tijd bij 37°C.
- Hierna wordt de cuvet naar de fotometer geleid die bij een bepaalde golflengte de hoeveelheid licht na absorptie meet.

Bij andere configuraties van discrete analysers wordt niet gewerkt met een multicelcuvet, maar gebeurt de reactie in reactiesegmenten (Figuur 2). Na incubatie bij 37°C wordt de fractie opgezogen en naar een optische kwartscuvet geleid. Dit systeem gebruikt een vaste optische meetcel met een optische weglengte van 10 mm voor het meten van de absorptie bij een welbepaalde golflengte.



Figuur 1 Schema discrete analyser (Bron: Thermo Scientific)



Figuur 2 Discrete analyser (AQ2+) met vaste optische meetcel (Bron: Seal Analytical)

Het grote voordeel van de discrete analyser in vergelijking met andere spectrofotometrische bepalingen is dat het systeem slechts kleine volumes verbruikt – monster: range 5 -500 µl, reagentia: max. 600 µl. Dit resulteert in een laag verbruik van chemische stoffen, weinig productie van afval en een lagere analysekostprijs door het minimale verbruik van de reagentia en de snelheid/automatisatie van de analyse.

In het kort zijn voor- en nadelen van de discrete analyser:

- + Lage kosten door het minimale verbruik van reagentia
- + Minimale operatortijd
- + Volledig geautomatiseerd en hierdoor dag en nacht inzetbaar
- + Flexibiliteit. Het is mogelijk om verschillende parameters gelijktijdig te bepalen.
- Gevoelig voor achteruitgang reagentia omdat het volume reagens dat wordt toegevoegd klein is.
- Wanneer een monster een eigen kleur heeft zal de meting hierdoor gestoord worden.
Opmerking: Dit is van toepassing voor alle spectroscopische technieken.
- Representiviteit van monsters met deeltjes.
Opmerking: Dit kan ook van toepassing zijn voor andere technieken; echter een doorstroomanalyzesysteem is uitgerust met een dialysemembraan waardoor de onoplosbare bestanddelen worden afgezonderd.

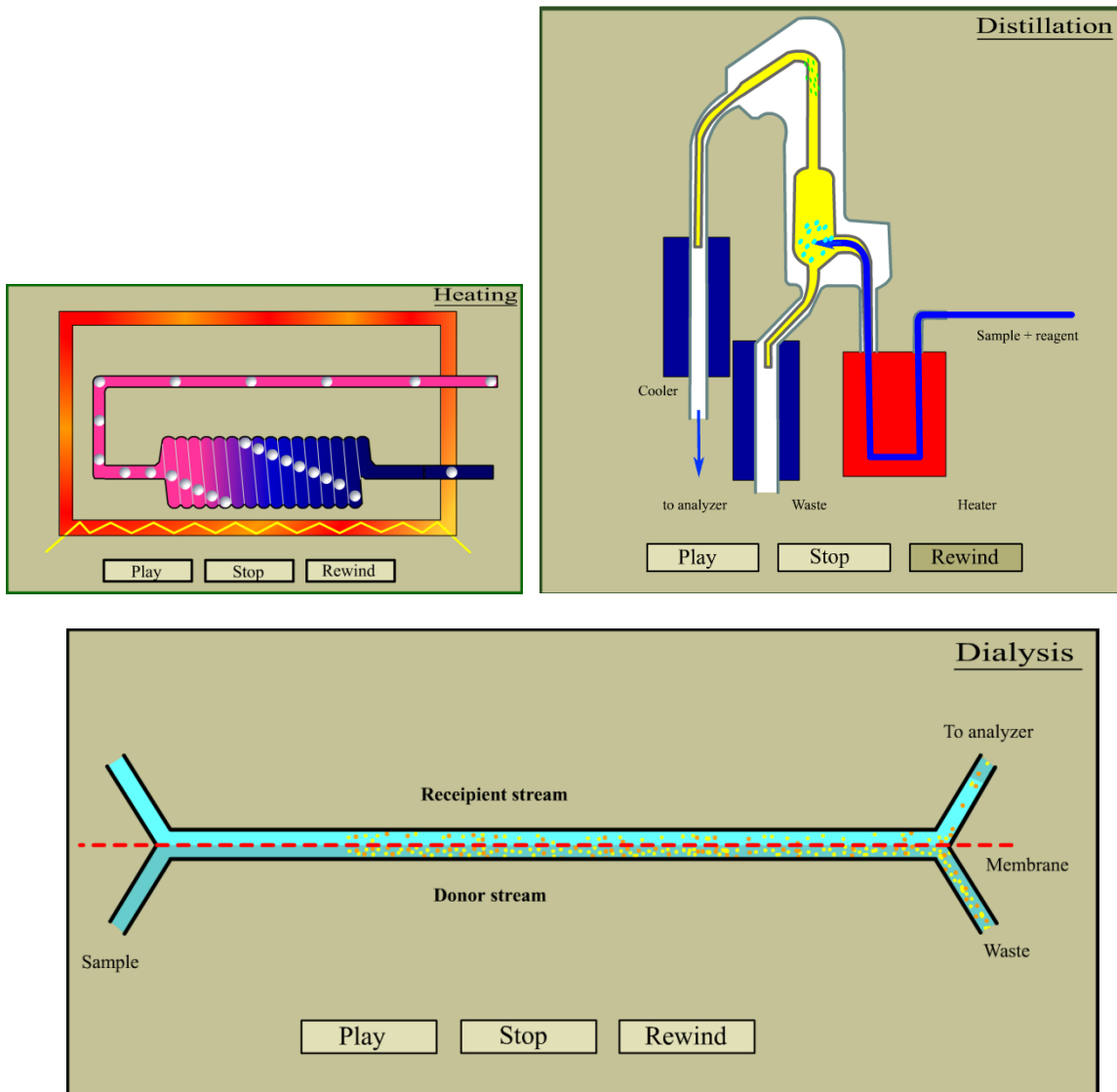
Bij de *doorstroomanalyse methode* wordt de spectrofotometrische meting eveneens automatisch uitgevoerd, maar zijn bijkomend een aantal monsterbehandelingen on-line mogelijk. Aan de vloeistofstroom met monster worden, op verschillende tijdstippen, de benodigde reagentia toegevoegd. Bij een gesegmenteerd doorstroomstelsel wordt de vloeistofstroom op regelmatige tijdstippen onderbroken door een luchtbel zodat er segmenten ontstaan die alle even groot zijn. Een doorstroomanalyzesysteem (CFA) bestaat uit verschillende modules, waaronder een monstercarroussel, pomp, reactiespoelen, optionele monsterbehandelingen (dialyse, destillatie, verwarming, etc) en een detector. De meeste doorstroomanalyzesystemen zijn uitgerust met een spectrofotometrische detectie gebruikmakend van een flowcel, echter voor oa. fluoride bepaling bestaat eveneens een systeem met ISE detectie.

De doorstroomanalyse methode heeft als meerwaarde dat door het on-line uitvoeren van bijkomende monsterbehandelingen interferenten kunnen ondervangen worden. Mogelijke modules zijn weergegeven in Figuur 3.

Het dialysemembraan is beschikbaar in de meeste systemen en is in staat om storende componenten tegen te houden. Vooral bij sterk verontreinigde monsters biedt dit een meerwaarde.

De destillatie eenheid wordt oa. toegepast bij de bepaling van fluoride om negatieve interferenties, die kunnen optreden door vorming van niet gedissocieerde, stabiele fluoride complexen met kationen (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) te reduceren.

Het grote nadeel van het doorstroomanalyzesysteem is het groot verbruik aan reagentia gezien een continue stroom aan reagentia vereist is. Het monsterverbruik ligt in de range van enkele milliliters.



Figuur 3 Selectie van mogelijke extra modules bij doorstroomanalyse (verwarming, destillatie, dialyse (Bron: Skalar)

1.3. EVALUATIE INZETBAARHEID VAN DE DISCRETE ANALYSER

Op basis van de discussies in de werkgroep en de vragen tot ondersteuning die door de erkende laboratoria op dit moment worden gesteld aan het referentielaboratorium, zal in een eerste fase een screening worden uitgevoerd op een aantal relevante monsters om te evalueren of deze techniek kan ingezet worden in het kader van afvalstoffenanalyses waaronder volgende matrices:

- Pakket A.2.1 Gebruik als meststof/bodemverbeterend middel anorganische parameters (matrix : uitloging compost en digestaat), parameters voor procesopvolging :
 - Totale stikstof, ammoniakale stikstof, nitraat stikstof
- Pakket A.4 Verbranden – olie, pasteus en vast (matrix : slib, hout en olie na ontsluiting met bom of hydrolyse) :
 - Bepaling van chloride, sulfaat, (fluoride)
- Pakket A.5.1 Stortplaatsen – pasteus en vast (matrix : eluaat) :
 - Bepaling van chloride, sulfaat, (fluoride)

ISO/DIS 15923 beschrijft methoden voor de automatische uitvoering van spectrofotometrische en turbidimetrische analyses met een discrete analyser. Het toepassingsgebied van deze normmethode omvat grondwater, drinkwater, oppervlaktewater, afvalwater, eluaten en ketelwater. Voor analyses met discrete analyser van uitlogingen van compost en digestaten (matrix: bodemverbeterende middelen), zijn er nog geen normontwikkelingen op Internationaal niveau.

Binnen het VITO laboratorium werd de inzetbaarheid van de discrete analyser geëvalueerd voor de bepaling van de volgende parameters:

- Bepaling van ammonium in neutraal en in zuur milieu (matrix: bodemverbeterende middelen)
- Bepaling van nitraat en nitriet met de hydrazine methode en de Cd reductie methode (matrix: bodemverbeterende middelen)
- Bepaling van chloride met de thiocynaatmethode (matrix: eluaten, bomontsluitingen)
- Bepaling van sulfaat met de turbidimetrische methode (matrix: eluaten, bomontsluitingen)

Voor de parameter fluoride werd geen validatie uitgevoerd omdat deze parameter niet is opgenomen in ISO/DIS 15923.

De validatie van de discrete analyser in het VITO laboratorium werd uitgevoerd met de AQ2+ discrete analyser (zie Figuur 2).

1.3.1. WERKWIJZE VAN DE DISCRETE ANALYSER

Voorbehandeling van de monsters

Bij analyses met discrete analyser is er geen specifieke voorbehandeling noodzakelijk. Natuurlijk is het steeds noodzakelijk om een representatief deelmonster te nemen van het te analyseren monster. Indien nodig en gewenst, kan het toestel het monster automatisch verdunnen. De verdunningen gebeuren steeds met dezelfde verdunningsoplossing als de werkstandaarden.

Aanmaken van de meetmethode

Per parameter werd een methode aangemaakt. Deze bevatte alle gegevens voor een parameter. Voorbeeld van de instellingen van een methode is te vinden in Tabel 1.

Tabel 1 Voorbeeld methode instellingen

Volume staal	400 μ L
Volume water	16 μ L
Reagens 1	84 μ L
Reactie tijd	360 s
Golflengte	520 nm
Kalibratie	1 ^{ste} orde

Kalibratie

Voor de kalibratie werd een cupje met de hoogste standaard van de te bepalen parameter gevuld en op een juiste positie gezet. De nodige verdunningen voor het opstellen van de ijklijn werden automatisch aangemaakt. Bij automatische verdunning van de standaarden/monsters werd de range van verdunnen bepaald door de minimale doseerhoeveelheid van de pipet.

Alternatief kunnen de verschillende standaardoplossingen manueel worden aangemaakt.

Uit de bekomen meetwaarden werd de regressiecoëfficiënt berekend.

Controle van de kalibratie

Ter controle van de ijklijn werden tijdens de validatie steeds 3 onafhankelijke controle standaarden gemeten. De eerste standaard lag op het laagste ijkpunt (=QC 1), de tweede op 1/4 (=QC 2) en de derde op 3/4 (=QC 3) van het ijkgebied.

Reinigingsprocedure

Deze verloopt automatisch en wordt uitgevoerd met H₂O en/of NaOH en/of detergent.

1.3.2. VALIDATIE VAN DE DISCRETE ANALYSER METHODEN

Bij de validatie van een parameter met de discrete analyser werden volgende prestatiekenmerken bepaald:

- Aantoonbaarheidsgrens
- Precisie (herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid)
- Juistheid

Voor de validatie van de procedure voor zuiver water werden per parameter drie onafhankelijke controlestandaarden (QC 1, QC 2 en QC 3) gebruikt. De eerste standaard lag op het laagste ijkpunt (=QC 1), de tweede op 1/4 (=QC 2) en de derde op 3/4 (=QC 3) van het ijkgebied.

Voor het bepalen van de herhaalbaarheid werden deze drie controle standaarden 10 maal per dag gemeten. De reproduceerbaarheid werd bepaald door deze metingen op 5 verschillende dagen te herhalen. Uit de resultaten van de verschillende metingen (n=50) kon de juistheid berekend worden.

Voor de validatie van de verschillende parameters in reële monsters werden relevante monsters gecollecteerd die na destructie/uitloging, al dan niet gedopeerd, werden geanalyseerd in duplo. De duplo analyses werden uitgevoerd met minstens 2 verschillende ijklijnen. Deze duplo analyses werden, indien mogelijk, op verschillende dagen uitgevoerd.

HOOFDSTUK 2. BEPALING VAN AMMONIUM IN NEUTRAAL EN ZUUR MEDIUM

De bepaling van de parameter ammonium werd uitgevoerd volgens de methode beschreven in NEN 6604. Deze parameter werd zowel gevalideerd voor metingen in neutraal milieu (niet geconserveerd) als voor metingen in zuur milieu (conservering met 0.1N H₂SO₄ of destructieoplossingen opgevangen in 0.1N H₂SO₄).

Voor de bepaling van ammonium in zuur milieu werden alle standaarden en verdunningen aangemaakt in 0.1N H₂SO₄.

2.1. PRINCIPE

Ammonium reageert met hypochloriet, gevormd door alkalische hydrolyse van natriumdichloorisocyanuraat, en met salicylaat bij een pH van ca. 12.6 in aanwezigheid van natriumnitroprusside als katalysator tot een blauw gekleurde verbinding. Het reagens bevat citraat om interferentie door kationen, vooral calcium- en magnesiumionen, te maskeren. De extinctie bij 660 nm is een maat voor het ammoniumgehalte.

2.2. INTERFERENTIES

Interferentie door kationen, met name Ca en Mg, worden gemaskeerd door citraat. In zoute monsters kan deze interferentie desondanks toch voorkomen als de complexerende capaciteit van het citraat wordt overschreden. Dit kan worden voorkomen door het uitvoeren van een destillatie. De destillatie kan ook worden toegepast bij sterk gekleurde monsters. Deze optie is niet beschikbaar bij de discrete analyser.

Extreem hoge of lage pH-waarden kunnen de complexvorming storen.

Primaire amines en bestanddelen die hypochloriet reduceren kunnen de bepaling storen, maar deze zijn zelden in storende concentraties aanwezig.

2.3. REAGENTIA

Salpeterzuuroplossing, 0.4%

Voeg in een maatkolf van 1 L met een pipet voorzichtig 4 mL geconcentreerd salpeterzuur toe. Leng aan met water tot de maatstreep.

Natriumsalicylaatoplossing (reagens NH₄-1)

Los in een maatkolf van 250 mL 32.5 g natriumsalicylaat (C₇H₅O₃Na) en 32.5 g natriumcitraat (C₆H₅Na₃O₇·2H₂O) op in ca. 200 mL water, zorg ervoor dat de pH lager is dan 8, zonodig aanzuren met salpeterzuur. Voeg 0.245 g natriumnitroprusside (Na₂(Fe(CN)₅NO)·2H₂O) toe en los op. Vul aan tot de maatstreep met water.

DIC-oplossing (reagens NH₄-2)

Los in een maatkolf van 250 mL 8.0 g natriumhydroxide op in ca. 200 mL water en meng, laat afkoelen en voeg 0.5 g natriumdichloorisocyanuraat ($\text{Cl}_2\text{Na}(\text{NCO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) toe en los op. Vul aan tot de maatstreep met water.

Natriumhydroxiden (ammonium in zuur milieu)

Los in een maatkolf van 100 mL 8.0 g natriumhydroxide op. Vul aan tot de maatsreep met water.

Verdunningswater (ammonium in zuur milieu)

Voeg in een maatkolf van 1000 mL voorzichtig 2.8 mL geconcentreerd zwavelzuur toe. Leng aan tot de maatstreep met water.

Opmerking:

Als blanco wordt bij de bepaling van NH_4 in zuur milieu 0.1N zwavelzuur gebruikt i.p.v. ultra puur water.

2.4. RESULTATEN AMMONIUM IN WATER

De validatie van ammonium in water werd uitgevoerd op standaardoplossingen enerzijds aangemaakt in ultra puur water en anderzijds in 0.1 N H_2SO_4 .

Voor de validatie van de procedure werden steeds 3 onafhankelijke controlestandaarden in het relevante medium gebruikt. De eerste standaard ligt op het laagste ijkpunt (=QC 1), de tweede op $\frac{1}{4}$ (= QC 2) en de derde op $\frac{3}{4}$ (=QC 3) van het ijkgebied.

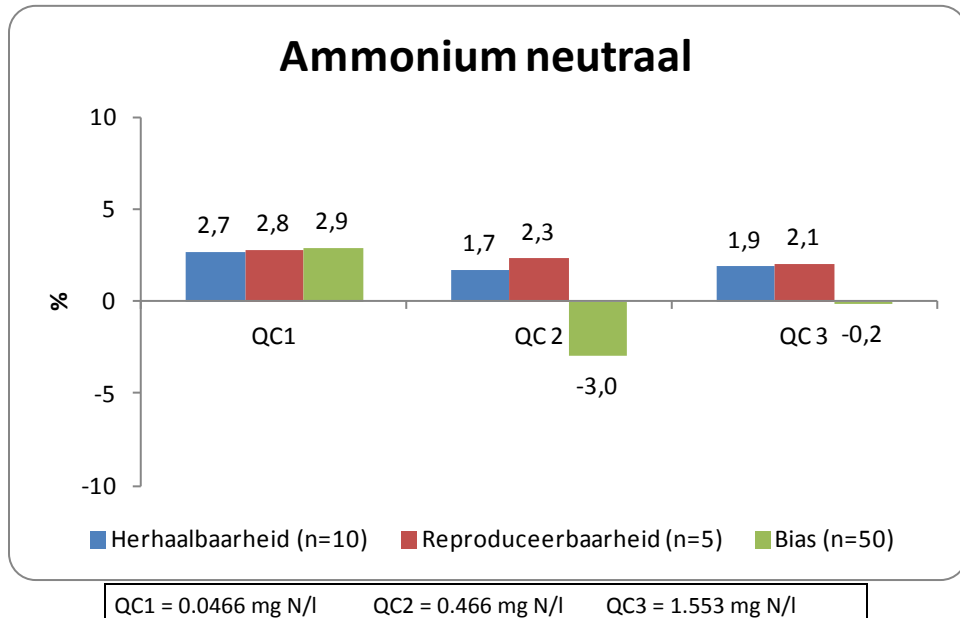
Deze drie standaarden werden 10 keer per dag gemeten om hieruit de herhaalbaarheid te berekenen, en dit op 5 verschillende dagen, om hieruit de reproduceerbaarheid af te leiden.

Uit de resultaten van de verschillende metingen ($n=50$) kon de juistheid berekend worden.

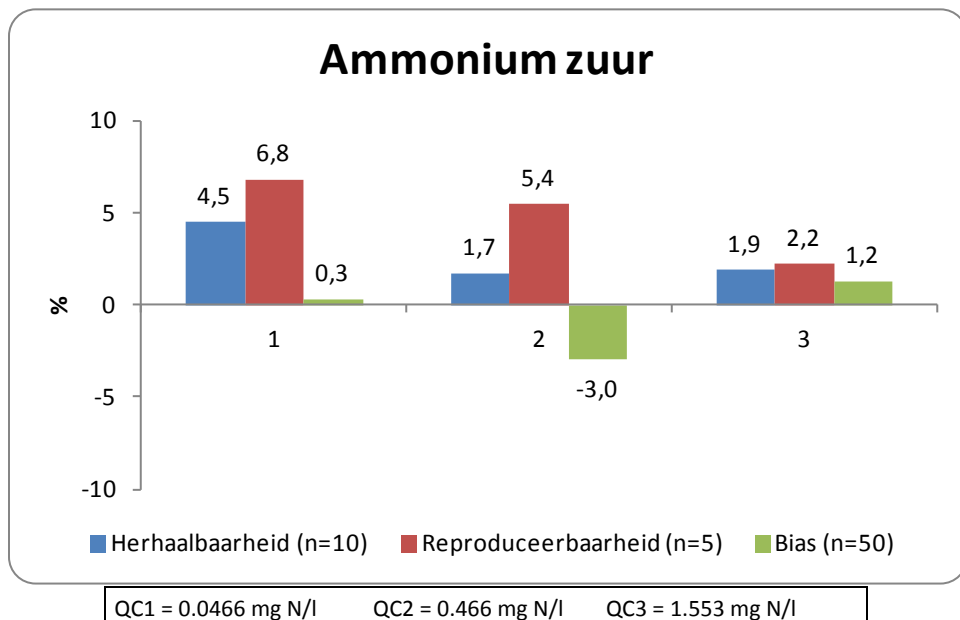
De prestatiekenmerken voor de bepaling van ammonium in water (neutraal) en in zuur milieu (0.1 N H_2SO_4) zijn weergegeven in Tabel 2, Figuur 4 en Figuur 5.

Tabel 2 Prestatiekenmerken voor de parameter NH_4 (neutraal medium) in water

Parameter Matrix		NH_4 neutraal	NH_4 zuur
Meetgebied	mg N/l	0.05 – 2.0	0.05 – 2.0
Lineariteit		Lineair	Lineair
Aantoonbaarheidsgrens	mg N/l	0.006	0.009
Bepalingsgrens	mg N/l	0.013	0.017
Herhaalbaarheid (QC2)	%	1.7	1.7
Reproduceerbaarheid (QC2)	%	2.3	5.4
Juistheid (bias) (QC2)	%	-3.0	-3.0
Meetonzekerheid (QC2)	%	7.6	14



Figuur 4 Prestatiekenmerken voor de parameter NH_4 (neutraal medium) in water



Figuur 5 Prestatiekenmerken voor de parameter NH_4 in zuur medium in water

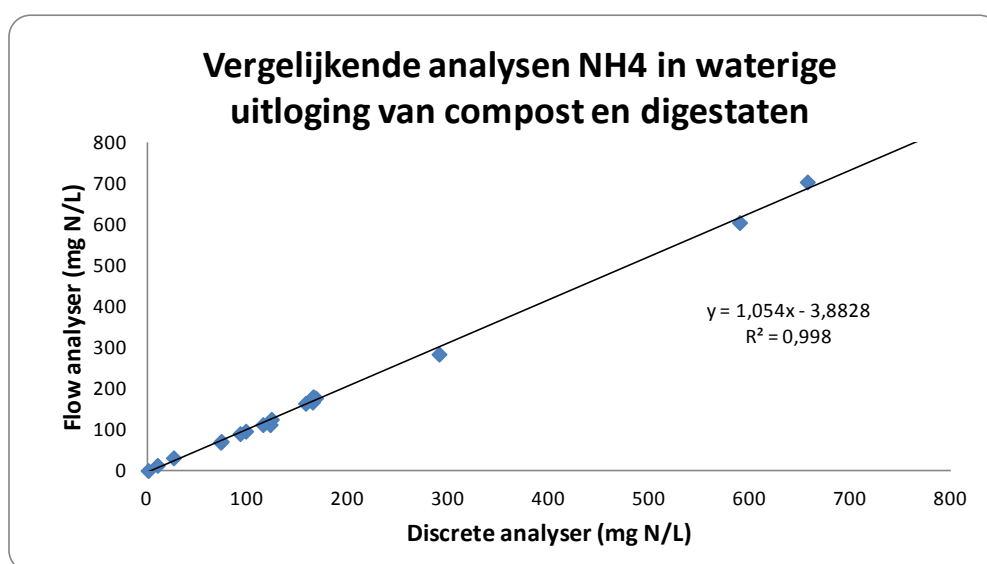
2.5. RESULTATEN AMMONIUM IN WATERIGE UITLOGINGEN VAN COMPOST EN DIGESTATEN

Ammonium werd bepaald in waterige extracten van compost en digestaten. De extracties werden uitgevoerd zoals beschreven in CMA/2/IV/6 i.e. uitloging in water in een verhouding 1:5, 1 uur schudden en centrifugeren/filtreren.

De validatie van de parameter ammonium werd uitgevoerd op 2 verschillende compostmonsters, 4 vloeibare digestaatmonsters en 6 vaste/pasteuze digestaatmonsters. Alle monsters werden na extractie in duplo geanalyseerd met de discrete analyser gebruikmakend van 2 verschillende

ijklijnen. De vaste digestaatmonsters werden in duplo geëxtraheerd. Daarnaast werd het ammonium gehalte in alle extracten met de doorstroomanalyse methode (= referentiemethode) bepaald.

De resultaten bekomen met de discrete analyser (meetreeks 1) werden vergeleken met de resultaten bekomen met de doorstroomanalyse methode en zijn weergegeven in Figuur 6. De resultaten tussen de 2 verschillende technieken zijn goed in overeenstemming. De 2 hoogste concentraties beïnvloeden sterk de correlatie tussen beide methoden. Wanneer de evaluatie van de vergelijkende analyse beperkt wordt tot een concentratieniveau van ongeveer 300 mg N/L, wordt een regressie van $y = 1.0039x + 1.3452$ en een R^2 van 0.9926 bekomen.



Figuur 6 Vergelijkende analyses ($n=17$) van ammonium in waterige uitlogingen van compost en digestaten

Uit de duplo analyseresultaten ($n=18$) werd de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. Deze bedraagt 2.8%.

Gezien voor deze matrix bij de meeste monsters het gehalte aan ammonium hoog is, is het noodzakelijk om deze monsters te verdunnen. Hierdoor zullen de matrixeffecten sterk gereduceerd worden. Om na te gaan of de matrix nog een invloed heeft op het analyseresultaat werden een aantal monsters gedopeerd na eventuele verdunning. De bekomen resultaten en rendementen zijn weergegeven in Tabel 3. Voor deze monsters werden rendementen bekomen gelegen tussen 96 en 112%.

Tabel 3 Resultaten en rendement van ammonium in waterige uitlogingen van compost en digestaten

Vitonr.	Matrix	Verdunning	Monster mg N/L	Monster + spike mg N/L	Spike mg N/L	Rendement %
20110814/A	Compost	100	123	179	0,50	112
20110819/A	Compost	20	10,0	20,2	0,50	102
20113455/A	Ruw digestaat	1000	858	1347	0,50	98
20113456/A	Dunne fractie digestaat	1	0,83	1,37	0,50	107

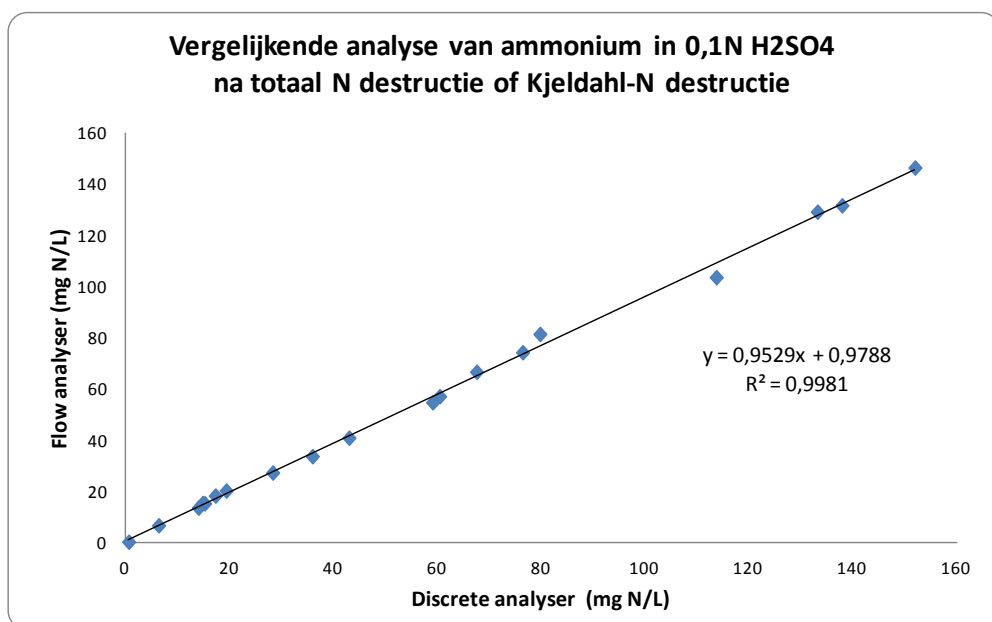
Vitonr.	Matrix	Verdun-ning	Monster mg N/L	Monster + spike mg N/L	Spike mg N/L	Rendement %
20113457/A	Dunne fractie digestaat	250	290	419	0,50	103
20114169/A	Effluent van digestaat	50	26,1	50,8	0,50	99
20114166/2	Vast digestaat	100	73,6	121	0,50	96
20114166/2	Vast digestaat	100	74,5	123	0,50	97

2.6. RESULTATEN AMMONIUM IN DESTRUCTIE OPLOSSINGEN VAN COMPOST EN DIGESTATEN

Ammonium dient bepaald te worden in de destructie oplossingen van compost en digestaten voor de bepaling van totaal N zoals beschreven in CMA/2/IV/4. Voor deze monsters werd de totaal N of Kjeldahl destructie (bij afwezigheid van TON (totaal oxideerbare N, som van nitraat+nitriet)) uitgevoerd en werd het destillaat opgevangen in 0.1N H₂SO₄.

De validatie van de parameter ammonium in de destructie oplossingen werd uitgevoerd op 19 verschillende digestaatmonsters. Alle monsters werden in duplo gedestructureerd en geanalyseerd met de discrete analyser gebruikmakend van 2 verschillende ijklijnen. Daarnaast werd het ammonium gehalte in alle extracten met de doorstroomanalyse methode (= referentiemethode) bepaald.

De resultaten bekomen met de discrete analyser (meetreeks 1) werden vergeleken met de resultaten bekomen met de doorstroomanalyse methode en zijn weergegeven in Figuur 7. De resultaten tussen de 2 verschillende technieken zijn goed in overeenstemming. Bij vergelijking van de data van de 2^{de} meetreeks (discrete analyser) met de doorstroomanalyse methode werd een helling van 0.9863 bekomen en een R² van 0.9991.



Figuur 7 Vergelijkende ammonium analyses(n=14) in totaal N of Kj-N destructie van digestaatmonsters

Uit de duplo analyseresultaten (n=19) werd de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. Deze bedraagt 2.9%.

Naast de vergelijkende analyses met de referentietechniek werd 1 monster na verdunning gedopeerd met een gekende concentratie. De bekomen rendementen, weergegeven in Tabel 4, liggen tussen 92 en 100%.

Tabel 4 Resultaten van ammonium(zuur medium) na dopering

Vitonr.	verdunning	Monster mg N/L	Monster + spike mg N/L	Spike mg N/L	Rendement %
20115419/2	100	76,3	122	0,50	92
20115419/2	100	72,1	122	0,50	100

2.7. BESLUIT

Bij het op punt stellen van de methode voor de bepaling van ammonium mbv de discreet analyser in de diverse media zijn geen significante problemen vastgesteld. Initieel diende de methode geoptimaliseerd te worden wat betreft de hoeveelheid monster, hoeveelheid reagentia, incubatietijd,... Bij de bepaling van deze parameter in de diverse matrices werd er een grote mate van overeenkomst bekomen met de resultaten bekomen met de referentiemethode.

Bij het uitvoeren van deze analyses dienen wel volgende items mee in rekening gebracht te worden:

- Bij bepaling van ammonium in zuur medium dient er op gelet te worden dat alle standaarden (incl. blanco) en verdunningen worden aangemaakt in 0.1N H_2SO_4 .
- De houdbaarheid van de reagentia speelt een belangrijke rol in de juistheid van de analyseresultaten. De validatietesten toonden aan dat de reagentia voor deze parameter maximum 2 dagen mogen gebruikt worden. Wanneer er langer gewerkt wordt met de reagentia daalt de gevoeligheid van de methode significant.
- Bij bepaling van ammonium (neutraal en zuur medium) is de blanco controle zeer belangrijk. De methode is zeer gevoelig aan contaminatie van ammonium in oa. de reagentiatjes.

Bij de bepaling van **ammonium in waterige extracten van compost en digestaten** kan de invloed van de matrix gereduceerd worden door de monsters te verdunnen. Dit is mogelijk omwille van het hoge(re) ammoniumgehalte in deze monsters. Op basis van de bekomen resultaten kan gesteld worden dat de discrete analyser techniek kan ingezet worden voor de bepaling van ammonium in waterige extracten van compost en digestaten.

Bij de bepaling van **ammonium in destructieoplossingen van Kjeldahl-N of totaal N na destillatie** worden vergelijkbare resultaten bekomen tussen de discrete analyser en de referentiemethode (doorstroomanalyse). Belangrijk hierbij is dat de kalibratielijn in hetzelfde medium wordt opgesteld als deze van de te analyseren monsters.

HOOFDSTUK 3. BEPALING VAN SOM VAN NITRAAT EN NITRIET (TON) MET DE HYDRAZINE METHODE

De bepaling van de parameter nitraat en nitriet (TON, totaal geoxideerde stikstof) werd uitgevoerd volgens de methode beschreven in NEN 6604.

3.1. PRINCIPE

Nitraat wordt met hydrazinesulfaat gereduceerd tot nitriet. Zowel het hierdoor ontstane nitriet als het in het monster aanwezige nitriet reageert vervolgens met sulfanilamide en naphthyleendiamine (NED) tot een rood gekleurde diazoverbinding. De extinctie gemeten bij 520 nm¹ is een maat voor de aanwezige hoeveelheid nitraat en nitriet.

Opmerking 1: Met deze methode wordt het gehalte aan TON bepaald. Voor het feitelijke nitraatgehalte behoort voor het nitrietgehalte te worden gecorrigeerd.

Opmerking 2: Nitraat kan ook worden bepaald door het aanwezige nitraat tot nitriet te reduceren met een cadmiumkolom. Deze methode is gevalideerd in HOOFDSTUK 4.

3.2. INTERFERENTIE

Nitriet interfereert bij de bepaling en wordt als nitraat meebepaald. Als het nitrietgehalte bekend is, kan hiervoor worden gecorrigeerd. Ook is het mogelijk nitriet te maskeren met amidozwavelzuur. Sulfide concentraties van 10 mg/l kunnen een afwijking in het gehalte van 10% veroorzaken. Verder zijn er geen interfererende componenten bekend die normaal in watermonsters voorkomen.

3.3. REAGENTIA

Kopersulfaatoplossing

Los in een maatkolf van 100 mL 0.39 g kopersulfaat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) op in 100 mL water.

Zinksulfaatoplossing

Los in een maatkolf van 100 ml 4.5 g zinksulfaat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) op in 100 mL water.

Natriumhydroxide-oplossing (reagens TON-1)

Los in een maatkolf van 100 mL 0.8 g natriumhydroxide (NaOH) op in 100 mL water.

Reductie-oplossing (reagens TON-2)

Los in een maatkolf van 250 mL 0.1625 g hydrazinesulfaat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) op in ca. 200 ml water. Voeg 0.375 ml kopersulfaatoplossing en 2.5 ml zinksulfaatoplossing toe en vul aan tot de maatstreep met water.

ⁱ NEN norm: 540 nm – EPA norm: 520 nm – Discrete analyser VITO: 520 nm

De optimale hydrazineconcentratie van de reductie-oplossing kan per partij verschillen en moet worden bepaald bij het in gebruik nemen van een nieuwe partij.

Bepaal het reductierendement door het analyseren van een nitraat- en een nitrietoplossing met een gelijke concentratie N, die ligt op ca. 50% van het NO₃-N-meetbereik. Deze oplossingen zouden dezelfde absorptie moeten geven. Als de absorptie van de nitraatoplossing lager is dan die van de nitrietoplossing, dan is de omzetting van nitraat niet volledig. Het hydrazinegehalte moet worden verhoogd tot een gelijke absorptie wordt verkregen.

Als de absorptie van de nitraatoplossing hoger is dan de nitrietoplossing, moet het hydrazinegehalte worden verlaagd tot een gelijke absorptie wordt verkregen.

Kleurreagens (reagens NO₂/NO₃)

Voeg in een maatkolf van 1 L voorzichtig 50 ml fosforzuur toe aan 500 mL water. Voeg 5.0 g sulfanilamide (C₆H₈N₂O₂S) toe, los op en voeg dan 0.25 g N-naphtylethyleenammoniumchloride (C₁₂H₁₆Cl₂N₂) toe. Vul aan tot de maatstreep met water.

3.4. RESULTATEN TON MET HYRAZINE IN ULTRA PUUR WATER

De validatie van TON in ultra puur water werd uitgevoerd met standaardoplossingen. Voor de validatie van de procedure werden steeds 3 onafhankelijke controlestandaarden gebruikt. De eerste standaard ligt op het laagste punt (=QC 1), de tweede op ¼ (= QC 2) en de derde op ¾ (=QC 3) van het ijkgebied.

Deze drie standaarden werden 10 keer per dag gemeten om hieruit de herhaalbaarheid te berekenen, en dit op 5 verschillende dagen gemeten, om hieruit de reproduceerbaarheid af te leiden. Uit de resultaten van de verschillende metingen (n=50) kan de juistheid berekend worden.

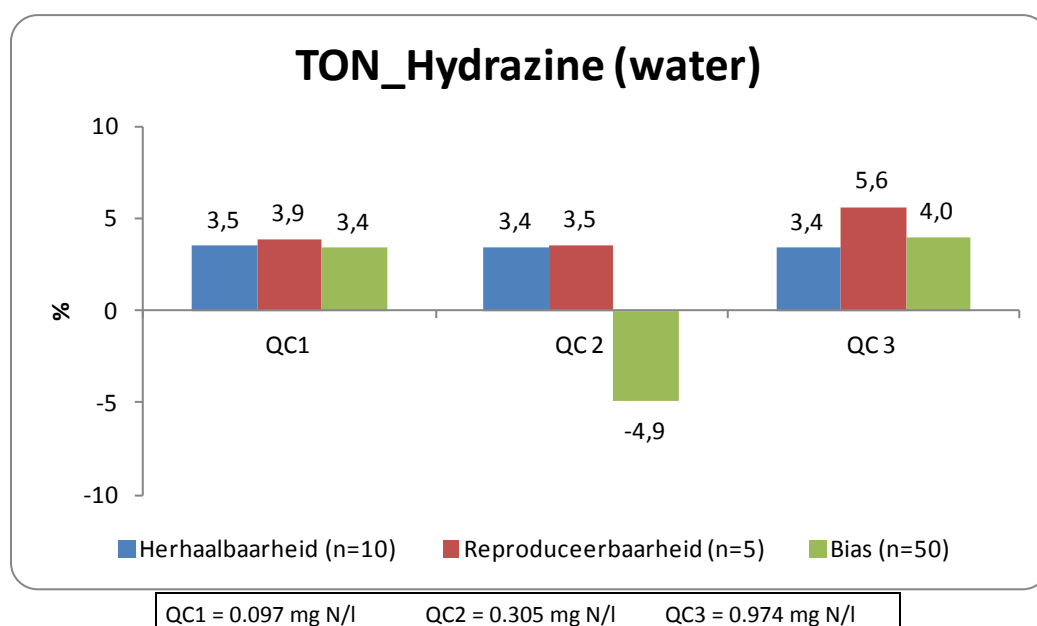
Bij de controle van de ijklijn dient ook steeds het reductierendement van de reductie-oplossing geverifieerd te worden. In deze studie werd een controle oplossing van 0.625 mg N/l nitraat en een controle oplossing van 0.625 mg N/l nitriet gebruikt. De % verhouding nitraat/nitriet dient steeds hoger te zijn dan 90%.

In Tabel 5 vindt u de prestatiekenmerken voor de parameter TON met de hydrazinemethode in ultra puur water. Figuur 8 geeft grafisch de prestatiekenmerken van TON met de hydrazinemethode weer.

Tabel 5 Prestatiekenmerken voor de parameter TON met hydrazine in water

Parameter	TON hydrazinemethode	
Meetgebied	mg N/l	0.1 – 1.25
Lineariteit		Lineair
Aantoonbaarheidsgrens	mg N/l	0.013
Bepalingsgrens	mg N/l	0.026
Herhaalbaarheid (QC2)	%	3.4
Reproduceerbaarheid (QC2)	%	3.5
Juistheid (bias) (QC2)	%	-4.9
Meetonzekerheid (QC2)	%	12

Opmerking: In vergelijking met de TON methode met de Cd kolom is de validatie van de hydrazine methode uitgevoerd in een beperkter meetgebied. Aangenomen kan worden dat voor beide methoden hetzelfde meetgebied kan toegepast worden.



Figuur 8 Prestatiekenmerken voor de parameter TON - hydrazinemethode in water

3.5. RESULTATEN TON (HYDRAZINE) IN WATERIGE UITLOGINGEN VAN COMPOST, DIGESTATEN EN EFFLUENTEN

TON werd bepaald in waterige extracten van compost, digestaten en effluenten. De extracties van *compost en de digestaten* werden uitgevoerd zoals beschreven in CMA/2/IV/6 i.e. uitloging in water in een verhouding 1:5, 1 uur schudden en centrifuger/filtreren. Voor de bepaling van TON in waterige extracten van *effluenten* afkomstig van mestverwerking (als bijdrage bij totaal N) werd het monster uitgelooft in water (1:100 m:V), gecentrifugeerd en/of gefiltreerd (BAM procedure). Het TON gehalte werd voor de verschillende extractiemethoden bepaald in het filtraat.

Bij de bepaling van TON in *composten en digestaten* werd vastgesteld dat het gehalte aan TON in diverse monsters zeer laag kan zijn en deze monsters bijgevolg slecht beperkt verdund kunnen worden. Bij de analyse van deze monsters kunnen er bijgevolg problemen optreden met de analyse omwille van matrixeffecten. De juistheid van de bekomen resultaten is zeer monsterafhankelijk.

De huidige eis van bepalingsgrens die momenteel is opgenomen in CMA/6/A bedraagt 10 mg N/l compost, wat overeenkomt met 2 mg N/l in de extractie-oplossing (extractie ratio 1:5). Bij het hanteren van deze rapporteergrens is het mogelijk om de monsters minstens 20 x te verdunnen.

In Tabel 6 zijn resultaten van gedopeerde monsters getoond. Omwille van de aanwezige matrix is het bekomen resultaat van de monsters 20110814 (compost) en monster 20113457 (digestaat) niet betrouwbaar.

Bijkomend werd vastgesteld dat de analyse van deze type van monsters zeer belastend is voor het meetsysteem. Bij deze monstertypes die onverdund of beperkt verdund worden gemeten, is de kans op contaminatie van het meetsysteem groot. Het probleem van crosscontaminatie is voornamelijk van toepassing bij een discrete analyser met een flowcel. Enkel indien het

concentratieniveau het toelaat om de monsters sterk te verdunnen, en zo de matrixeffecten te reduceren, kunnen de metingen met de discrete analyser worden uitgevoerd.

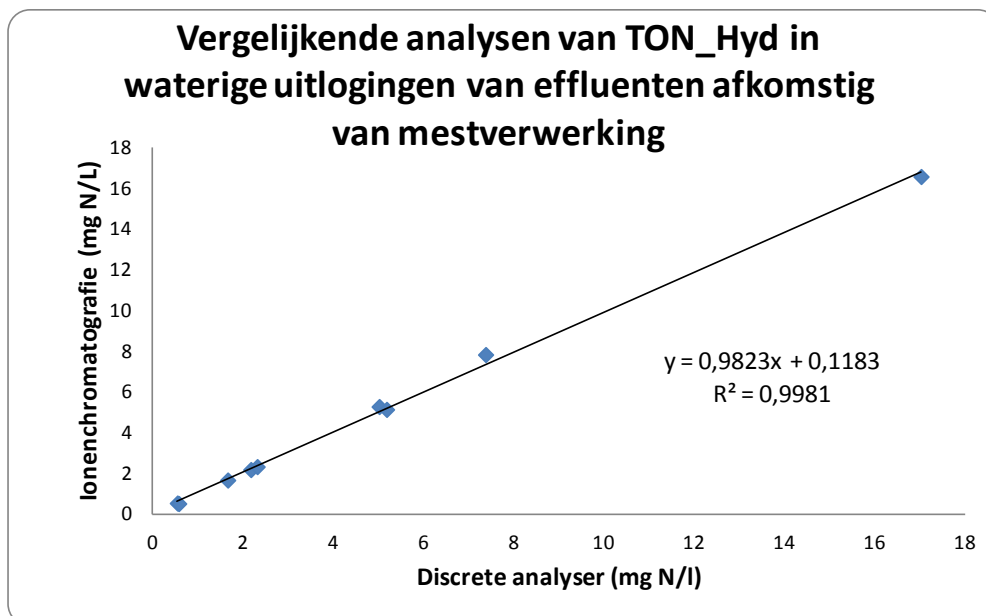
Analyse van deze monstertypes met een doorstroomanalyzesysteem is aan te bevelen omdat door de aanwezigheid van een dialysemembraan storende componenten worden verwijderd.

Tabel 6 Resultaten van TON (hydrazine) in waterige uitloging van compost en digestaten

Vitotr	Beschrijving	Verdunning	Monster mg N/L	Monster + spike mg N/L	Spike mg N/L	Rendement %
20110814	Compost	1	0,16	0,17	0,45	2,3
20110819	Compost	10	5,97	10,6	0,45	102
20113455	Vloeibaar dig.	1	1,41	1,90	0,45	109
20113456	Vloeibaar dig.	1	0,69	1,13	0,45	96
20113457	Vloeibaar dig.	1	1,17	0,87	0,45	-67

De validatie van de parameter TON in waterige extracten van *effluents* met de discrete analyser werd uitgevoerd op 3 verschillende effluents afkomstig van de mestverwerking. De monsters werden als dusdanig gemeten en na dopering. Alle monsters werden in duplo geëxtraheerd en in duplo geanalyseerd met de discrete analyser gebruikmakend van 2 verschillende ijklijnen. Daarnaast werd het nitraat en nitrietgehalte in alle extracten met ionenchromatografie (= referentiemethode) bepaald.

De resultaten bekomen met de discrete analyser werden vergeleken met de resultaten bekomen met ionenchromatografie en zijn weergegeven in Figuur 9. De resultaten tussen de 2 verschillende technieken zijn goed in overeenstemming.



Figuur 9 Vergelijkende analyses (n=9) van TON (Hydrazine) in waterige uitlogingen van effluents

Uit de duplo analysesresultaten (n=9) werd de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. Deze bedraagt 5.2%.

In Tabel 7 zijn de meetresultaten (1^{ste} meting) getoond van de originele extracten alsook van de gedopeerde extracten en de bekomen rendementen van de dopering. Deze rendementen zijn gelegen tussen 92 en 106%.

Tabel 7 Resultaten van TON (hydrazine) in waterige uitloging van effluënten

Vitotr	verduunning	Monster mg N/L	Monster + spike mg N/L	Spike mg N/L	Rendement %
20115632/A	5	2,16	7,36	1,13	92
20115633/A	1	0,54	1,65	1,13	99
20115634/A	10	5,00	17,0	1,13	106

De bepaling van TON in effluënten mbv discrete analyser is mogelijk vermits het gehalte aan TON hoog is en deze monsters bijgevolg sterk worden verdund alvorens te analyseren. Bijgevolg zijn deze monstertypes (na verduunning) minder belastend voor het meetsysteem.

3.6. BESLUIT

Bij het op punt stellen van de bepaling van TON met de hydrazinemethode mbv de discreet analyser in water zijn er geen significante problemen vastgesteld. Initieel diende de methode wel geoptimaliseerd te worden wat betreft de hoeveelheid monster, hoeveelheid reagentia, incubatietijd,...

Bij het uitvoeren van deze analyses dienen wel volgende items mee in rekening gebracht te worden:

- De hydrazine oplossing dient minstens twee dagen voor gebruik te worden aangemaakt.
- De hydrazine oplossing dient op kamertemperatuur gebracht te worden voor gebruik.
- De houdbaarheid van de hydrazine oplossing is beperkt tot 1 week ipv 2 weken.

Voor de bepaling van **TON in waterige uitlogingen van composten, digestaten en effluënten van de mestverwerking met de hydrazinemethode** is de discrete analyser beperkt inzetbaar. Omwille van matrixeffecten en het mogelijk lage gehalte aan TON in de monsters waardoor de monsters onvoldoende kunnen verdund worden, is de inzetbaarheid van de discrete analyser beperkt. Analyses van onverdunde monsters zijn bovendien sterk belastend voor het meetsysteem.

Indien het gehalte aan TON hoog is en het monster bijgevolg voldoende kan verdund worden, is de discrete analyser techniek inzetbaar.

Voor de analyse van deze monstertypes is het noodzakelijk om verschillende verdunningen en/of doperingen aan het monster toe te voegen om de invloed van de matrix op het uiteindelijke analyseresultaat in te schatten. Duplo analyses kunnen de invloed van matrixinterferenties niet ondervangen, maar kunnen wel een beeld geven van de homogeniteit/heterogeniteit van het monster.

HOOFDSTUK 4. BEPALING VAN SOM VAN NITRAAT EN NITRIET (TON) MET EEN CADMIUMKOLOM

De bepaling van nitraat en nitriet (TON, totaal geoxideerde stikstof) met een cadmiumkolom is niet beschreven in NEN 6604, wel is aangegeven dat deze methodiek eveneens mogelijk is. Deze methode is wel beschreven in EPA method EPA-127-A Rev. 5⁴ en deze procedure werd toegepast voor de bepaling van nitraat en nitriet met een cadmiumkolom.

4.1. PRINCIPE

Nitraat wordt gereduceerd door een cadmium-koperreductor tot nitriet. Zowel het hierdoor ontstane nitriet als het in het monster aanwezige nitriet reageert vervolgens met sulfanilamide en naphthyleendiamine (NED) tot een rood gekleurde diazoverbinding. De extinctie gemeten bij 520 nm is een maat voor de aanwezige hoeveelheid nitraat en nitriet.

Opmerking 1: Met deze methode wordt het gehalte aan TON bepaald. Voor het feitelijke nitraatgehalte behoort voor het nitrietgehalte te worden gecorrigeerd.

Opmerking 2: Nitraat kan ook worden bepaald door het aanwezige nitraat tot nitriet te reduceren met hydrazinesulfaat. Deze methode is gevalideerd in HOOFDSTUK 3.

4.2. INTERFERENTIE

Hoge concentraties aan ijzer, koper en andere metalen kunnen leiden tot onderschatting van het nitraat en nitriet gehalte. EDTA wordt toegevoegd aan de reagentia om deze interferentie te elimineren.

Monsters die olie en vet bevatten, kunnen de cadmiumkolom beschadigen. Pré-extractie met een organisch solvent kan deze interferentie elimineren.

Residuele chloor kan leiden tot een negatieve interferentie door een daling van de reductie efficiëntie. Indien nodig, natriumthiosulfaat toevoegen voor dechlorinatie.

4.3. REAGENTIA

Kopersulfaat, 2%

Los 20 g kopersulfaat, vochtvrij (CuSO_4) of 31.3 g kopersulfaat, pentahydraat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) op in 1000 mL water.

Ammoniumchloridebuffer

Los 240 g ammoniumchloride (NH_4Cl) en 2.5 g $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ op in 800 ml water. pH aanpassen tot pH 8.5 met geconcentreerd ammoniumhydroxide en aanlengen met water tot 1000 ml.

Werkbuffer met 0.04% detergent

Voeg 0.4 ml 10% (w/v) Triton® X-100 oplossing toe aan 100 ml ammoniumchloridebuffer.
Kleurreagens (reagens NO₂/NO₃)ⁱⁱ

Voeg in een maatkolf van 1 L voorzichtig 50 ml fosforzuur toe aan 500 mL water. Voeg 5.0 g sulfanilamide (C₆H₈N₂O₂S) toe, los op en voeg dan 0.25 g N-naphthylethyleenammoniumchloride (C₁₂H₁₆Cl₂N₂) toe. Vul aan tot de maatstreep met water.

Cadmium reductiekolom

De reductie efficiëntie van de cadmium reductiekolom dient dagelijks gecontroleerd te worden. Indien de gemeten waarde voor nitraat-N kleiner is dan 90% van de gemeten nitriet-N-waarde moeten de cadmium kolom geregenereerd worden.

De regeneratie van de cadmium kolom kan automatisch door het meetstelsel worden uitgevoerd en bestaat uit 2 behandelingen met 2% CuSO₄, 5 behandelingen met een hoge nitraatstandaard gemengd met pH 8.5 werkbuffer. Deze cyclus herhalen tot een reductie efficiëntie van nitraat wordt bekomen van minimaal 90%.

4.4. RESULTATEN TON MET Cd KOLOM IN ULTRA PUUR WATER

De validatie van TON (nitraat + nitriet) in ultra puur water werd uitgevoerd op synthetische monsters.

Voor de validatie van de procedure werden steeds 3 onafhankelijke controlestandaarden gebruikt. De eerste standaard ligt op het laagste punt (=QC 1), de tweede op ¼ (= QC 2) en de derde op ¾ (=QC 3) van het ijkgebied.

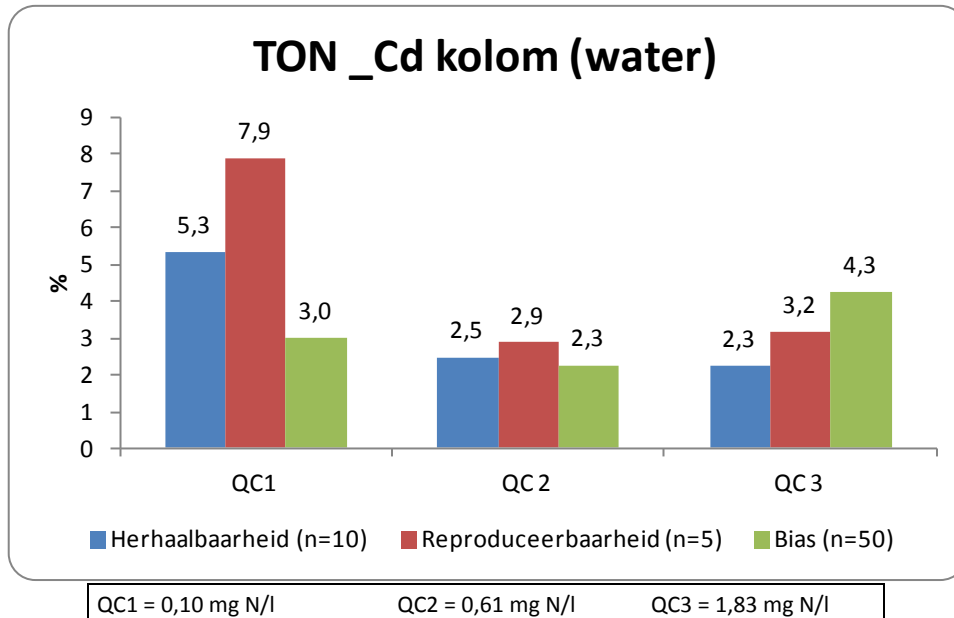
Deze drie standaarden werden 10 keer per dag gemeten om hieruit de herhaalbaarheid te berekenen, en dit op 5 verschillende dagen gemeten, om hieruit de reproduceerbaarheid af te leiden. Uit de resultaten van de verschillende metingen (n=50) kon de juistheid berekend worden.

Tabel 8 en Figuur 10 geven de prestatiekenmerken voor de parameter TON in ultra puur water weer.

Tabel 8 Prestatiekenmerken voor de parameter TON in ultra puur water

Parameter	TON	
Meetgebied	mg N/l	0,1 - 2,5
Lineariteit		Lineair
Aantoonbaarheidsgrens	mg N/l	0,026
Bepalingsgrens	mg N/l	0,053
Herhaalbaarheid (QC2)	%	2,5
Reproduceerbaarheid (QC2)	%	2,9
Juistheid (bias) (QC2)	%	2,3
Meetonzekerheid (QC2)	%	8,0

ⁱⁱ Kleurreagens: cfr NEN 6604 – methode voor de bepaling van TON met hydrazine



Figuur 10 Prestatiekenmerken voor de parameter TON in ultra puur water

4.5. RESULTATEN TON (Cd KOLOM) IN WATERIGE UITLOGINGEN VAN COMPOST, DIGESTATEN EN EFFLUENTEN

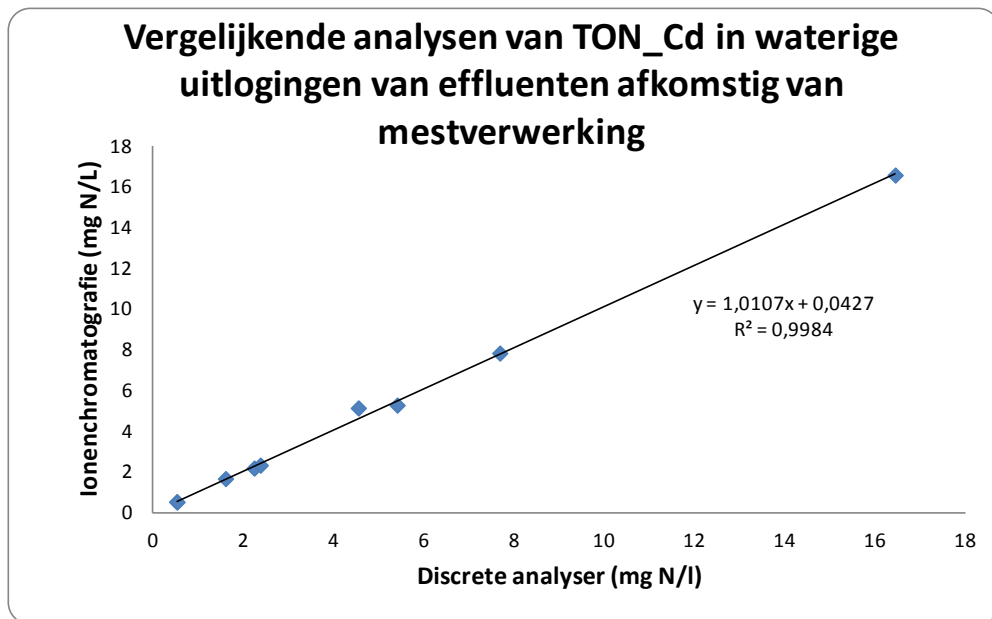
De bepaling van TON in waterige extracten van compost, digestaten en effluënten werd eveneens gevalideerd voor de Cd kolom methode. De extracties van *compost en de digestaten* werden uitgevoerd zoals beschreven in CMA/2/IV/6 i.e. uitloging in water in een verhouding 1:5, 1 uur schudden en centrifugeren/filtreren. Voor de bepaling van TON in waterige extracten van *effluënten* afkomstig van mestverwerking (als bijdrage bij totaal N) werd het monster uitgelooft in water (1:100 m:V), gecentrifugeerd en/of gefiltreerd (BAM procedure). Het TON gehalte wordt voor de verschillende extractiemethoden bepaald in het filtraat.

Bij de bepaling van TON in *composten en digestaten* werd vastgesteld dat het gehalte aan TON in diverse monsters zeer laag kan zijn en deze monsters bijgevolg slecht beperkt verdund kunnen worden. Bij de analyse van deze monsters kunnen er bijgevolg problemen optreden met de analyse omwille van matrixeffecten. Deze effecten werden eveneens vastgesteld bij de TON bepaling met de hydrazinemethode. Bijkomend werd voor de bepaling van TON in waterige extracten met de Cd kolom methode waargenomen dat door de aanwezigheid van olie- en vetachtige substanties in de digestaten (vetzuren) er vervuiling van de Cd reductiekolom optreedt waardoor de reductie van nitraat na enkele analyses van reële monsters onvoldoende is. De bepaling van TON in waterige uitlogingen van compost en digestaten met de Cd kolom methode is niet toepasbaar.

TON kan bepaald worden in waterige extracten van *effluënten* afkomstig van mestverwerking (als bijdrage bij totaal N). Het monster wordt uitgelooft in water (1:100 m:V), gecentrifugeerd en/of gefiltreerd. Het TON gehalte wordt in het filtraat bepaald.

De validatie van de parameter TON in waterige extracten van effluënten met de discrete analyser werd uitgevoerd op 3 verschillende effluënten afkomstig van de mestverwerking. De monsters werden als dusdanig gemeten en na dopering. Alle monsters werden in duplo geëxtraheerd en in duplo geanalyseerd met de discrete analyser gebruikmakend van 2 verschillende ijklijnen. Daarnaast werd het nitraat en nitrietgehalte in alle extracten met ionenchromatografie (= referentiemethode) bepaald.

De resultaten bekomen met de discrete analyser werden vergeleken met de resultaten bekomen met ionenchromatografie en zijn weergegeven in Figuur 11. De resultaten tussen de 2 verschillende technieken zijn goed in overeenstemming.



Figuur 11 Vergelijkende analyses (n=9) van TON (Cd kolom) in waterige uitlogingen van effluenten

Uit de duplo analyseresultaten (n=9) werd de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. Deze bedraagt 4.6%.

In Tabel 9 zijn de meetresultaten (1^{ste} meting) getoond van de originele extracten alsook van de gedopeerde extracten en de bekomen rendementen van de dopering. Deze rendementen zijn gelegen tussen 96 en 98%.

Tabel 9 Resultaten van TON (Cd kolom) in waterige uitloging van effluenten

Vitonnr	Verdunning	Monster mg N/L	Monster + spike mg N/L	Spike mg N/L	Rendement %
20115632/A	5	2,23	7,67	1,13	96
20115633/A	1	0,52	1,60	1,13	96
20115634/A	10	5,39	16,4	1,13	98

4.6. BESLUIT

Bij het op punt stellen van de methode voor de bepaling van TON met de Cd kolom in water zijn er geen significante problemen vastgesteld. Initieel diende de methode wel geoptimaliseerd te worden wat betreft de hoeveelheid monster, hoeveelheid reagentia, incubatietijd,...

Bij het uitvoeren van deze analyses dienen wel volgende items mee in rekening gebracht te worden:

- Bij de discrete analyser is de capaciteit van de Cd kolom kleiner dan bij de flow analyser. Eigen expertise toonde aan dat de (automatische) regeneratie van de Cd kolom bij de discrete analyser dagelijks dient uitgevoerd te worden. Voor de bepaling van TON met de Cd reductiekolom is het noodzakelijk om de reductie efficiëntie op te volgen.
- De experimenten toonden eveneens aan dat de werkbuffer dagelijks vers moet worden aangemaakt. Deze werd aangemaakt uit de stock oplossing waaraan geen TRITON©-X was toegevoegd en die een maand houdbaar is. Wanneer TRITON©-X is toegevoegd, is de werkbuffer maximaal 1 dag houdbaar.
- Het kleurreagens dient bewaard te worden bij 4°C in het donker.

Voor de bepaling van **TON in waterige uitlogingen van composten en digestaten met de Cd kolom methode** is de discrete analyser NIET inzetbaar. Omwille van de aanwezige matrix wordt de Cd reductiekolom sterk vervuild waardoor de reductie efficiëntie ondermaats is.

Voor de bepaling van **TON in waterige uitlogingen van effluënten van de mestverwerking met de Cd kolom methode** is de discrete analyser toepasbaar. Gezien het hogere gehalte aan TON in dit monstertype kan het monster voldoende verdund worden en is de discrete analyser techniek inzetbaar. Voor de analyse van deze monstertypes is het noodzakelijk om verschillende verdunningen en/of doperingen aan het monster toe te voegen om de invloed van de matrix op het uiteindelijke analyseresultaat in te schatten. Duplo analyses kunnen de invloed van matrixinterferenties niet ondervangen, maar kunnen wel een beeld geven van de homogeniteit/heterogeniteit van het monster.

HOOFDSTUK 5. BEPALING VAN CHLORIDE MET DE THIOCYANAATMETHODE

De bepaling van de parameter chloride werd uitgevoerd volgens de methode beschreven in NEN 6604.

5.1. PRINCIPE

Chloride reageert met kwik(II)thiocynaat onder vorming van het niet-ioniseerde (maar wel oplosbare) kwik(II)chloride en een equivalente hoeveelheid vrij thiocynaat. Thiocynaat vormt met ijzer(II) een roodgekleurd ijzer(III)thiocynaatcomplex. De extinctie bij 480 nm is een maat voor het chloridegehalte.

5.2. INTERFERENTIE

Bromide, jodide, sulfide en thiocynaat interfereren de bepaling en worden als chloride meebepaald. Verder interfereren thiocynaat, cyanides, nitriet, ammonia en niet-ionogene detergenten de bepaling.

5.3. REAGENTIA

Kwikthiocynaatoplossing

Los in een maatkolf van 100 mL 0.416 g kwikthiocynaat ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$) op in 100 mL methanol. Leng aan tot de maatstreep met methanol. Meng en filtreer indien nodig.

Ijzernittraatoplossing

Los in een maatkolf van 100 mL 20.2 g ijzernittraat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) op. Voeg voorzichtig 4.44 mL geconcentreerd salpeterzuuroplossing toe. Vul aan tot de maatstreep met water.

Kleurreagens (reagens Cl)

Breng in een maatkolf van 500 mL 75 mL kwikthiocynaatoplossing en 75 mL ijzernittraatoplossing. Leng aan tot de maatstreep met water.

5.4. RESULTATEN CHLORIDE IN ULTRA PUUR WATER

De validatie van chloride in ultra puur water werd uitgevoerd op standaardoplossingen.

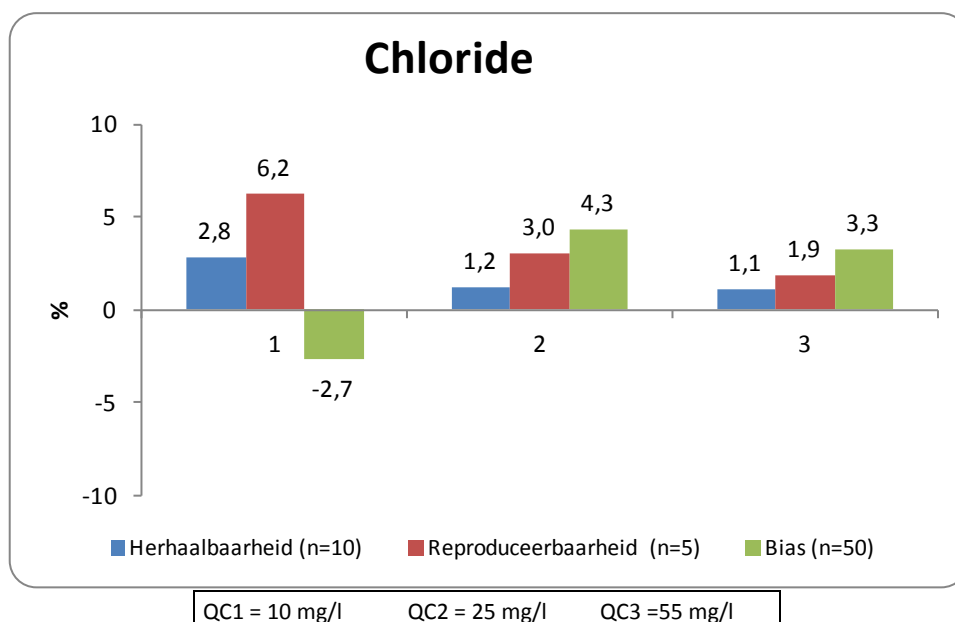
Voor de validatie van de procedure werden steeds 3 onafhankelijke controlestandaarden gebruikt. De eerste standaard ligt op het laagste punt (=QC 1), de tweede op $\frac{1}{4}$ (= QC 2) en de derde op $\frac{3}{4}$ (=QC 3) van het ijkgebied.

Deze drie standaarden werden 10 keer per dag gemeten om hieruit de herhaalbaarheid te berekenen, en dit op 5 verschillende dagen gemeten, om hieruit de reproduceerbaarheid af te leiden. Uit de resultaten van de verschillende metingen (n=50) kon de juistheid berekend worden.

Tabel 10 en Figuur 12 geven de prestatiekenmerken voor de parameter chloride in ultra puur water weer.

Tabel 10 Prestatiekenmerken voor de parameter Cl in ultra puur water

Parameter	Chloride	
Meetgebied	mg Cl/l	10 -70
Lineariteit		kwadratisch
Aantoonbaarheidsgrens	mg Cl/l	1.37
Bepalingsgrens	mg Cl/l	2.74
Herhaalbaarheid (QC2)	%	1.2
Reproduceerbaarheid (QC2)	%	3.0
Juistheid (bias) (QC2)	%	4.3
Meetonzekerheid (QC2)	%	10



Figuur 12 Prestatiekenmerken voor de parameter Cl in ultra puur water

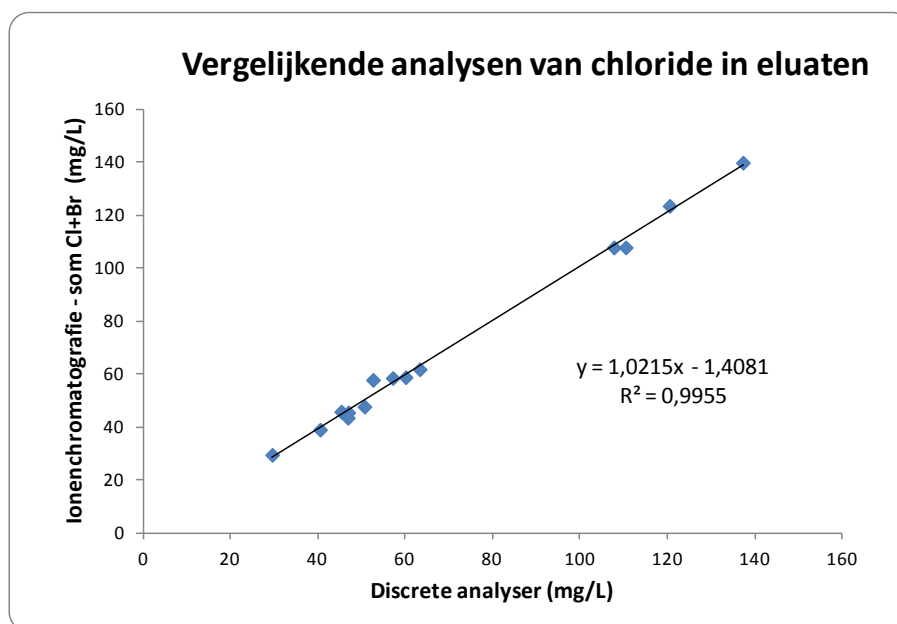
5.5. RESULTATEN CHLORIDE IN ELUATEN

De validatie van chloride in eluaten werd uitgevoerd op basis van duplo analyses van reële eluaten. De resultaten bekomen met de discrete analyser werden vergeleken met de resultaten bekomen met de ionenchromatograaf zoals weergegeven in Figuur 13.

Bij de bepaling van chloride dient wel opgemerkt te worden dat enkel de bepaling met ionenchromatografie selectief is. Bij toepassing van spectrofotometrische methoden wordt simultaan chloride en bromide (halogenen) gemeten. Bijgevolg wordt zowel bij discrete analyser als bij de doorstroomanalyse methode de som van beide anionen gemeten. Bij ionenchromatografie zullen chloride en bromide steeds afzonderlijk bepaald worden. In CMA is het toegestaan om de spectrofotometrische methoden toe te passen voor de bepaling van chloride.

Voor de vergelijking van de resultaten werden de meetwaarden bekomen met discrete analyser vergeleken met de som van chloride en bromide, bepaald met ionenchromatografie. Deze vergelijkende analyses, beschreven in Tabel 11, zijn goed in overeenstemming.

Uit de duplo analyseresultaten (n=14) werd de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend en deze bedraagt 3.9%.



Figuur 13 Vergelijkende analyses (n=14) van chloride in eluaten

Tabel 11 Resultaten halogenen met ionenchromatografie en discrete analyser

Vitonnr	IC mg Cl/L	IC mg Br/L	Som Cl+Br mg/L	Discrete analyser mg (Cl+Br)/L
20105148	22	7,7	30	29
20104637	43	15	58	53
20104233	52	10	62	63
20104175	49	10	59	60
20104174	92	16	108	108
20104131	48	11	59	57
20104130	35	11	46	45
20104093	40	7,9	48	51
20104092	36	9,7	46	47
20103973	36	7,7	44	47
20103972	92	16	108	110
20103971	120	20	140	137
20103970	106	18	124	120
20103969	34	5,2	39	40

Bij analyse van eluaten kan de pH waarde van het te analyseren monsters hoog zijn en mogelijks een invloed hebben de de bekomen analyseresultaten. De pH van 5 willekeurig geselecteerde analysemonsters werd gemeten en bedroeg pH 11. Deze monsters werden nogmaals in duplo geanalyseerd. Bijkomend werden deze monsters neutraliseerd met HNO_3 tot pH 7 en aansluitend

gemeten met de discrete analyser in duplo. De bekomen resultaten, weergegeven in Tabel 12, tonen geen significante verschillen tussen de verschillende analyseresultaten.

Tabel 12 Invloed van pH bij de bepaling van chloride in eluaten

Vitonr	pH hoog				pH geneutraliseerd				Verschil %
	Meting1 mg/l	Meting2 mg/l	Gemidd. mg/l	RSD %	Meting1 mg/l	Meting2 mg/l	Gemidd. mg/l	RSD %	
20103970	127	126	126	0,70	124	123	124	0,46	-2,4
20103971	146	143	145	1,06	141	143	142	1,15	-1,6
20104174	111	112	111	0,80	109	109	109	0,04	-1,8
20104637	53	51	52	1,97	50	50	50	0,39	-3,5
20105148	28	28	28	0,45	26	26	26	0,03	-5,6

De vereiste bepalingsgrens voor de analyse van eluaten in het kader van stortplaatsanalyses bedraagt 20 mg/l. De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan deze vereisten.

5.6. BEPALING VAN CHLORIDE NA BOMONTSTLUITING

Voor de bepaling van chloride in ontsluitingsoplossing na bomverbranding dient het meetgebied voor de bepaling van Cl verlaagd te worden. In het kader van de pakket A.4 Verbranden is voor de parameter chloride de vereiste bepalingsgrens minimum 150 mg/kg. Bij het ontsluiten van 0.5 g monster (in 50 ml) dient bijgevolg een rapporteergrens van 1.5 mg/l gehanteerd te worden om te kunnen voldoen aan deze eis van bepalingsgrens.

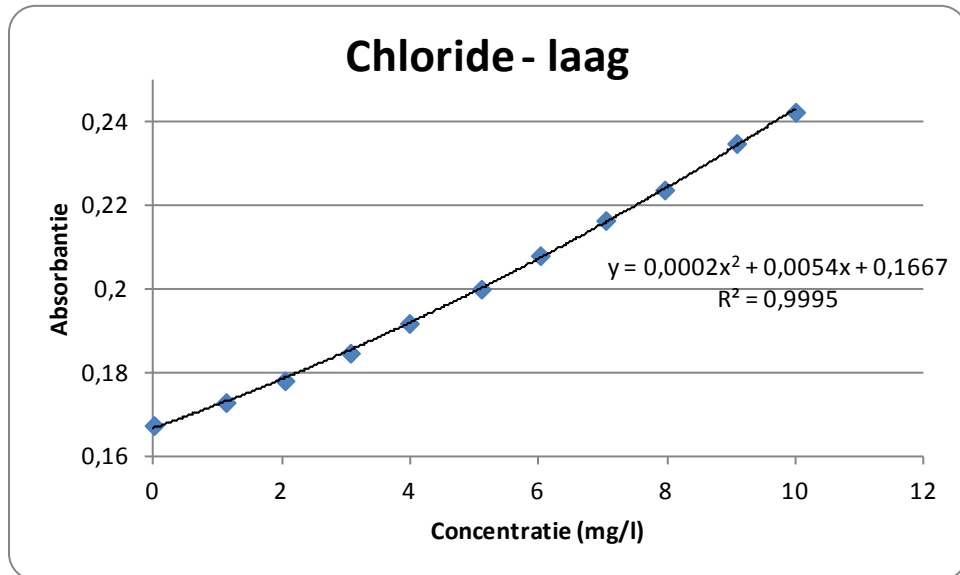
Met de AQ2+ discrete analyser werd een kalibratiegebied opgesteld tussen 1 en 10 mg Cl/l conform de procedure zoals beschreven in NEN 6604. In Figuur 14 is een voorbeeld van een opgenomen kalibratielijne toegevoegd. Bij controle van de kalibratie met een onafhankelijke controle op een concentratieniveau van 2.5 mg/l en 7.5 mg/l werden te grote afwijkingen vastgesteld.

Optimalisatie van de meetparameters (oa. incubatietijd) resulteerden niet in een verbetering van de controles.

De kalibratielijne toont bovendien de beperkte gevoeligheid aan voor de parameter chloride. Het absorbantieverschil tussen 1 en 10 mg Cl/l bedraagt slechts 0.075 absorbantie-eenheden. Kleine meetvariaties in absorbantie hebben bijgevolg een beduidende impact op het uiteindelijke meetresultaat.

Bovendien is de bijdrage van de blanco meting relatief hoog. Bij bepaling van Cl in het lage meetgebied is het essentieel om deze blanco onder controle te houden.

In NEN6604 en ISO/DIS 15923-1 is het meetgebied ook pas vanaf 5 mg/l Cl gedefinieerd.



Figuur 14 Kalibratielijns chloride - laag

Op basis van de meetgegevens met de AQ2+ kan gesteld worden dat een kalibratiegebied in het lage meetgebied van chloride praktisch niet haalbaar is. Niettegenstaande kan dit bij andere meetsystemen variëren. Bij de bepaling van chloride in het lage meetgebied is het noodzakelijk om aan te tonen dat de kalibratie volstaat resulterend in juiste en reproduceerbare meetwaarden en waarbij de blanco meting onder controle is.

5.7. BESLUIT

Bij het op punt stellen van de methode voor de bepaling van chloride in water werd de methode geoptimaliseerd wat betreft de hoeveelheid monster, hoeveelheid reagentia, incubatietijd,... Bij chloride is vastgesteld dat monsters met een concentratie lager dan 5 mg Cl/l niet betrouwbaar gemeten kunnen worden. De ijklijn werd opgesteld van 10 tot 70 mg Cl/l, wat analytisch resulteerde in goede resultaten. De validatie is op deze laatste methode uitgevoerd.

Bij het uitvoeren van deze analyses dienen wel volgende items mee in rekening gebracht te worden:

- Bij de bepaling van chloride werd vastgesteld dat het noodzakelijk is om dagelijks verse reagentia aan te maken om te vermijden dat hoge blanco waarden worden bekomen waardoor de gevoeligheid van de methode sterk daalt.
- Indien de discrete analyser is uitgerust met een flowcel (reactiecellen worden niet als cuvet gebruikt), is het belangrijk dat chloride als laatste parameter gemeten wordt indien chloride gelijktijdig gemeten wordt met andere parameters. Bij de chloride metingen blijven restanten in de slangen van het toestel plakken. Daarom is het ook noodzakelijk om na deze analyse het systeem grondig met natriumhydroxide 1M te spoelen.

De methode is toepasbaar voor de bepaling van chloride in **eluaten**. Een meetgebied vertrekkende vanaf 10 mg/l volstaat om te voldoen aan de vereiste bepalingsgrens (20 mg/l) voor de analyse van eluaten in het kader van stortplaatsen.

De methode is niet toepasbaar voor de bepaling van chloride in **ontsluitingsoplossingen na bomverbranding** omdat de vereiste bepalingsgrens van 1.5 mg/l (0.5 g monster in 50 ml) praktisch niet haalbaar is.

Bij de bepaling van chloride dient wel opgemerkt te worden dat enkel de bepaling met ionenchromatografie selectief is. Bij toepassing van spectrofotometrische methoden wordt simultaan chloride en bromide (halogenen) gemeten. Bijgevolg wordt zowel bij discrete analyser als bij de doorstroomanalyse methode de som van beide anionen gemeten. Bij ionenchromatografie zullen chloride en bromide steeds afzonderlijk bepaald worden. In CMA is het toegestaan om de spectrofotometrische methoden toe te passen voor de bepaling van chloride.

HOOFDSTUK 6. BEPALING VAN SULFAAT MET DE TURBIDIMETRISCHE METHODE

De bepaling van de parameter sulfaat werd uitgevoerd volgens de methode beschreven in NEN 6604.

6.1. PRINCIPE

Sulfaat vormt in zuur milieu een neerslag met bariumchloride. De ontstane troebelheid van de oplossing wordt gemeten bij 540 nm en is een maat voor het sulfaatgehalte.

6.2. INTERFERENTIE

Hoge concentraties carbonaat, bicarbonaat en chloride kunnen de bepaling interfereren. Verder kunnen afwijkingen ontstaan in sterk gekleurde en/of troebele monsters.

6.3. REAGENTIA

Neerslagoplossing (reagens SO_4)

Los in een bekeerglas 0.125 g gelatine op in ca. 300 mL heet water, laat ten minste 1h lang mengen. Koel af en breng over in een maatkolf van 500 mL. Voeg 5.0 g bariumchloride ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 5.0 g natriumchloride (NaCl) toe. Voeg vervolgens voorzichtig 2.5 mL geconcentreerd zoutzuur toe en vul aan tot de maatstreep met water.

6.4. MONSTERVEROORBEHANDELING

Omdat troebelheid en vaste deeltjes de meting kunnen storen, wordt aangeraden alle monsters te filtreren over een 0.45 μm membraanfilter.

6.5. RESULTATEN SULFAAT IN ULTRA PUUR WATER

De validatie van sulfaat in ultra puur water werd uitgevoerd op standaardoplossingen.

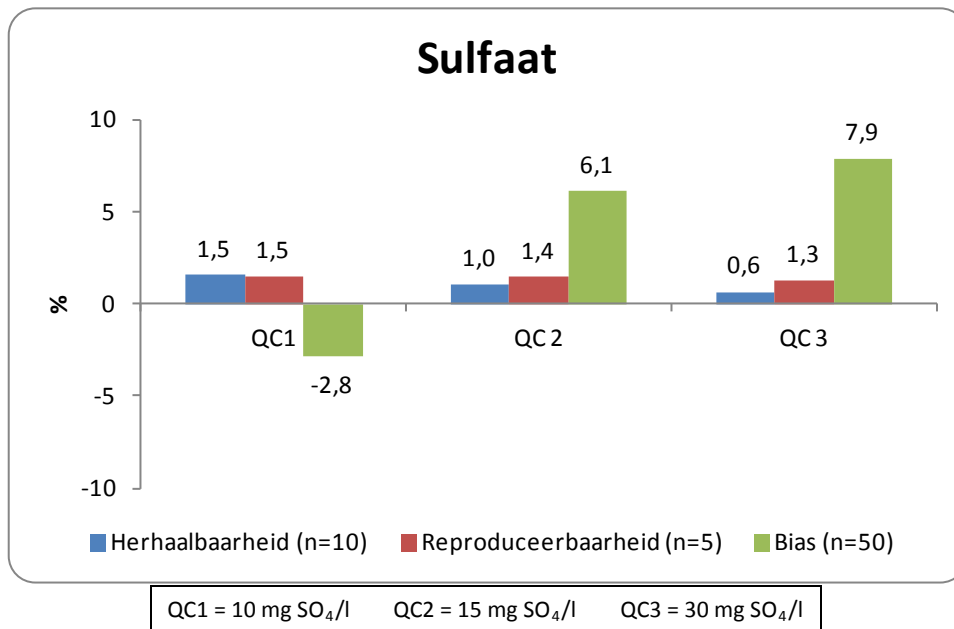
Voor de validatie van de procedure werden steeds 3 onafhankelijke controlestandaarden gebruikt. De eerste standaard ligt op het laagste punt (=QC 1), de tweede op $\frac{1}{4}$ (= QC 2) en de derde op $\frac{3}{4}$ (=QC 3) van het ijkgebied.

Deze drie standaarden worden 10 keer per dag gemeten om hieruit de herhaalbaarheid te berekenen, en dit op 5 verschillende dagen gemeten, om hieruit de reproduceerbaarheid af te leiden. Uit de resultaten van de verschillende metingen ($n=50$) kon de juistheid berekend worden.

De prestatiekenmerken voor de parameter sulfaat in ultra puur water kan u terugvinden in Tabel 13 en Figuur 15.

Tabel 13 Prestatiekenmerken voor de parameter sulfaat in ultra puur water

Parameter	sulfaat	
Meetgebied	mg SO ₄ /l	10 -40
Lineariteit		kwadratisch
Aantoonbaarheidsgrens	mg SO ₄ /l	0.76
Bepalingsgrens	mg SO ₄ /l	1.53
Herhaalbaarheid (QC2)	%	1.0
Reproduceerbaarheid (QC2)	%	1.4
Juistheid (bias) (QC2)	%	6.1
Meetonzekerheid (QC2)	%	8.9



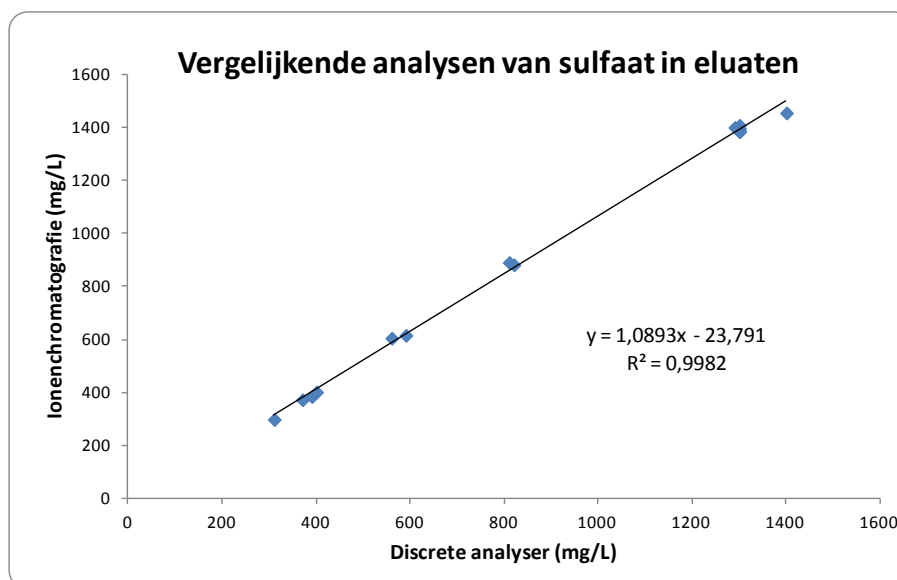
Figuur 15 Prestatiekenmerken voor de parameter sulfaat in ultra puur water

6.6. RESULTATEN SULFAAT IN ELUATEN

Voor de bepaling van sulfaat in eluaten werden duplo analyses uitgevoerd van reële eluaatmonsters. Alle monsters werden in duplo geanalyseerd met de discrete analyser gebruikmakend van 2 verschillende ijklijnen. Daarnaast werd het sulfaatgehalte in alle oplossingen met ionenchromatografie (= referentiemethode) bepaald.

De resultaten bekomen met de discrete analyser (meetreeks 1) werden vergeleken met de resultaten bekomen met ionenchromatografie en zijn weergegeven in Figuur 16. De resultaten tussen de 2 verschillende technieken zijn in overeenstemming. Bij evaluatie van meetreeks 2 van de discrete analyser tov de ionenchromatografie wordt een helling van 1.0306 bekomen.

De vereiste bepalingsgrens voor de analyse van eluaten in het kader van stortplaatsanalyses bedraagt 20 mg/l. De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan deze vereisten.



Figuur 16 Vergelijkende sulfaat metingen (n=14) in eluaten

Uit de duplo analyseresultaten (n=14) werd de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. Deze bedraagt 4.6%.

Naast de vergelijkende analyses met de referentietechniek werden verschillende monsters na verdunning gedopeerd met een gekende concentratie. De bekomen rendementen, weergegeven in Tabel 14, liggen tussen 95 en 110%.

Tabel 14 Resultaten van sulfaat na dopering in eluaten

Vitonr.	Verdunning	Monster mg/L	Monster + spike mg/L	Spike mg/L	Rendement %
20105148	50	779	1856	20	108
20104637	50	790	1878	20	109
20104233	25	590	865	10	110
20104175	50	1343	1851	10	102
20104174	25	561	834	10	109
20104093	50	1386	1655	5	107
20103972	20	386	492	5	105
20103969	20	300	395	5	95

Zoals reeds aangegeven bij de bepaling van chloride, kan bij analyse van eluaten de pH waarde van het te analyseren monsters hoog zijn en mogelijks een invloed hebben de de bekomen analyseresultaten. De pH van 5 willekeurig geselecteerde analysemonsters werd gemeten en bedroeg pH 11. Deze monsters werden nogmaals in duplo geanalyseerd. Bijkomend werden deze monsters neutraliseerd met HNO_3 tot pH 7 en aansluitend gemeten met de discrete analyser in duplo. Ter vergelijking werden de monsters (pH 11) geanalyseerd met ionenchromatografie. De resultaten bekomen met de discrete analyser zijn weergegeven in Tabel 15.

De duplo metingen van de monsters zijn onafhankelijk van de pH waarde goed in overeenstemming. Echter bij toetsing van de gemiddelde waarde van de duplo meting van de

monster met hoge pH t.o.v. de geneutraliseerde monsters word systematisch een verschil van – 5 tot -10% vastgesteld. Bovendien ligt de gemeten waarden van de discrete analyser systematisch lager dan de waarden met ionenchromatografie.

Controle van de pH waarde na toepassing van alle reagentia ligt voor alle monsters, onafhankelijk van de initiële pH waarde, bij pH 1 à 2.

Een éénduidige verklaring voor de vastgestelde verschillen is niet voorhanden, niettegenstaande tonen deze resultaten aan dat de pH waarde een invloed kan hebben op het analyseresultaat. Deze testen werden uitgevoerd op een discrete analyser uitgerust met flowcel, mogelijks kunnen de resultaten bekomen met een multicuvetcel verschillend zijn.

Tabel 15 Invloed van pH bij de bepaling van sulfaat in eluaten

Vitonr	pH hoog				pH geneutraliseerd				Verschil %
	Meting1 mg/l	Meting2 mg/l	Gemidd. mg/l	RSD %	Meting1 mg/l	Meting2 mg/l	Gemidd. mg/l	RSD %	
20103970	315	313	314	0,40	287	280	283	1,60	-9,8
20103971	327	318	322	1,78	293	297	295	0,96	-8,5
20104174	452	453	452	0,16	427	433	430	0,96	-4,8
20104637	757	741	749	1,46	696	691	694	0,51	-7,4
20105148	753	759	756	0,60	706	700	703	0,56	-7,1

IC resultaten: 20103970 = 368 mg/l; 2010371 = 379 mg/l; 20104174 = 556mg/l; 20104637 = 807 mg/l; 20105148 = 807 mg/l (steeds uitgedrukt in mg SO₄/l)

6.7. RESULTATEN SULFAAT NA BOMONTSTLUITING

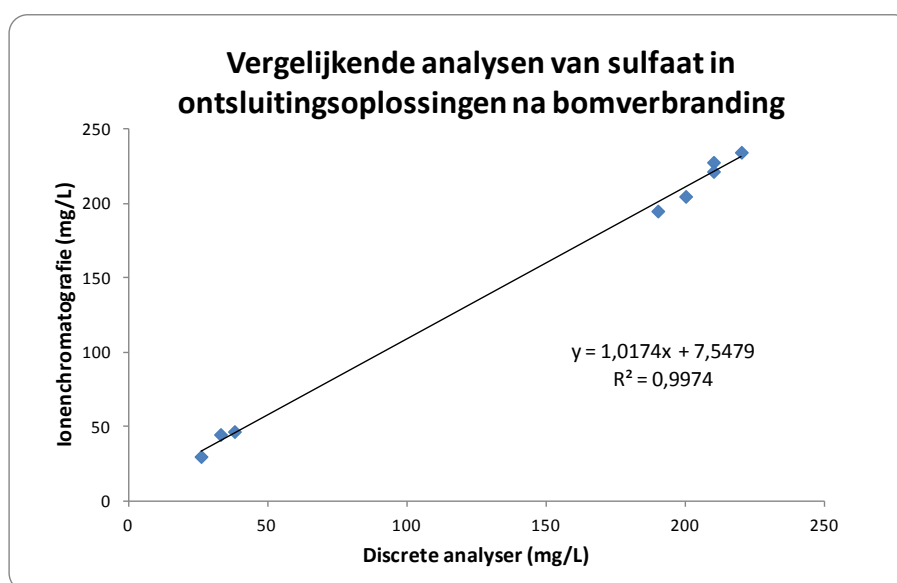
Voor de bepaling van sulfaat in ontsluitingsoplossing na bomverbranding dient het meetgebied voor de bepaling van sulfaat verlaagd te worden. In het kader van de pakket A.4 Verbranden is voor de parameter zwavel de vereiste bepalingsgrens minimum 100 mg/kg, overeenkomstig met 300 mg/kg sulfaat. Bij het ontsluiten van 0.5 g monster (in 50 ml) dient bijgevolg een rapporteergrens van minimaal 3 mg/l gehanteerd te worden.

Bij de AQ2+ discrete analyser ligt het kalibratiegebied opgesteld tussen 10 en 40 mg SO₄/l. In NEN6604 en ISO/DIS 15923-1 is het meetgebied gedefinieerd vanaf 5 mg/l sulfaat.

Voor de validatie van de parameter sulfaat in ontsluitingsoplossingen na bomverbranding werden een aantal vergelijkende analyses uitgevoerd op reële monsters. Baggerspecies (met additief) en houtmonsters werden ontsloten met bomverbranding en opgevangen in eluens (voor IC metingen) in 50 ml. Alle monsters werden in duplo geanalyseerd met de discrete analyser gebruikmakend van 2 verschillende ijklijnen. Daarnaast werd het sulfaatgehalte in alle oplossingen met ionenchromatografie (= referentiemethode) bepaald.

De resultaten bekomen met de discrete analyser (meetreeks 1) werden vergeleken met de resultaten bekomen met ionenchromatografie en zijn weergegeven in Figuur 17. De resultaten tussen de 2 verschillende technieken zijn goed in overeenstemming.

Bij bepaling van sulfaat met discrete analyser is het aangewezen om bij de bomverbranding water als opvangvloeistof te gebruiken. Bij deze metingen werd vastgesteld dat bij de lage gehalte (onverdunde meting) het eluens een beperkte positieve bijdrage leverde aan de meetwaarde, bij de hogere gehalte (10 x verdund) is er een grotere mate van overeenstemming tussen de analyseresultaten omdat de invloed van het eluens hier wordt gereduceerd.



Figuur 17 Vergelijkende sulfaat metingen (n=8) in ontsluitingsoplossingen na bomverbranding

Uit de duplo analyseresultaten (n=8) werd de procentuele variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. Deze bedraagt 1.4%.

Naast de vergelijkende analyses met de referentietechniek werden 2 monsters na verdunning gedopeerd met een gekende concentratie. De bekomen rendementen, weergegeven in Tabel 16, liggen tussen 99 en 103%.

Tabel 16 Resultaten van sulfaat na dopering in ontsluitingsoplossingen na bomverbranding

Vitonr.	Verdunning	Monster mg N/L	Monster + spike mg N/L	Spike mg N/L	Rendement %
20115923	2	47	68	10	103
20120198	10	228	327	10	99

6.8. BESLUIT

Bij het op punt stellen van de methode voor de bepaling van sulfaat in water werd de methode geoptimaliseerd wat betreft de hoeveelheid monster, hoeveelheid reagentia, incubatietijd,...

De methode is toepasbaar voor de bepaling van sulfaat in **eluaten**. Een meetgebied vertrekkende vanaf 10 mg/l volstaat om te voldoen aan de vereiste bepalingsgrens (20 mg/l) voor de analyse van eluaten in het kader van stortplaatsen.

De methode is toepasbaar voor de bepaling van sulfaat in **ontsluitingsoplossingen na bomverbranding**. De vereiste bepalingsgrens van 3 mg/l (0.5 g monster in 50 ml) kan analytische problemen vormen.

HOOFDSTUK 7. BESLUIT

Voor de analyse van anionen en kationen in water die in het kader van de Vlaamse wetgeving worden uitgevoerd, wordt de discrete analyser meer en meer ingezet. Deze toestellen zijn geautomatiseerde spectrofotometers met een grote flexibiliteit en mogelijkheid tot grote omzet van parameters en monsters. De huidige CMA-methoden omvatten echter enkel manuele en/of doorstroomanalysemethoden voor deze parameters en er is geen controle over de juistheid en inzetbaarheid van de gebruikte procedures met de discrete analyser binnen de verschillende laboratoria. Bijgevolg is het noodzakelijk om na te gaan of deze methoden universeel inzetbaar zijn voor de matrices relevant in het kader van afvalstoffenanalyses en of de kwaliteit en betrouwbaarheid van de analysedata voor deze parameters kan worden gegarandeerd.

Binnen het VITO laboratorium werd de inzetbaarheid van de discrete analyser geëvalueerd voor de bepaling van de volgende parameters:

- Bepaling van ammonium in neutraal en in zuur milieu (matrix: bodemverbeterende middelen)
- Bepaling van nitraat en nitriet met de hydrazine methode en de Cd reductie methode(matrix: bodemverbeterende middelen)
- Bepaling van chloride met de thiocynaatmethode (matrix: eluaten, bomontsluitingen)
- Bepaling van sulfaat met de turbidimetrische methode (matrix: eluaten, bomontsluitingen)

Voor de parameter fluoride werd geen validatie uitgevoerd omdat deze parameter niet is opgenomen in ISO/DIS 15923.

Tijdens de evaluatie werd vastgesteld dat de discrete analyser een eenvoudig en flexibel inzetbaar systeem is dat een grote mate van automatisatie toelaat. Het biedt ook de mogelijkheid om de monsters automatisch te verdunnen, echter de range van verdunnen is afhankelijk van de nauwkeurigheid van de pipetteereenheid en de minimale pipetteerhoeveelheid.

Voor de bepaling van de stikstof parameters in **compost en digestaten** werd vastgesteld dat de discrete analyser techniek qua bepalingsgrenzen en qua precisie voldoet aan de vooropgestelde eisen. Echter wat betreft de juistheid kunnen er bij de discrete analyser problemen optreden. Bij analyse van deze monsters werd vastgesteld dat de matrix een belangrijke invloed kan hebben op het analyseresultaat. Indien het gehalte aan de te bepalen parameter voldoende hoog is zodat het monster kan verdund worden (minimum 10x) kunnen de matrixeffecten gereduceerd worden en is analyse met discrete analyser mogelijk. De nodige controles dienen ingebouwd te worden omdat de matrix mogelijks kan leiden tot een foutief resultaat. Mogelijkheden om de invloed van de matrix/kleur na te gaan zijn:

- Inzetten van meerdere verdunningen van het monster
- Doperen van het monster
- Kleurcorrectie uitvoeren
- Absorbantie van het blanco monster i.e. zonder toevoeging van kleurreagentia, controleren om te verifiëren dat de kleur geen significante bijdrage levert bij de analytische bepaling

Bij toepassing van de flow analyser worden de aanwezige storende interferenten deels ondervangen door het dialysemembraan. Bovendien wordt bij de flow analyser 'overflow'

vastgesteld, dwz indien de concentratie van het monster te hoog is en bijgevolg buiten het meetgebied valt (overflow). Bij de discrete analyser daarentegen wordt dit niet waargenomen en kunnen foutieve resultaten gerapporteerd worden. Bij monsters met een hoog ammonium gehalte wordt een waarde < rapporteergrens bekomen indien deze onverdund worden gemeten. Enkel door het monster meerdere keren te verdunnen en te doperen kan gecontroleerd worden of het uiteindelijke resultaat de werkelijke waarde benadert.

Matrix: compost en digestaten – parameters: ammonium, TON (totaal oxideerbare N, = som van nitraat+nitriet)

- *Inzetbaar:* Bij de bepaling van **ammonium in waterige extracten van compost en digestaten** kan de discrete analyser techniek worden ingezet. Omwille van het hoge(re) ammoniumgehalte in deze monsters dienen de monsters sterk verdund te worden waardoor mogelijke matrixeffecten gereduceerd worden.
- *Inzetbaar:* Bij de bepaling van **ammonium in destructieoplossingen van Kjeldahl-N of totaal N na destillatie** worden vergelijkbare resultaten bekomen tussen de discrete analyser en de referentiemethode (doorstroomanalyse). Belangrijk hierbij is dat de kalibratielijin in hetzelfde medium wordt opgesteld als deze van de te analyseren monsters.
- *Beperkt inzetbaar:* Voor de bepaling van **TON in waterige uitlogingen van composten, digestaten en effluënten van de mestverwerking met de hydrazinemethode** is de discrete analyser beperkt inzetbaar. Omwille van matrixeffecten en het mogelijk lage gehalte aan TON in de monsters (waardoor de monsters onvoldoende kunnen verdund worden), is de inzetbaarheid van de discrete analyser beperkt. Analysen van onverdunde monsters zijn bovendien sterk belastend voor het meetsysteem. Indien het gehalte aan TON hoog is en het monster bijgevolg voldoende kan verdund worden, is de discrete analyser techniek inzetbaar.
- *Niet inzetbaar:* Voor de bepaling van **TON in waterige uitlogingen van composten en digestaten met de Cd kolom methode** is de discrete analyser niet inzetbaar. Omwille van de aanwezige matrix wordt de Cd reductiekolom sterk vervuild waardoor de reductie efficiëntie ondermaats is.
- *Inzetbaar:* Voor de bepaling van **TON in waterige uitlogingen van effluënten van de mestverwerking met de Cd kolom methode** is de discrete analyser toepasbaar. Gezien het hogere gehalte aan TON in dit monstertype kan het monster voldoende verdund worden en is de discrete analyser techniek inzetbaar.

Matrix: eluaten – parameters: chloride, sulfaat

Aandachtspunt bij deze bepaling is de pH waarde van het te analyseren monster. De uitgevoerde metingen hebben aangetoond dat hoge pH waarden een invloed hebben op de sulfaat bepaling.

- *Inzetbaar:* De methode is toepasbaar voor de bepaling van chloride in **eluaten**. Een meetgebied vertrekkende vanaf 10 mg Cl/l volstaat om te voldoen aan de vereiste bepalingsgrens van 20 mg/l voor de analyse van eluaten in het kader van stortplaatsen.
- *Inzetbaar:* De methode is toepasbaar voor de bepaling van sulfaat in **eluaten**. Een meetgebied vertrekkende vanaf 10 mg SO₄/l volstaat om te voldoen aan de vereiste bepalingsgrens van 20 mg/l voor de analyse van eluaten in het kader van stortplaatsen.

Matrix: ontsluitingsoplossingen na bodemverbranding - parameters: chloride, sulfaat

- *Beperkt inzetbaar:* De methode is niet toepasbaar voor de bepaling van chloride in **ontsluitingsoplossingen na bomverbranding** omdat de vereiste bepalingsgrens van 1.5 mg Cl/l (0.5 g monster in 50 ml) analytisch niet haalbaar is. Validatie binnen het laboratorium is noodzakelijk om aan te tonen dat een meetgebied vanaf 1 mg/l haalbaar is.

- *Beperkt inzetbaar*: De methode is beperkt toepasbaar voor de bepaling van sulfaat in **ontsluitingsoplossingen na bomverbranding**. De vereiste bepalingsgrens van 3 mg SO₄/l (0.5 g monster in 50 ml) kan analytisch een probleem vormen. Validatie binnen het laboratorium is noodzakelijk om aan te tonen dat een meetgebied vanaf 3 mg/l haalbaar is.

Binnen de werkgroep dienen nog een aantal afspraken wat betreft de uitvoering besproken te worden. Deze zijn zowel gerelateerd aan de technische uitvoering als aan de noodzakelijke kwaliteitscontroles:

- Is koel bewaren bij 4°C van de reagentia in de carroussel wenselijk/vereist?
- Welke range van verdunnen wordt binnen de laboratoria toegelaten/toegepast?
- Blanco controle
- Vereiste kwaliteitscontrole bij de analyse van sterk belaste monsters: meten van verdunningen, doperingen, sample blanking,...
- ...

LITERATUURLIJST

¹ ISO/DIS 15923-1:2011 Water quality - Determination of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection - Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfate.

² NEN 6604 ter beschikking: "Water- Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie

³ <http://www.epa.gov/region4/sesd/oqa/discrete-analyzers.pdf>

⁴ EPA method EPA-127-A Rev 5, *Nitrate-N and nitrite-N in drinking and surface water, and domestic and industrial wastes.*