

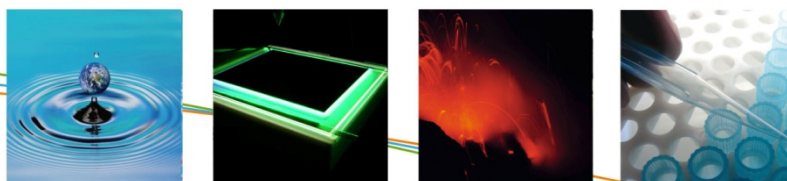
Eindrapport

Bepaling van het totaal stikstofgehalte in afvalwater

M. Wevers, C. Vanhoof, L. Goetelen, A. Cluyts, E. Poelmans, W. Wouters, J. De Wit en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van:
2012/MANT/R/7

Januari 2012



VITO NV

Boeretang 200 – 2400 MOL – BELGIE
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

SAMENVATTING

Voorliggende studie had tot doel de verschillende methoden die in omloop zijn voor de bepaling van totaal stikstof in afvalwater onderling te vergelijken en de knelpunten te visualiseren. Hierbij werd de focus gelegd op Kjeldahl N + TON (Kj-N+TON), meting van totaal N met doorstroomanalyse na peroxydisulfaatdestructie (OD-CFA) enerzijds en on line UV destructie (UV-CFA) anderzijds. Deze technieken werden in eerste instantie toegepast en vergeleken op een aantal standaarden en vervolgens werden de methodes onderling vergeleken op een 30-tal reële afvalwatermonsters (representatief voor hoog organisch beladen en analytisch problematische matrices). De gegevens werden verder aangevuld met oxidatieve verbranding met chemiluminescentie detectie (CC-CLD) data die door een leverancier werden aangeleverd en een extra dataset (UV-CFA)-(CC-CLD) metingen in oppervlaktewater vanwege de VMM.

Voor wat de methoden afzonderlijk betreft kan besloten worden dat:

- Juistheid : De terugvinding van de standaarden die met de diverse meetmethoden gemeten werden zijn vergelijkbaar met de waarden teruggevonden in de literatuur. De terugvinding van de nicotinezuurstandaard die het rendement van de destructie bepaalt, bedraagt in elk van de vier methoden meer dan 90%.
- Reproduceerbaarheid : De Kj-N+TON methode is beperkt automatiseerbaar en vertoont de grootste spreiding binnen de methode zelf (voornamelijk in het concentratiegebied < 10 mg N/l). De overige methoden OD-CFA, UV-CFA of CC-CLD zijn wel automatiseerbaar en eveneens minder belastend wat betreft reagentia verbruik.

Voor wat de methoden onderling betreft op reële afvalwaters kan besloten worden dat:

- De gemiddelde verschillen tussen twee methoden op de geanalyseerde afvalwaters in sommige gevallen groter zijn dan de prestatie-eis van 10 %.
- De 95% limieten van overeenkomst tussen twee methoden in de meeste gevallen groter zijn dan de wettelijke prestatie-eis van 20 %.

Volgende aandachtspunten kunnen geformuleerd worden om overeenstemming tussen de methoden te verbeteren:

- Aanwezigheid van deeltjes: de aanwezigheid van vaste stoffen speelt ontegensprekelijk een belangrijke rol in de verschillen die vastgesteld worden. Het gebruik van een homogenisator (bv. ultraturrax) is belangrijk om in deze gevallen een representatieve testportie te bekomen bij on-line digestiemethoden.
- Het C-gehalte: zowel bij de destructie als bij de verbranding kan het C-gehalte voor een onvolledige recovery van het totaal-N gehalte zorgen (OD-CFA : TOC < 40 mg C/l; UV-CFA : TOC < 100 mg C/l). Dit kan worden ondervangen door voorafgaandelijk het TOC gehalte te bepalen, verschillende verdunningen in te zetten of standaard additie uit te voeren.
- De N-verbinding : In de geanalyseerde afvalwaters is stikstof gemiddeld voor 75 % aanwezig als "ammonium en organische stikstof" en slechts voor 25 % als "nitraat en nitriet". Bij oxidatieve digestie dient dus de grootste fractie aan aanwezig stikstof te worden geoxideerd en verhoogt de kans op onvolledige omzetting. In het geval van chemiluminescentie detectie wordt de kans op interferentie als gevolg van de DeNOx reactie (recombinatie effect van NH₃ en NO) groter, ook resulterend in een mogelijke onderschatting van de werkelijke waarde. Daarentegen kunnen bij relatief hogere waarden van nitraat versus ammonium, verliezen optreden tijdens de Kjeldahl destructie door vorming van lachgas (combinatie effect van NH₃ en NO₃ tot N₂O).

Dit onderzoek heeft aangetoond dat bijkomende afspraken met de erkende laboratoria noodzakelijk zijn om de verschillende gangbare methodes in betere overeenstemming te brengen

voor hoog organisch beladen en analytisch problematische matrices. Er wordt voorgesteld deze studie verder aan te vullen met een interlaboratorium vergelijking waarin erkende laboratoria op basis van hun eigen expertise input kunnen geven om tot concrete en realistische randvoorwaarden en/of aanpassingen voor de verschillende methoden te komen. Met betrekking tot de OD-CFA methode kan bijkomend worden vermeld dat het gebruik van een verwarmde destructieblok om verdere automatisering van de methode mogelijk te maken, mee dient te worden opgenomen in de evaluatie als referentiemeetmethode.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	III
Lijst van tabellen	IV
Lijst van figuren	V
Lijst van afkortingen	VI
HOOFDSTUK 1. probleemstelling	1
HOOFDSTUK 2. normmethoden en prestatiekenmerken	3
2.1. <i>Internationale normmethoden</i>	3
2.2. <i>Belgische en nederlandse normmethoden</i>	6
2.3. <i>Monstervoorbehandeling en -conservering</i>	7
2.4. <i>Interferenties</i>	9
2.5. <i>Prestatiekenmerken</i>	14
HOOFDSTUK 3. literatuur vergelijkende analyses	22
HOOFDSTUK 4. vergelijking van verschillende technieken voor de bepaling van totaal stikstof op standaarden en reële afvalwaters	28
4.1. <i>Korte beschrijving van de gebruikte technieken</i>	28
4.1.1. Bepaling van totaal stikstof als som van Kjeldahl stikstof, nitraat en nitriet – Kj-N+TON	28
4.1.2. Spectrofotometrische bepaling van TOTN met doorstroomanalyse na oxidatie met peroxydisulfaat – OD-CFA	29
4.1.3. De bepaling van TOTN met doorstroomanalyse na UV destructie – UV-CFA	29
4.1.4. De bepaling van TOTN via oxidatieve verbranding met chemiluminescentie detectie (CC-CLD)	30
4.2. <i>Resultaten van de analyse van standaarden met de vier verschillende methoden</i>	30
4.3. <i>Analyse van reële afvalwaters</i>	35
HOOFDSTUK 5. Besluit	47
Literatuurlijst	49

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Aanbevelingen voor bemonstering en conservering	8
Tabel 2: Overzicht van mogelijke interferenties bij de bepaling van ammonium	9
Tabel 3: Overzicht van de mogelijke interferenties bij de bepaling van Kjeldahl stikstof	10
Tabel 4: Overzicht van de mogelijke interferenties bij de bepaling van nitraat en totaal geoxideerde stikstof	11
Tabel 5: Overzicht van de mogelijke interferenties bij de bepaling van nitriet	12
Tabel 6: Overzicht van de mogelijke interferenties bij de bepaling van totaal stikstof	13
Tabel 7: Prestatiekenmerken voor ammonium	14
Tabel 8: Prestatiekenmerken voor Kjeldahl-N	16
Tabel 9: Prestatiekenmerken voor nitraat	16
Tabel 10: Prestatiekenmerken voor nitriet	18
Tabel 11: Prestatiekenmerken voor totaal stikstof	20
Tabel 12: Belangrijkste karakteristieken van de diverse Kjeldahl methode varianten	23
Tabel 13: Rendementen van de diverse standaarden gemeten met de verschillende analysetechnieken	32
Tabel 14: Korte omschrijving van de verschillende afvalwaterstalen	35
Tabel 15: Overzicht van de meetresultaten voor de diverse afvalwaters	37
Tabel 16: Gemiddelden, standaarddeviaties en relatieve standaarddeviaties voor TOTN in afvalwater met de verschillende meettechnieken	38
Tabel 17: Relatieve verschillen tussen de verschillende meettechnieken	39
Tabel 18 : Vergelijking van de resultaten van de CC-CLD metingen met deze van de UV-CFA	40
Tabel 19: Overzicht van de precisie van de verschillende meetmethodes	40
Tabel 20: Relatieve standaarddeviaties voor de verschillende meetmethoden	47
Tabel 21: Vergelijking van de performantie van de verschillende methoden	48

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1: Vergelijkende data van de hoge temperatuurs katalytische oxidatie met chemiluminescentie detectie en de persulfaat oxidatie met UV bepaling van nitraat bij 220 nm	22
Figuur 2: Overzicht van de verschillende analysetechnieken voor de bepaling van totaal stikstof in afvalwater	27
Figuur 3: Proefopzet voor de vergelijkende analyses op de standaardoplossingen	31
Figuur 4: Grafische voorstelling van de rendementen voor de verschillende methodes bij lage en hoge concentraties	33
Figuur 5: Grafische voorstelling van de meetresultaten bekomen met de verschillende analyse-technieken voor de lage meetrange (0 tot 10 mg N/l)	41
Figuur 6: Grafische voorstelling van de meetresultaten bekomen met de verschillende analysetechnieken voor de hoge meetrange (10 tot 100 mg N/l)	42
Figuur 7: Bland Altman plot voor oppervlaktewaters gemeten met CFA, respectievelijk CLD	43
Figuur 8: Gemiddeld verschil in totaal stikstofgehalte tussen de meetmethoden (lage range)	44
Figuur 9: 95% limits of agreement op de meetverschillen in de lage concentratierange	44
Figuur 10: Gemiddeld verschil in totaal stikstofgehalte tussen de meetmethoden (hoge range)	45
Figuur 11: 95% limits of agreement op de meetverschillen in de hoge concentratierange	45

LIJST VAN AFKORTINGEN

AG	Aantoonbaarheidsgrens
CC-CLD	Catalytic Combustion-ChemiLuminescentieDetection
COD	Chemical Oxygen Demand
CV _R	Reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt
IC	IonenChromatografie
FIA	Flow Injection Analysis
Kj-N	Kjeldahl Nitrogen
KRW	KaderRichtlijn Water
OD-CFA	Oxidative Digestion-Continuous Flow Analysis
TN _b	Total bound Nitrogen
TOC	Total Organic Carbon
TON	Total Oxidized Nitrogen
UV-CFA	Ultra Violet-Continuous Flow Analysis

HOOFDSTUK 1. PROBLEEMSTELLING

Totale stikstof is een groepsparameter en bestaat uit de som van verschillende stikstofverbindingen, zowel organische als anorganische. De belangrijkste vormen van stikstof in waters en afvalwaters zijn nitraat, nitriet, ammoniak en organische stikstof. Organische stikstof wordt functioneel gedefinieerd als de organisch gebonden stikstofverbindingen in de driewaardige negatieve oxidatiegraad. Het bevat echter niet alle organische stikstofverbindingen.

Organische stikstofverbindingen omvatten natuurlijke stoffen zoals proteïnen en peptiden, nucleïnezuren en urea, en verschillende synthetische organische stoffen.

Analytisch gezien kunnen organische stikstof en ammoniak tegelijkertijd bepaald worden als Kjeldahl-stikstof. Deze term geeft de techniek weer die wordt aangewend voor deze bepaling.

Totaal oxideerbare stikstof is gelijk aan de som van nitraat en nitriet stikstof.

De rechtstreekse bepaling van de totale stikstof vereist een omzetting van de verschillende stikstofverbindingen in één welbepaalde vorm. Hierbij kunnen verschillende analytische methoden resulteren in verschillende terugvindingsgraden, afhankelijk van hun mogelijkheid om de diverse stikstof species om te zetten naar de gewenste vorm. In een aantal gevallen bevatten waters stikstofverbindingen die niet gemakkelijk worden omgezet hetgeen kan resulteren in de rapportering van te lage N gehalten.

De methoden die momenteel gangbaar zijn bij de bepaling van totaal stikstof in water bestaan uit 2 stappen: in een eerste stap worden de diverse stikstof species omgezet naar één welbepaalde vorm, meestal nitraat. In de daarop volgende stap wordt het nitraatgehalte bepaald via spectrofotometrie. Deze omzetting naar nitraat kan gebeuren via nat chemische oxidatie of directe oxidatie via UV.

Naast deze 2 methoden is het ook mogelijk om totale stikstof te bepalen als de som van Kjeldahl-N, nitraat en nitriet.

Er bestaan verschillende manieren om tot een gehalte nitriet, nitraat, ammonium en organisch stikstof te komen. Elke analyse methode heeft een aantal interferenties (zie hoofdstuk 2). Daarnaast is er voor enkele analysemethoden een voorafgaande filtratie vereist aangezien vaste of zwevende deeltjes kunnen storen bij de gebruikte analysetechniek. Het kan echter voorkomen dat de vaste deeltjes een deel van het aanwezige stikstof bevatten waardoor, ten gevolge van deze filtratie, een deel van de aanwezige stikstof niet wordt teruggevonden.

In de voorliggende studie worden de resultaten voor totaal stikstof in afvalwater, bekomen met vier verschillende meetmethoden - Kjeldahl-N + TON, doorstroomanalyse na oxidatie met peroxydisulfaat, doorstroomanalyse na UV destructie en oxidatieve verbranding met chemiluminescentie detectie - onderling vergeleken en besproken.

HOOFDSTUK 2. NORMMETHODEN EN PRESTATIEKENMERKEN

De waterkwaliteit maakt deel uit van de wetgeving in de verschillende Europese lidstaten en is tevens onderworpen aan een Europese regelgeving. In concreto worden in de Europese wetgeving voor diverse substanties limietwaarden opgelegd. De link tussen gestandaardiseerde analytische methoden en de Europese wetgeving wordt verzorgd door de Europese technische commissie CEN TC 230. Deze volgt de ontwikkelingen op binnen de Europese wetgeving, met speciale aandacht voor de Kaderrichtlijn Water (KRW).

Gezien binnen de internationale technische commissie ISO TC 147 eveneens standaardisatie van methoden wordt uitgevoerd, is er een samenwerking tussen de technische commissies van ISO en CEN.

Voor de selectie van de best beschikbare technieken binnen deze studie werden de huidige Europese (EN) en Internationale standaarden (ISO) als basis genomen. De relevante standaarden in dit kader zijn hieronder opgelijst. Het is de bedoeling dat de weerhouden referentiemethoden voor het compendium voor wateranalyse (WAC) op deze internationaal aanvaarde methoden gebaseerd zijn.

2.1. INTERNATIONALE NORMMETHODEN

ISO 5663:1984 Water quality – Determination of Kjeldahl nitrogen – Method after mineralization with selenium.ⁱ

Idem EN 25663:1993

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van Kjeldahl-N in drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater. De organisch gebonden stikstof wordt in een warm zwavelzuur-milieu, in aanwezigheid van een Se katalysator, gedestruëerd en omgezet in ammonium-zouten.

Na toevoegen van een overmaat natriumhydroxide worden deze zouten omgezet in ammoniak. Door stoomdestillatie wordt de gevormde ammoniak uit het alkalisch medium afgezonderd en opgevangen in boorzuurindicator oplossing. Het gevormde ammonium wordt titrimetrisch bepaald.

Alternatief kan ammonium rechtstreeks in het gedestruëerd monster spectrofotometrisch bepaald worden. De beschreven methode is bruikbaar voor de bepaling van 1 mg N/l (100 ml monstervolume) tot 1000 mg N/l (10 ml monstervolume).

ISO 5664:1984 Water quality - Determination of ammonium - Distillation and titration method.ⁱⁱ

Deze standaard beschrijft een destillatie en een titratie methode voor de bepaling van ammonium in drink-, oppervlakte- en afvalwater, met een ammoniumstikstof concentratie tot 1000 mg N/l (max. testportie van 10 ml). Bij een testportie van 250 ml is de aantoonbaarheidsgrens gelijk aan 0,2 mg N/l.

Het gebufferde watermonster (pH = 6,0-7,4) wordt na toevoeging van magnesium oxide (licht alkalisch milieu) aan een stoomdestillatie onderworpen om mogelijke storingen te verwijderen en het ammonium af te zonderen. Het destillaat wordt opgevangen in een verdunde boorzuoroplossing. De ammoniumconcentratie in het destillaat wordt titrimetrisch bepaald met HCl ten opzichte van een boorzuurindicator.

ISO 6777:1984 Water quality – Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method.ⁱⁱⁱ

Deze standaard beschrijft een moleculaire absorptie methode voor de bepaling van nitriet in drink-, oppervlakte- en afvalwater in een concentratiegebied tot 0,25 mg/l nitriet-N. Gebruikmakend van een weglengte van 40 mm en een testportie van 40 ml bedraagt de detectielimiet 0,001 tot 0,002 mg N/l.

Nitriet reageert bij pH 1,9 met 4-aminobenzeensulfonamide in de aanwezigheid van o-fosforzuur ter vorming van een diazonium zout, dat een roos gekleurd complex vormt met N-(1-naftyl)-1,2-diaminoethaan dihydrochloride. De absorbantie wordt gemeten bij 540 nm.

ISO 7150-1:1984 Water quality – Determination of ammonium – Part 1: Manual spectrometric method.^{iv}

De standaard beschrijft een manuele spectrometrische methode voor de bepaling van ammonium in drink-, oppervlakte- en afvalwater, met een ammonium-stikstof concentratie tot 1 mg N/l (max. testportie van 40 ml). Bij sterk gekleurde en zoutrijke monsters is een voorafgaandelijke destillatie noodzakelijk.

Ammonium reageert met hypochloriet, dat in situ wordt gevormd door alkalische hydrolyse van natriumdichloorisocyanuraat. Hierbij wordt chlooramine gevormd dat vervolgens met natriumsalicylaat reageert bij een pH van 12,6 en in aanwezigheid van natriumnitroprusside dat dienst doet als katalysator. Hierbij ontstaat een blauw gekleurd complex waarvan de intensiteit gemeten wordt bij 655 nm.

Natriumcitraat wordt toegevoegd om mogelijke storende kationen te maskeren (bv Ca en Mg).

ISO 7890-3:1988 Water quality – Determination of nitrate – Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid.^v

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van nitraat in oppervlakte- en drinkwater in een concentratiegebied tot 0,2 mg/l nitraat-N. Gebruikmakend van een weglengte van 40 mm en een testportie van 25 ml bedraagt de detectielimiet 0,003 tot 0,013 mg N/l.

Nitraat reageert met sulfosalicylzuur (door toevoeging van natriumsalicylaat en zwavelzuur), gevolgd door een behandeling met natriumhydroxide, ter vorming van een gele kleur die fotometrisch wordt gemeten. EDTA wordt toegevoegd om neerslagvorming van calcium en magnesium te verhinderen. Storingen van nitriet worden vermeden door toevoeging van natriumazide.

ISO 10304-1:2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate.^{vi}

De standaard beschrijft een methode voor de bepaling van bromide, chloride, fluoride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat in water (bv. drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater) in een werkgebied vanaf 0,05 mg/l voor NO₂ en Br en vanaf 0,1 mg/l voor Cl, F, NO₃, PO₄ en SO₄. Het meetgebied kan uitgebreid worden naar lagere concentraties (bv. vanaf 0,01 mg/l) indien een geschikte monstervoorbehandeling wordt toegepast (bv. Pre-concentratie,...) en/of een UV detector voor Br, NO₃ en NO₂ wordt gebruikt.

Het monster wordt in een stroom van eluens (mobiele fase) over een sterk basische anionuitwisselaar met lage capaciteit (stationaire fase) geleid. De gescheiden anionen worden veelal door een suppressor gestuurd en omgezet naar hun sterk geleidende zure vorm. Het eluens zet hierbij om naar een zwak geleidend zuur. De gescheiden anionen in hun zure vorm worden conductometrisch en/of fotometrisch (UV) bepaald.

ISO 11732:2005 Water quality – Determination of ammonium nitrogen – Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection.^{vii}

Deze standaard beschrijft de spectrometrische bepaling van ammonium stikstof in water (bv. grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater) zowel met een doorstroominjectieanalyse-systeem (FIA) als met een continu doorstroomanalysesysteem (CFA). De methode is toepasbaar voor concentraties van 0,1 tot 10 mg N/l.

Bij het continu-doorstroomanalysesysteem (CFA) reageert ammonium met hypochloriet, dat in situ wordt aangemaakt door alkalische hydrolyse van natriumdichloorisocyanuraat. Hierbij wordt chlooramine gevormd dat vervolgens met natriumsalicylaat reageert in aanwezigheid van natriumnitroprusside dat dienst doet als katalysator. Hierbij ontstaat een blauw-groen gekleurd complex waarvan de intensiteit gemeten wordt bij 640 tot 660 nm bij 37-50°C. Natriumcitraat wordt toegevoegd om mogelijke storende kationen te maskeren (bv Ca en Mg).

Bij het doorstroominjectieanalyse-systeem (FIA) wordt het monster gemengd met een alkalische oplossing. Het gevormde ammoniak wordt gescheiden van de oplossing in een diffusiecel over een hydrofobe semipermeabele membraan en wordt opgevangen in een pH indicator vloeistofstroom. Door de resulterende pH wijziging verandert de indicator oplossing van kleur. De kleurintensiteit wordt continu gemeten in een fotometer.

ISO 11905-1:1997 Water quality – Determination of nitrogen – Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate.^{viii}

Deze methode beschrijft de bepaling van het stikstofgehalte in water onder de vorm van vrij ammoniak, ammonium, nitriet, nitraat en organische stikstofverbindingen die door oxidatie omgezet worden naar nitraat. Opgelost stikstofgas wordt niet bepaald met deze methode. Oxidatie wordt uitgevoerd met peroxydisulfaat in een gebufferd basisch systeem door koken onder hoge druk in een afgesloten systeem. Vervolgens wordt de nitraat in een met koper geactiveerde cadmiumkolom gereduceerd tot nitriet, dat vervolgens na kleurreactie spectrofotometrisch wordt gemeten bij 540 nm.

Deze methode is geschikt voor de bepaling van het totaal stikstofgehalte in grond-, zee-, drink- en oppervlaktewater en behandelde effluenten. Het is ook bruikbaar voor afvalwater met maximum 40 mg/l organisch materiaal, uitgedrukt als C en gemeten als TOC, of 120 mg/l, uitgedrukt als O₂ en gemeten als COD.

Wanneer de maximale monsterhoeveelheid gebruikt wordt, is de bepaling geschikt tot 5 mgN/l, bij hogere concentraties dient minder staal ontsloten te worden. De detectielimiet bedraagt 0,02 mg/l N, maar is afhankelijk van de gebruikte methode voor de bepaling van nitraat na de oxidatie.

ISO/TR 11905-2:1997 Water quality – Determination of nitrogen – Part 2: Determination of bound nitrogen, after combustion and oxidation to nitrogen dioxide, using chemiluminescence detection.^{ix}

Deze methode beschrijft de bepaling van het stikstofgehalte in water onder de vorm van vrij ammoniak, ammonium, nitriet, nitraat en organische stikstofverbindingen die door oxidatie kunnen omgezet worden naar stikstofdioxide. De bepaling wordt uitgevoerd met een chemiluminescentie detector. Opgelost stikstofgas wordt niet bepaald met deze methode. Oxidatie wordt uitgevoerd door verbranding van de N-verbindingen in een zuurstofatmosfeer bij 1000°C tot stikstofoxide. Reactie met ozon resulteert in elektronisch geëxciteerde stikstofdioxide waarvan de stikstof concentratie bepaald wordt door chemiluminescentie.

Afhankelijk van het gebruikte monstervolume, is de bepaling mogelijk tot 200 mgN/l. Bij hogere concentraties dient het monster verdund te worden. De detectielimiet bedraagt 0,5 mg N/l, afhankelijk van het gebruikte monstervolume.

ISO 14911:1998 Water quality – Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography – Method for water and waste water.^x

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van de opgeloste kationen Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} in water (bv. drink-, oppervlakte- en afvalwater), met een werkgebied voor ammonium van 0,1 tot 10 mg/l (10 µl monstervolume).

Het monster wordt in een stroom van eluens (mobiele fase) over een kationenionen-uitwisselaar met lage capaciteit (stationaire fase) geleid. De gescheiden kationen worden veelal door een suppressor (anionen-uitwisselaar) geleid en omgezet naar hun sterk geleidende basische vorm. Het eluens wordt hierbij omgezet naar een zwak geleidend base. De gescheiden kationen in hun basische vorm worden conductometrisch bepaald.

ISO 29441:2010 Water quality – Determination of total nitrogen after UV digestion – Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection.

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van totaal stikstof in verschillende types water (zoals grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater) na inline UV digestie in een (massa)concentratiegebied voor totaal stikstof van 2 mg/l tot 20 mg/l.

NBN EN 12260:2003 Water quality – Determination of nitrogen – determination of bound nitrogen (TN_b), following oxidation to nitrogen oxides.^{xi}

Deze methode beschrijft de bepaling van het stikstofgehalte in water onder de vorm van vrije ammoniak, ammonium, nitriet, nitraat en organische stikstofverbindingen die door oxidatie kunnen omgezet worden naar stikstofdioxide. De bepaling wordt uitgevoerd met een chemiluminescentie detector. Opgelost stikstofgas wordt niet bepaald met deze methode. Oxidatie wordt uitgevoerd door een katalytische verbranding van de N-verbindingen in een zuurstofatmosfeer bij meer dan 700°C, tot stikstofoxide. Reactie met ozon resulteert in elektronisch geëxciteerde stikstofdioxide waarvan de stikstof concentratie bepaald wordt door chemiluminescentie.

Afhankelijk van het gebruikte monstervolume, is de bepaling mogelijk tot 200 mg/l N, bij hogere concentraties dient het monster verdund te worden. De detectielimiet bedraagt 0,5 mg/l N, afhankelijk van het gebruikte monstervolume.

2.2. BELGISCHE EN NEDERLANDSE NORMMETHODEN

NEN 6604:2007 Water - Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie.^{xii}

De norm beschrijft een methode voor de geautomatiseerde uitvoering van spectrofotometrische en turbidimetrische analyses met een discreet analysesysteem voor de bepaling van ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat. Het toepassingsgebied is grond-, drink-, oppervlakte-, afval- en ketelwater.

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 ter vorming van een blauw gekleurde verbinding. Het reagens bevat citraat om storing door kationen, met name calcium en magnesium te maskeren. De extinctie bij 660 nm is een maat voor het ammoniumgehalte. (Deze methode is gebaseerd op NEN-ISO 7150-1). Werkgebied: 0,05 tot 2,0 mg N/l.

Nitraat wordt met hydrazinesulfaat gereduceerd tot nitriet. Zowel het hierbij gevormde nitriet als het in het monster aanwezige nitriet reageren vervolgens met sulfanilamide en naphthylethyleendiamine (NED) tot een rood gekleurde diazoverbinding. De extinctie, gemeten bij 540 nm, is een maat voor de aanwezige hoeveelheid nitraat. Deze methode is gebaseerd op de methode uit het HMSO-document. Met deze methode wordt het gehalte aan totaal geoxideerd stikstof bepaald. Voor de berekening van het feitelijke nitraatgehalte dient voor het nitrietgehalte te worden gecorrigeerd.

Nitraat kan ook bepaald worden door het aanwezige nitraat tot nitriet te reduceren met een cadmiumkolom. Dit kan zowel on-line als off-line. Het gevormde nitriet wordt dan gemeten volgens de methode die hierboven wordt beschreven. Werkgebied: 0,1 tot 6,0 mg N/l.

NEN 6645: 2005 Water - Monstervoorbehandeling voor de fotometrische bepaling van de som van de gehalten aan ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof en van het totale gehalte aan fosforverbindingen met een doorstroomanalysesysteem - Ontsluiting met zwavelzuur en kaliumsulfaat.^{xiii}

Deze norm beschrijft een methode voor de voorbehandeling van watermonsters met zwavelzuur en kaliumsulfaat. Bij deze monstervoorbehandeling worden stikstof- en fosforverbindingen zo omgezet dat in hetzelfde monster zowel de fotometrische bepaling van de som van de gehalten aan de ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof volgens NEN 6646 (doorstroomanalysesysteem), als van het totale gehalte aan fosforverbindingen volgens NEN-ISO 15681-2, met een doorstroomanalysesysteem mogelijk is. De norm is bedoeld voor onderzoek van alle soorten water met een gehalte aan ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof van ten minste 0,05 mg N/l en met een totaal gehalte aan fosforverbindingen van ten minste 0,01 mg P/l.

2.3. MONSTERVORBEHANDELING EN -CONSERVERING

De resultaten van een analyse op een monster moeten een weergave zijn van de samenstelling van het gehele oorspronkelijke monster. Daarom dienen er regels gerespecteerd te worden aangaande staalnamevolumes en eigenschappen van recipiënten waarin het monster genomen en bewaard wordt. Bovendien moeten er eventuele voorzorgen genomen worden om monsters correct te bewaren tot aan het uitvoeren van de gevraagde analyses.

Voor de analyse van stikstofhoudende verbindingen in water wordt in Tabel 1 (gebaseerd op ISO 5667-3) en de daarop volgende paragrafen een overzicht gegeven van de te nemen maatregelen.

Tabel 1: Aanbevelingen voor bemonstering en conservering (ISO 5677-3)

<i>Parameter</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en –termijn</i>
Ammonium (1)	250 ml	P of G	- onmiddellijk na staalname, 24 uur - in diepvries (-20°C), 1 maand - aanzuren met H₂SO₄ tot pH 1-2, gekoeld (1 - 5°C), 21 dagen
Kjeldahl stikstof	60 ml	P of G	- aanzuren met H₂SO₄ tot pH 1-2, gekoeld (1 - 5°C) in het donker, 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand
Nitraat (2)	25 ml *	P of G	- gekoeld (1 – 5°C), 24 uur - in diepvries (-20°C), 1 maand - aanzuren met HCl tot pH 1-2, 7 dagen
Nitriet (3) Totaal geoxid. stikstof	25 ml *	P of G	- gekoeld (1 – 5°C), 24 uur - in diepvries (-20°C), 1 maand
Totale stikstof (4)	100 ml	P of G	- aanzuren met H₂SO₄ tot pH 1-2, 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand

* alle anionen kunnen tegelijkertijd met hetzelfde volume monster bepaald worden.

Bijkomend worden in eental specifieke normen volgende richtlijnen ter conservering geformuleerd:

(1) Ammonium

Conservering zoals beschreven in ISO 11732 (doorstroomanalyse):

Analyse onmiddellijk na staalname. Bij bewaringstijden tot 24 uur, H₂SO₄ toevoegen tot pH 2 en bewaren in het donker bij 2 – 5°C.

In uitzonderlijke gevallen mogen de monsters tot 2 weken bewaard worden, mits de toepasbaarheid van deze conservering vooraf is gecontroleerd.

Conservering zoals beschreven in ISO 14991 (ionenchromatografie):

Filtratie na staalname en aanzuren met HNO₃ tot pH 3 om bacteriëngroei tegen te gaan. Analyse binnen 24 uur.

(2) Nitraat

Conservering zoals beschreven in ISO 13395 (doorstroomanalyse –TON):

Indien alleen nitriet/nitraat-N moet bepaald worden, of nitraat in monsters met nitriet-N onder het resp. nitriet/nitraat-N werkgebied, mogen de monsters aangezuurd worden met HCl tot pH 2, bewaring bij 2-5°C, analyse binnen 24 uur.

Als een uitzondering kunnen de monsters bewaard worden bij -20°C gedurende 8 dagen, mits de toepasbaarheid van deze conservering vooraf is gecontroleerd.

(3) Nitriet

Conservering zoals beschreven in ISO 13395 (doorstroomanalyse –TON):

Indien alleen nitriet moet bepaald, dient het monster direct geanalyseerd te worden.

(4) Totaal N

Conservering zoals beschreven in ISO 11905-1 (peroxydisulfaatdigestie + doorstroomanalyse):

Analyse zo snel mogelijk, bewaring bij 2-5°C, maximale bewaartijd: 48 uur.

Aanzuren met H_2SO_4 tot pH 2, maximale bewaartijd: 8 dagen.

Conservering zoals beschreven in ISO/TR 11905-2 (verbranding + chemiluminescentie):

Aanzuren met HCl tot pH < 2, koel bewaren $4 \pm 2^\circ\text{C}$, maximale bewaringstijd: 8 dagen. Als alternatief mogen kleinere volumes (50 – 100 ml) bij -15°C tot -20°C bewaard worden gedurende 14 dagen.

Conservering zoals beschreven in ISO/CD 29441 (inline UV-digestie + doorstroomanalyse):

Aanzuren met H_2SO_4 tot pH 2. Bewaar de monsters minstens 12 uur om N gebonden aan deeltjes op te lossen en af te breken, bewaren bij 2°C tot 8°C , maximale bewaringstijd: 1 maand.

Als uitzondering mogen de monsters bewaard worden in de diepvries bij -20°C gedurende 8 dagen, mits de toepasbaarheid van deze conservering vooraf is gecontroleerd.

2.4. INTERFERENTIES

Mogelijke interferenties bij de bepaling van stikstofhoudende componenten zijn afhankelijk van de te meten parameter, de gekozen methode en de samenstelling van de matrix.

In tabel 2 tot en met 6 wordt een overzicht gemaakt van de mogelijke interferenties bij de bepaling van de volgende stikstofverbindingen:

- Ammonium (Tabel 2)
- Kjeldahl-N (Tabel 3)
- Nitraat en totaal geoxideerd stikstof (Tabel 4)
- Nitriet (Tabel 5)
- Totaal stikstof – TOTN (Tabel 6)

Tabel 2: Overzicht van mogelijke interferenties bij de bepaling van ammonium

Normmethode en techniek	Interferentie
ISO 5664:1984 (Destillatie+titratie)	Positieve interferentie van urea, vluchtige amines
ISO 7150-1:1984 (Manuele spectrometrie)	Aniline, ethanolamine, magnesium (neerslagvorming in zoutachtig water) en sterk zure of base
ISO 11732:2005 (Doorstroomanalyse)	FIA: Vluchtige amines (voorkomen door destillatie van het monster bij pH 5,8) Als pH 12 niet wordt bereikt bij toevoeging van alkalische reagentia, voorafgaandelijk monster op pH 3 tot 5 brengen met NaOH. Hoge concentratie aan metaalionen kan resulteren in neerslagvorming (voorkomen door toevoeging van EDTA). Monsters met een totale zoutconcentratie groter dan 10 g/l verdunnen. Bij aanwezigheid van deeltjes, filtreren CFA: Laag moleculaire amines Als pH 12 niet wordt bereikt bij toevoeging van alkalische reagentia, voorafgaandelijk monster op pH 3 tot 5 brengen met

Normmethode en techniek	Interferentie
	NaOH. Hoge concentratie aan metaalionen kan resulteren in neerslagvorming (voorkomen door toevoeging van EDTA). Om storende organische matrix (verbindingen met een hogere molaire massa) te verwijderen, mag het monster worden gedialyseerd, indien noodzakelijk in een onlineproces. Als alternatief kan het monster over actieve kool worden gefiltreerd, mits veranderingen van de massaconcentratie van ammonium in het monster kunnen worden uitgesloten. Deeltjes in het monster kunnen leiden tot verstopping van de transportleidingen en zullen de fotometrische meting storen. Grotere deeltjes (>0,1 mm) kunnen door membraanfiltratie verwijderd worden, kleinere deeltjes door dialyse.
ISO 14911:1998 (IC)	Organische zuren zoals aminozuren en alifatische amines. Hoge concentraties aan andere kationen kunnen interfereren (voorkomen door gebruik van complexerend reagens), alsook grote concentratieverschillen tussen ammonium en natrium. Vaste deeltjes en organische verbindingen verkorten de levensduur van de scheidingskolom.
NEN 6604:2007 (Discrete analyser)	Kationen (Ca en Mg) maskeren met citraat. In zoute monsters kan deze storing desondanks toch voorkomen als de complexerende capaciteit van het citraat wordt overschreden. Voorkomen door het uitvoeren van een destillatie volgens ISO 7150-1. Destillatie toepassen bij gekleurde monsters. Exteem hoge of lage pH kunnen de complexvorming storen. Primaire amines en bestanddelen die hypochloriet reduceren, storen.

Tabel 3: Overzicht van de mogelijke interferenties bij de bepaling van Kjeldahl stikstof

Normmethode en techniek	Interferentie
ISO 5663-1984	Aanwezigheid van nitraat en nitriet kan positieve en negatieve interferentie veroorzaken. Reductie tot ammonium leidt tot positieve interferentie. Nitraat en nitriet kunnen met ammonium ammoniumzouten vormen welke worden afgebroken tijdens de mineralisatie, en resulteren in de vorming van N in de gasvorm wat leidt tot lagere resultaten. Foutieve lage resultaten kunnen bekomen worden indien de mineralisatie te lang wordt uitgevoerd.
NEN 6645:2004 (Doorstroomanalyse)	-

Tabel 4: Overzicht van de mogelijke interferenties bij de bepaling van nitraat en totaal geoxideerde stikstof

Normmethode en techniek	Interferentie
ISO 10304-1:2007 (IC)	Organische en anorganische zuren; Metalen kunnen interfereren, eventueel verwijderen via speciale kationenuitwisselaar; pH wijzigingen kunnen neerslagvorming veroorzaken, aanpassing van de pH van het monster aan de pH van het eluens kan dit vermijden; Vaste deeltjes en organische verbindingen verkorten de levensduur van de scheidingskolom.
ISO 13395:1996 (Doorstroomanalyse)	Storingen van algemene aard: deeltjes in het monster kunnen leiden tot verstopping van de transportleidingen en zullen de fotometrische meting storen. Grotere deeltjes (>0,1mm) kunnen door membraanfiltratie verwijderd worden, kleinere deeltjes door dialyse. Om storende organische matrix (verbindingen met een hogere molaire massa) te verwijderen, mag het monster worden gedialyseerd, indien noodzakelijk in een onlineproces. Als alternatief kan het monster door actieve kool worden gefiltreerd, mits veranderingen van de massaconcentratie van nitriet of nitraat in het monster kunnen worden uitgesloten. Verdun monsters met een totale zoutconcentratie groter dan 30 g/l. Storingen bij de reductie van nitraat tot nitriet: indien het monster na de bijmenging van de bufferoplossing niet de pH van 6,5 tot 7,5 bereikt. Dit is mogelijk bij sterk zure, basische of gebufferde monsters. Storingen bij de vorming van de azo-kleurstof: oppervlakte actieve stoffen met concentraties groter dan 10 mg/l. Deze storing kan door dialyse van het monster worden voorkomen, indien noodzakelijk in het on-line proces.
ISO 7890-3:1988 (Spectrometrie)	Chloride, o-fosfaat, magnesium en mangaan(II)-ionen
NEN 6604:2007 (Discrete analyser)	Nitriet Sulfide > 10 mg/l

Tabel 5: Overzicht van de mogelijke interferenties bij de bepaling van nitriet

Normmethode en techniek	Interferentie
ISO 10304-1:2007 (IC)	Organische en anorganische zuren; Metalen kunnen interfereren, eventueel verwijderen via speciale kationenuitwisselaar; pH wijzigingen kunnen neerslagvorming veroorzaken, aanpassing van de pH van het monster aan de pH van het eluens kan dit vermijden; Vaste deeltjes en organische verbindingen verkorten de levensduur van de scheidingskolom.
ISO 13395:1996 (Doorstroomanalyse)	Storingen van algemene aard: Nitriet kan niet worden gestabiliseerd en moet onmiddellijk gemeten worden. Deeltjes in het monster kunnen leiden tot verstopping van de transportleidingen en zullen de fotometrische meting storen. Grotere deeltjes (>0,1mm) kunnen door membraanfiltratie verwijderd worden, kleinere deeltjes door dialyse. Om storende organische matrix (verbindingen met een hogere molaire massa) te verwijderen, mag het monster worden gedialyseerd, indien noodzakelijk in een onlineproces. Als alternatief kan het monster door actieve kool worden gefiltreerd, mits veranderingen van de massaconcentratie van nitriet of nitraat in het monster kunnen worden uitgesloten. Verdun monsters met een totale zoutconcentratie groter dan 30 g/l. Storingen bij de reductie van nitraat tot nitriet: indien het monster na de bijmenging van de bufferoplossing niet een pH van 6,5 tot 7,5 bereikt. Dit kan gebeuren bij sterk zure, basische of gebufferde monsters. Storingen bij de vorming van de azo-kleurstof: oppervlakte actieve stoffen met concentraties groter dan 10 mg/l. Deze storing kan door dialyse van het monster worden voorkomen, indien noodzakelijk in het on-line proces.
ISO 6777:1984 (Spectrometrie)	Hoge alkalische monsters Belangrijkste interferenten: chloramine, chlorine, thiosulfaat, natrium polyfosfaat en Fe(III)
NEN 6604:2007 (Discrete analyser)	Nitriet Sulfide > 10 mg/l

Tabel 6: Overzicht van de mogelijke interferenties bij de bepaling van totaal stikstof

Normmethode en techniek	Interferentie
ISO 11905-1:1997 (peroxydisulfaat digestie + doorstroomanalyse)	Organisch materiaal (reageert ook met peroxydisulfaat). Indien meer dan 40 mg/l organisch materiaal, uitgedrukt als C en gemeten als TOC, of 120 mg/l, uitgedrukt als O ₂ en gemeten als COD, monster verdunnen. Onvolledige rendementen voor een aantal organische stikstofverbindingen
ISO/TR 11905-2:1997 (Verbranding+ Chemiluminescentie)	Significante TOC concentraties Onvolledige rendementen voor een aantal organische stikstofverbindingen Indien door het aanwezige gehalte aan stoffen in suspensie de duplo analyses resulteren in afwijkingen van meer dan 10%, monster filtreren over 0,45µm filter en rapporteren als opgeloste totale stikstof.
NBN EN 12260:2003	Idem ISO/TR 11905-2:1997
ISO/CD 29441 Inline UV-digestie + CFA/FIA	Extreme pH waarden en monsters met een hoge buffercapaciteit Organisch materiaal - Indien meer dan 100 mg/l TOC, kan verlaagd rendement bekomen worden. In alkalisch medium kunnen hydroxiden gevormd worden welke interfereren bij de UV digestie. Bij FIA: troebele en gekleurde monsters

2.5. PRESTATIEKENMERKEN

De prestatiekenmerken voor de verschillende parameters worden voor de diverse analysemethoden samengevat in de tabellen 7 tot en met 11.

Tabel 7: Prestatiekenmerken voor ammonium

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegegevens ⁽¹⁾
ISO 5664:1984	Destillatie + titratie	Bij 250 ml: AG: 0,2 mg NH ₄ -N/l Werkgebied bij 10 ml: tot 10 mg NH ₄ -N	Standaardoplossing: c=4 mg/l CV _R = 5,8% Standaardoplossing: c=40 mg/l CV _R = 1,4% Afvalwater: x=35 mg/l CV _R = 2,0% Afvalwater: x=1,8 mg/l CV _R = 8,8%
ISO 7150-1:1984	Manuele spectrometrie	Bij 40 ml en 40 mm optische weglengte: AG: 0,003 tot 0,008 mg NH ₄ -N/l Werkgebied bij 40 ml: tot 1 mg NH ₄ -N/l	Standaardoplossing: c=1 mg/l CV _R = 1,5 – 3,8% Putwater: x=0,22 mg/l CV _R = 1,8 – 4,6% Afvalwater: x=0,88 mg/l CV _R = 1,0 – 3,0%
ISO 11732:2005	Doorstroomanalyse (CFA en FIA)	Werkgebied: 0,1 – 10 mg NH ₄ -N/l	CFA + fotometrische detectie: Drinkwater: x=0,30 mg/l CV _R = 7,6% x=0,92 mg/l CV _R = 8,4% Oppervlaktewater: x=0,56 mg/l CV _R = 7,1% x=0,96 mg/l CV _R = 3,7% x=2,6 mg/l CV _R = 10% x=8,2 mg/l CV _R = 1,8% Huishoudelijk afvalwater: x=3,0 mg/l CV _R = 1,3% x=8,5 mg/l CV _R = 2,6% Industrieel afvalwater: x=2,7 mg/l CV _R = 4,7% x=8,3 mg/l CV _R = 2,5% FIA + fotometrische detectie: Drinkwater: x=0,28 mg/l CV _R = 9,8% x=0,90 mg/l CV _R = 4,2% Oppervlaktewater: x=0,53 mg/l CV _R = 4,9% x=0,92 mg/l CV _R = 8,1% x=2,5 mg/l CV _R = 3,9% x=8,0 mg/l CV _R = 3,6% Huishoudelijk afvalwater: x=2,9 mg/l CV _R = 6,7% x=8,3 mg/l CV _R = 4,0%

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegegevens ⁽¹⁾
			Industrieel afvalwater: x=2,5 mg/l CV _R = 3,1% x=8,0 mg/l CV _R = 3,4%
ISO 14911:1998	Ionenchromatografie	Werkgebied (10 µl): 0,1 – 10 mg NH ₄ -N/l	Synthetisch water: x=0,24 mg/l CV _R = 26% Drinkwater: x=0,52 mg/l CV _R = 15% Drinkwater: x=1,03 mg/l CV _R = 17% Rivierwater: x=1,02 mg/l CV _R = 46% Rivierwater: x=1,70 mg/l CV _R = 51% Huishoudelijk afvalwater: x=3,18 mg/l CV _R = 29% Huishoudelijk afvalwater: x=11,4 mg/l CV _R = 23%
NEN 6604:2007	Discrete analyser	Werkgebied: 0,05 tot 2 mg NH ₄ -N/l AG: Bij oppervlaktewater: 0,1 mg N/l Bij effluent: 0,3 mg N/l	Geaddeerd oppervlaktewater: x=0,97 mg N/l CV _R = 4% Rec=97% Geaddeerd effluent: x=0,94 mg N/l CV _R = 8% Rec=94%

⁽¹⁾ CFA: continue doorstroomanalyse; FIA: doorstrooinjectiesysteem; Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

Tabel 8: Prestatiekenmerken voor Kjeldahl-N

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegegevens ⁽¹⁾
ISO 5663:1984	Destructie+destillatie +titratie	AG: 1 mg/l Werkgebied: tot 10 mg (Bij 10 ml testportie = 1000 mg N/l)	Urea oplossing: c=2 mg/l CV _r = 1,3% Urea oplossing: c=50 mg/l CV _r = 0,6% Urea oplossing: c=150 mg/l CV _r = 1,8% Afvalwater: x=79 mg/l CV _r = 0,9% Chemisch afval: x=16 mg/l CV _r = 1,2% Chemisch afval: x=62 mg/l CV _r = 0,8%
NEN 6645:2004	Doorstroomanalyse	Werkgebied: Bij volume 15 ml: 0,05 - 5 mg/l 0,2 - 20 mg/l 0,5 - 50 mg/l Bij volume 5 ml: 5 - 15 mg/l 20 - 50 mg/l 50 - 150 mg/l	-

(1) Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV_r: herhaalbaarheidsvariatiecoëfficiënt)

Tabel 9: Prestatiekenmerken voor nitraat

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegegevens ⁽¹⁾
ISO 10304-1:2007	Ionenchromatografie	Werkgebied: 0,1 mg/l tot 50 mg/l	Synthetische standaard: c=25 mg/l CV _R = 5,1% Rec=103% Drinkwater: x=5,4 mg/l CV _R = 7,7% Gedopeerd drinkwater: c=15 mg/l CV _R = 18 % Rec=93% Oppervlaktewater: x=11 mg/l CV _R = 19% Industrieel afvalwater: x=3,3 mg/l CV _R = 23% Huishoudelijk afvalwater: x=1,4 mg/l CV _R = 9,0% Huishoudelijk afvalwater: x=2,7 mg/l CV _R = 3,8%

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegegevens ⁽¹⁾
			Industrieel afvalwater: x=14 mg/l CV _R = 29% (Bijkomende data: zie norm)
ISO 13395:1996	Doorstroomanalyse (CFA en FIA)	Werkgebied: 0,2 mg/l tot 20 mg/l nitriet/nitraat-N	CFA + fotometrische detectie: Drinkwater: x=3,3 mg/l CV _R = 4,0% Rec=103% x=3,9 mg/l CV _R = 4,2% Rec=104% x=6,2 mg/l CV _R = 6,3% Rec=102% x=13 mg/l CV _R = 2,7% Rec=103% Industrieel afvalwater: x=0,58mg/l CV _R = 20% Rec=109% x=1,1 mg/l CV _R = 10% Rec=102% x=3,4 mg/l CV _R = 4,1% Rec=103% x=10 mg/l CV _R = 6,3% Rec=103% Standaardoplossing: x=0,52 mg/l CV _R = 8,8% Rec=98% x=1,1 mg/l CV _R = 5,0% Rec=97% x=3,2 mg/l CV _R = 3,1% Rec=98% x=10 mg/l CV _R = 1,6% Rec=101% FIA + fotometrische detectie: Drinkwater: x=3,3 mg/l CV _R = 4,5% Rec=102% x=3,9 mg/l CV _R = 3,7% Rec=103% x=6,2 mg/l CV _R = 4,1% Rec=103% x=13 mg/l CV _R = 2,7% Rec=101% Industrieel afvalwater: x=0,55mg/l CV _R = 9,1% Rec=104% x=1,1 mg/l CV _R = 7,3% Rec=102% x=3,3 mg/l CV _R = 7,8% Rec=99%

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegegevens ⁽¹⁾
			x=10 mg/l CV _R = 4,6% Rec=101% Standaardoplossing: x=0,53 mg/l CV _R = 4,4% Rec=101% x=1,1 mg/l CV _R = 3,3% Rec=101% x=3,3 mg/l CV _R = 5,6% Rec=99% x=10 mg/l CV _R = 1,9% Rec=101%
ISO 7890-3:1988	Spectrometrie	Bij 25 ml en 40 mm optische weglengte: AG: 0,003-0,013 mg/l Werkgebied tot 0,2 mg/l	Standaardoplossing: x=0,2 mg/l CV _R = 2,5 – 5,5% Rivierwater: x=4,4 mg/l CV _R = 1,5 - 11% Rivierwater: x=9,18 mg/l CV _R = 1,7 - 11% Rivierwater: x=10 mg/l CV _R = 0,6 – 1,2%
NEN 6604:2007	Discrete analyser	Werkgebied: 0,1 mg/l tot 6 mg/l AG: Bij oppervlaktewater: 0,05 mg N/l Bij effluent: 0,5 mg N/l	Geaddeerd oppervlaktewater: x=3,37mg N/l CV _R = 9% Rec=103% Geaddeerd effluent: x=3,04mg N/l CV _R = 10% Rec=93%

⁽¹⁾ CFA: continue doorstroomanalyse; FIA: doorstroominjectiesysteem; Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

Tabel 10: Prestatiekenmerken voor nitriet

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegegevens ⁽¹⁾
ISO 10304-1:1992	Ionenchromatografie	Werkgebied: 0,05 mg/l tot 20 mg/l (NO ₂)	Synthetische standaard: c=2,0 mg/l CV _R = 8,5% Rec=106% Gedopeerd drinkwater: c=3,8 mg/l CV _R = 8,0 % Rec=111% Huishoudelijk afvalwater: x=24 mg/l CV _R = 12% Huishoudelijk afvalwater: x=5,0 mg/l CV _R = 3,3% Industrieel afvalwater: x=0,88 mg/l CV _R = 25% Industrieel afvalwater: x=83 mg/l CV _R = 6,0% (Bijkomende data: zie norm)

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegegevens ⁽¹⁾
ISO 13395:1996	Doorstroomanalyse (CFA en FIA)	Werkgebied: 0,01 mg/l tot 1 mg/l nitriet-N	CFA + fotometrische detectie: Drinkwater: $x=0,03 \text{ mg/l}$ $CV_R= 8,4\%$ Rec=102% $x=0,09 \text{ mg/l}$ $CV_R= 6,1\%$ Rec=102% $x=0,3 \text{ mg/l}$ $CV_R= 12\%$ Rec=102% $x=0,9 \text{ mg/l}$ $CV_R= 1,9\%$ Rec=101% Industrieel afvalwater: $x=0,04 \text{ mg/l}$ $CV_R= 11\%$ Rec=117% $x=0,1 \text{ mg/l}$ $CV_R= 14\%$ Rec=115% $x=0,3 \text{ mg/l}$ $CV_R= 7,2\%$ Rec=109% $x=0,97 \text{ mg/l}$ $CV_R= 9,7\%$ Rec=108% Standaardoplossing: $x=0,03 \text{ mg/l}$ $CV_R= 8,2\%$ Rec=102% $x=0,09 \text{ mg/l}$ $CV_R= 8,5\%$ Rec=100% $x=0,3 \text{ mg/l}$ $CV_R= 9,7\%$ Rec=102% $x=0,9 \text{ mg/l}$ $CV_R= 6,1\%$ Rec=101% FIA + fotometrische detectie: Drinkwater: $x=0,03 \text{ mg/l}$ $CV_R= 5,4\%$ Rec=101% $x=0,09 \text{ mg/l}$ $CV_R= 1,7\%$ Rec=99% $x=0,3 \text{ mg/l}$ $CV_R= 5,0\%$ Rec=100% $x=0,9 \text{ mg/l}$ $CV_R= 3,8\%$ Rec=100% Industrieel afvalwater: $x=0,03 \text{ mg/l}$ $CV_R= 14\%$ Rec=109% $x=0,09 \text{ mg/l}$ $CV_R= 5,9\%$ Rec=102% $x=0,3 \text{ mg/l}$ $CV_R= 8,5\%$ Rec=99% $x=0,9 \text{ mg/l}$ $CV_R= 9,3\%$ Rec=101% Standaardoplossing:

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegegevens ⁽¹⁾
			x=0,03 mg/l CV _R = 3,9% Rec=101% x=0,09 mg/l CV _R = 4,7% Rec=101% x=0,3 mg/l CV _R = 4,7% Rec=101% x=0,9 mg/l CV _R = 3,1% Rec=10%
ISO 6777:1984	Spectrometrie	Bij 40 ml en 40 mm optische weglengte: AG: 0,001-0,002 mg/l Werkgebied tot 0,25 mg/l	Standaardoplossing: x=0,04 mg/l CV _R = 0,5 – 4,5% Standaardoplossing: x=1,6 mg/l CV _R = 0,4 – 2,5% Afvalwater: x=1,01 mg/l CV _R = 0,4 - 2% zeewater: x=0,2 mg/l CV _R = 0,5 - 2% Rivierwater: x=0,3 mg/l CV _R = 0,7 - 4%
NEN 6604:2007	Discrete analyser	Werkgebied: 0,01 mg N/l tot 0,6 mg N/l AG: Bij oppervlaktewater: 0,01 mg N/l Bij effluent: 0,05 mg N/l	Geaddeerd oppervlaktewater: x=0,29 mg N/l CV _R = 6% Rec=104% Geaddeerd effluent: x= 0,28 mg N/l CV _R = 7% Rec=100%

⁽¹⁾ CFA: continue doorstroomanalyse; FIA: doorstroominjectiesysteem; Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

Tabel 11: Prestatiekenmerken voor totaal stikstof

Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegegevens ⁽¹⁾
ISO 11905-1:1997	Peroxydisulfaat digestie + doorstroomanalyse	AG: 0,02 mg/l Werkgebied: afh. van testportie, max. 5 mg N/l bij 50 ml Testportie aanpassen zodat TOC < 40 mg C/l of COD < 120 mg O ₂ /l	Standaard 2 mg/l: x=1,99mg/l CV _R = 3,6% Rec=100% Standaard 100 mg/l: x=99,3 mg/l CV _R = 5,7% Rec=99% Afvalwater: x=7,4 mg/l CV _R = 7,2% Afvalwater+spike 8 mg/l: x=15 mg/l CV _R = 3,9% Rec=96% Effluent: x=7,18 mg/l CV _R = 6,4% Effluent+spike 10 mg/l: x=16,9 mg/l CV _R = 5,3%

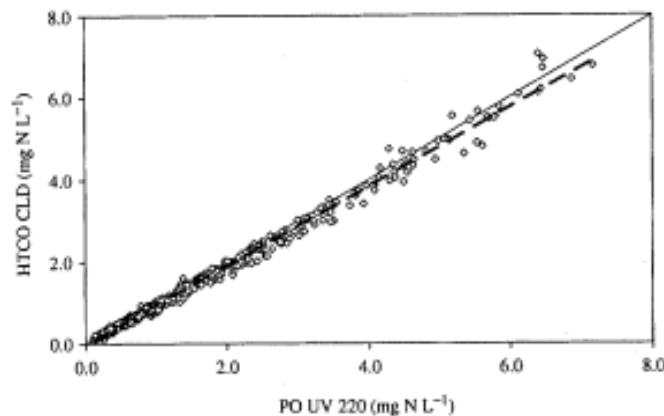
Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegegevens ⁽¹⁾
			Rec=98% Rivierwater: x=7,22 mg/l CV _R = 4,0% Rivierwater+spike 15 mg/l: x=22,2 mg/l CV _R = 5,1% Rec=99%
ISO/TR 11905-2:1997	Verbranding+ chemiluminescentie	AG: 0,5 mg/l Werkgebied: afh. van testportie, max. 200 mg N/l	Oppervlaktewater: x=10,3 mg/l CV _R = 7,9% Huishoudelijk effluent (B): x=23,7 mg/l CV _R = 9,1% Synthetisch mengsel (C): x=124 mg/l CV _R = 5,6% Industrieel effluent: x=213 mg/l CV _R = 5,0% Industrieel afvalwater (verdund): x=64,2 mg/l CV _R = 6,2% Mengsel van B en C: x=65,5 mg/l CV _R = 4,0%
NBN EN 12260:2003	Verbranding+ chemiluminescentie	Idem ISO/TR 11905- 2:1997	Idem ISO/TR 11905-2:1997

⁽¹⁾ Validatiegegevens (x: gemiddelde, CV_R: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

HOOFDSTUK 3. LITERATUUR VERGELIJKENDE ANALYSES

Rogora *et al.*^{xiv} evalueerde de hoge temperatuur katalytische oxidatiemethode met chemiluminescentie detectie voor de bepaling van totale stikstof in water. Een verbranding bij 850°C met een (CoCr+CeO₂) katalysator werd toegepast. Vergelijkende analyses met de persulfaat oxidatie destructiemethode gevolgd door een spectrometrische UV analyse van nitraat bij 220 nm werden uitgevoerd. Een totaal van 793 oppervlaktewaters werd geanalyseerd met beide methoden. In Figuur 1 zijn de vergelijkende data weergegeven. De regressielijn heeft een helling van 0,9597. Statistisch gezien zijn de 2 methoden significant verschillend. Niettegenstaande was het gemiddelde verschil tussen de gepaarde data laag, zowel absoluut als relatief (0,06 mg N/l en 3%, respectievelijk, in het gebied tussen 0,1 en 7 mg N/l). In het concentratiegebied beneden 1 mg N/l was dit zelfs nog lager. Uit deze resultaten werd afgeleid dat de hoge temperatuur katalytische oxidatiemethode met chemiluminescentie detectie een betrouwbare methode is voor de bepaling van totale stikstof in water. Vergeleken met de persulfaat oxidatie methode is deze techniek sneller en vereist ze minder monsterhandelingen.

Figuur 1: Vergelijkende data van de hoge temperatuurs katalytische oxidatie met chemiluminescentie detectie en de persulfaat oxidatie met UV bepaling van nitraat bij 220 nm



Frankovich *et al.*^{xv} ontwikkelden een snelle methode voor de bepaling van totaal stikstof in water. Deze High Temperature Combustion (HTC) methode – droge verbranding met chemiluminescentie detectie – laat toe de analyses driemaal sneller uit te voeren dan met de gebruikelijke methodes. Bijkomende voordelen van deze methode zijn geen behoefte aan dure reagentia, geen chemisch afval en eenvoudig automatiseerbaar. De methode is gevoelig voor een brede range aan totaal N in diverse waterige media met detectielimieten van 2,0 µM respectievelijk 2,3 µM in zoetwater en zeewater.

Voor de bepaling van het gehalte aan ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof zijn diverse methoden ter beschikking. De meest courante is deze beschreven in ISO 5663 (Kjeldahl-methode) en omvat een destructie in warm zwavelzuur-milieu in aanwezigheid van een Se katalysator. Alternatieve methoden worden beschreven in NEN 6645:2004 en NEN 6646:1990^{xvi}. De

NEN 6645 omvat een destructie van de organische stof met een mengsel van geconcentreerd zwavelzuur en kaliumsulfaat bij 390°C. Na destructie wordt het ammoniumgehalte in het destruaat gemeten met een doorstroomanalyzesysteem. In de procedure beschreven in NEN 6646 wordt de destructie uitgevoerd met een mengsel van geconcentreerd zwavelzuur en kaliumsulfaat met seleen als katalysator bij 360°C. Deze destructie is vergelijkbaar met deze beschreven in ISO 5663 (enkel verschil in destructietemperatuur). In Tabel 12 wordt een overzicht gegeven van de belangrijkste verschillen tussen de 3 methoden.

Tabel 12: Belangrijkste karakteristieken van de diverse Kjeldahl methode varianten

	ISO 5663	NEN 6646	NEN 6645
Destructieoplossing	Zwavelzuur	Zwavelzuur	Zwavelzuur
Katalysator	K ₂ SO ₄ met Se	K ₂ SO ₄ met Se	K ₂ SO ₄
Temperatuur	Kookpunt	360°C	390°C
Analysemethode	Titrimetrie	Doorstroomanalyse	Doorstroomanalyse

Ten einde een onderlinge vergelijking mogelijk te maken van onder meer NEN 6646 met ISO 5663 werd in Nederland een ringonderzoek georganiseerd ^{xvii}. Ondanks de twijfel over de representativiteit van de deelnemende groep laboratoria werd geconcludeerd dat er uit dit onderzoek geen redenen naar voren zijn gekomen om toepassing van NEN 6646 niet als alternatief voor de referentiemethode (ISO 5663) toe te staan. Dit kon nog niet gezegd worden van NEN 6645 waar de resultaten van de opbrengstbepalingen teleurstellend waren. Bij toepassing van NEN 6645 dient voor afvalwater de vergelijkbaarheid van de uitkomsten van de bepaling van ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof met die verkregen volgens ISO 5663 of volgens NEN 6646 dan ook per geval te worden nagegaan.

In 1998 werd in Nederland een studie uitgevoerd met betrekking tot de on-line bepaling voor het totaal stikstofgehalte ^{xviii}. In deze studie werden 4 verschillende methoden onderling vergeleken:

- Oxydatie met kaliumperoxydisulfaat bij 120°C gevolgd door on-line bepaling van nitraat via een fotometrische reactie
- Oxydatie met kaliumperoxydisulfaat oiv UV straling gevolgd door on-line bepaling van nitraat via een fotometrische reactie
- Pyrolyse van het watermonster bij 800°C in een waterverzadigde gasstroom van waterstof onder invloed van een nikkelkatalysator, gevolgd door de elektrochemische bepaling van onstane ammoniak.
- Oxidatie van het monster in een zuurstofrijke omgeving bij 1000°C met chemiluminescente bepaling van het gevormde stikstofmonoxide.

In een eerste fase werden een aantal monsters geanalyseerd met de temperatuur- en de UV methode. Vergelijking van de prestatiekenmerken en de resultaten van de monsters deden besluiten dat de UV-methode voorkeur had : de herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid zijn beter en het lineair bereik is groter.

Om na te gaan of de UV-methode vergelijkbaar was met de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof werden drie oppervlaktewaters, drie effluenten, drie influenten en een standaardoplossing onderzocht. Van de monsters werden ook addities van glycine en glycine samen met kaliumnitraat geanalyseerd. Uit de resultaten bleek dat de methoden vergelijkbaar waren.

Uit het gehele onderzoek kwam naar voren dat de on-line bepaling van het totaal gehalte aan stikstof met behulp van een UV-oxidatie toepasbaar is voor de matrices oppervlaktewater, effluenten en influenten. De bepalingsgrens van de methode werd op 1 mg N/l gesteld, de herhaalbaarheid op 3% en de reproduceerbaarheid op 6%.

In 2008 werd door VITO een studie beëindigd met als doel een overzicht te bekomen van de analysetechnieken en methoden waarmee een aantal anionen en kationen in water kunnen bepaald worden. Hierbij ging ook de nodige aandacht naar ammoniakale stikstof, Kjeldahlstikstof, nitrieten en nitraten en totaal stikstof^{xix}. In deze studie werden de volgende besluiten genoteerd:

- Niettegenstaande er voor de bepaling Kjeldahl-N geen minimale destructietemperaturen gedefinieerd worden in de ISO 5663, werd binnen de VITO laboratoria vastgesteld dat maximale rendementen bekomen werden bij een destructietemperatuur van $380^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Tevens leek het aangewezen om voorafgaandelijk het gehalte aan nitraat te controleren: vanaf 5 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$ kan een significante onderschatting van het werkelijk gehalte aan Kjeldahl-N optreden.
- De opmerking in de NEN 6645 normmethode dat, afhankelijk van het monstertype, lagere rendementen voor Kjeldahl-N kunnen bekomen worden, werden bevestigd. Aanpassingen aan de NEN methode wat betreft duur en temperatuur van de destructie resulteerden in verhoogde rendementen en vergelijkbare resultaten met de ISO 5663 op de geanalyseerde oppervlakte- en afvalwaters, maar voor nicotinezuur werd nog steeds een onderschatting van de werkelijke waarde gevonden.

Stikstofbepalingen in water worden reeds geruime tijd door de laboratoria routinematig uitgevoerd om de watertoestand in kaart te brengen. Hiervoor zijn verschillende methodes in omloop met elk hun eigen sterkten en beperkingen. Zo worden bijvoorbeeld voor de bepaling van totaal N de meeste organische N-componenten en ammonium gemeten via de Kjeldahl methode, echter geen nitraat en nitriet die via een extra analyse gemeten worden. De methode is arbeidsintensief, duur en heeft een variabele precisie. Ook foto-oxidatie is duur, vraagt een aanzienlijke investering inzake uitrusting en sommige componenten zijn moeilijk afbreekbaar. Een alternatieve methode is het gebruik van peroxydisulfaat als oxidans waarna de totaalsom aan N – TPN (Total Persulfate Nitrogen – gemeten wordt. Deze TPN zou dan moeten gelijk zijn aan de TKN (Total Kjeldahl Nitrogen) + nitraat + nitriet N. Voor zoetwater werd dit uitgetest in een studie door Smart et al. in 1981^{xx}. Precisie en accuraatheid op totaal N via de persulfaat en de Kjeldahlmethode werden bepaald op 20 standaarden met een gekende concentratie en zoetwaterstalen van diverse oorsprong. De precisie van de persulfaatmethode was voor beide type stalen groter dan deze van de Kjeldahl bepaling. Accuraatheid en terugvinding waren vergelijkbaar. Voor de bepaling van totaal N biedt de persulfaatmethode derhalve voordelen ten opzichte van Kjeldahl-N+TON.

Ook Hennie Kroon vergeleek de originele Kjeldahl methode met de bepaling van stikstof via peroxydisulfaatontsluiting^{xxi}. De onderzochte matrices waren afvalwater en oppervlaktewater. De methode was gebaseerd op een N-ontsluiting met kaliumperoxydisulfaat met UV licht als katalysator, gevolgd door een bepaling van het gevormde nitraat via fotometrie. Vergelijking van deze methode met de conventionele Kjeldahl methode gebaseerd op de NEN 6481 leverde voor beide soorten waters geen significant verschil. De peroxydisulfaatmethode is tevens toepasbaar voor afvalwater met een hoog nitraatgehalte hetgeen niet het geval is voor de Kjeldahlmethode. Verdere voordelen van persulfaatdestructie zijn een snelle respons, minder afvalstoffen, veiliger, minder nood aan personeel en laboruimte.

Begin jaren 90 werd door Braun et al.^{xxii} een studie uitgevoerd met als doel de inzetbaarheid van een chemiluminescentie monitor te testen voor de bepaling van TN_b in oppervlakte-, grond- en afvalwater. De voornaamste voordelen van deze methode ten opzichte van de arbeidsintensieve natchemische oxidatiemethodes zijn een sterk verkorte analysetijd, automatiseerbaarheid en zeer gering verbruik aan chemicaliën. Vergelijking van de drie meest voorkomende anorganische N verbindingen in water – NO_3^- , NO_2^- en NH_4^+ – gemeten als somparameter na natchemische oxidatie met TN_b via CLD toonde aan dat de CLD methode inzetbaar is en dat uit het verschil van beiden de organisch gebonden stikstof kan berekend worden. Ook de bepalingsgrenzen waren voldoende laag (ca 0,5 – 1 mg N/l) om de methode te gebruiken voor laag belaste waters.

Door Rinne et al.^{xxiii} werd een vergelijking gemaakt tussen de som van nitraat, nitriet en ammonium ten opzichte van de totaal gebonden stikstof en dit in huishoudelijk en industrieel afvalwater. In het totaal werden 331 respectievelijk 322 afvalwaterstalen geanalyseerd. Nitraat, nitriet en ammonium werden individueel gemeten conform DIN 38405-D19, versie 2/1988, DIN 38405-D10, versie 2/1984 en DIN 38406-E5-2 en nadien gesommeerd. Deze bepaling via drie verschillende methodes is zeer tijds- en kostenintensief. Het totaal gebonden stikstofgehalte werd bepaald via oxidatie bij 600 – 900°C tot NO waarna het gevormde NO gemeten werd met chemiluminescentie. Het verschil tussen totaal N en de anorganisch N is een maat voor het aanwezige organisch stikstof. In quasi alle gevallen was het totaal stikstofgehalte hoger dan de hoeveelheid anorganische N. Dit verschil is toe te schrijven aan het feit dat in afvalwaters grotere of kleinere hoeveelheden gebonden organisch stikstof aanwezig zijn. Voordeel van de meting van het totaal N gehalte via chemiluminescentie is de snelheid van deze methodiek gekoppeld aan de mogelijkheid tot automatisering. Ze is bovendien voldoende gevoelig voor de geplande metingen, laat de evaluatie van grote datasets voor watermonitoring toe en vermindert de meetfout in vergelijking met een combinatie van meerdere methodes.

Met het oog op een verdere vereenvoudiging op het werkterrein werd voor de bepaling van opgeloste organische koolstof (DON) door Dafner et al.^{xxiv} de toepasbaarheid van een nat chemische ontsluiting met peroxydisulfaat in een microgolf uitgetest ten opzichte van deze in een autoclaaf. De studie toonde een zeer kleine variatie aan op het meetresultaat. De bias op de gemiddelden en de mediaan evenals de precisie waren voor de microgolfontsluiting echter significant beter.

Ook Maher et al.^{xxv} vergeleken de resultaten bekomen met peroxydisulfaadigestie in een lage druk microgolfoven, een autoclaaf of een heetwaterbad met deze van de Kjeldahl methode met $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ en CuSO_4 . De finale oplossing bevatte vóór digestie 0,045 M kaliumperoxydisulfaat en 0,04 M natriumhydroxide. De procedures werden geëvalueerd aan de hand van suspensies van twee referentiematerialen. De beste recoveries voor stikstof werden bekomen wanneer de oplossingen ontsloten werden bij 95°C gedurende 40 minuten. Bij concentraties van meer dan 20 mg N/l in de ontsluitingsoplossing waren de recoveries voor N onvolledig wat leidt tot een onderschatting van het eindresultaat. De recoveries van stikstofcomponenten met C-N bindingen die toegevoegd werden aan gedestilleerd water waren volledig (94-96%). Analyse van natuurlijk troebel water met behulp van alkalische peroxydisulfaat in microgolf, autoclaaf en heetwaterbad leverden vergelijkbare resultaten voor totaal N.

Aangezien de parameters TOC en TOTN onontbeerlijk zijn voor de bepaling van de waterkwaliteit en elementaire nutriëntenbalansen en de aanbevolen en meest toegepaste nat chemische digestie voor de bepaling van totaal stikstof ontmoedigend arbeidsintensief is, werd door Ammann et al. een hoge temperatuur (690°C) katalytische ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) verbranding (HTC) uitgetest voor de simultane analyse van TOC en TOTN^{xxvi}. Aan de hand van commercieel beschikbare apparatuur werd een snelle en eenvoudige procedure ontwikkeld door een TOC analyzer te koppelen aan een CLD voor de bepaling van NO_x . Zowel opgelost materiaal als suspensies werden gebruikt om draaggassen, warme zone en injectievolumes die de N recoveries beïnvloeden te testen. Injectie van opgeloste componenten in afvalwater rechtstreeks op de katalyst resulteerde in lage N recoveries, variërend van 40 tot 90%, afhankelijk van de concentratie. In plaats van de oventemperatuur te verhogen werd de verstuiwing van het geïnjecteerde staalvolume verbeterd hetgeen resulteerde in een kwantitatieve recovery van alle onderzochte componenten met uitzondering van hydrazine. In een later stadium werd een representatief aantal TN waarden van rivieren en huishoudelijk afvalwater, bekomen met de HTC-CLD methode vergeleken met de

resultaten van nat chemische oxidatie. Er werden geen significante verschillen tussen de beide methodes vastgesteld.

Domini et al. maakten als eersten gebruik van een combinatie van ultrasone en microgolf straling in de staalvoorbereiding voor de bepaling van Kjeldahl-N^{xxvii}. Het hoofddoel van deze studie was een simultane en rechtstreekse bestraling met microgolven en ultrasoonstralen om de ontsluitingsstap in de Kjeldahl analyse te versnellen. Een gemodificeerde klassieke Kjeldahl bepaling en een ultrasone ontsluitingsmethode werden als vergelijking gebruikt. De vijf geanalyseerde stalen leverden een goed resultaat. De significante reductie in tijd - respectievelijk 30 min voor de klassieke Kjeldahl, 25 min voor de US ontsluiting en 7 min voor de MW/US ontsluiting - en het verminderde reagens verbruik tonen aan dat gelijktijdige en rechtstreekse MW/US bestraling een krachtige en beloftevolle tool is voor lage druk ontsluiting van vaste en vloeibare monsters.

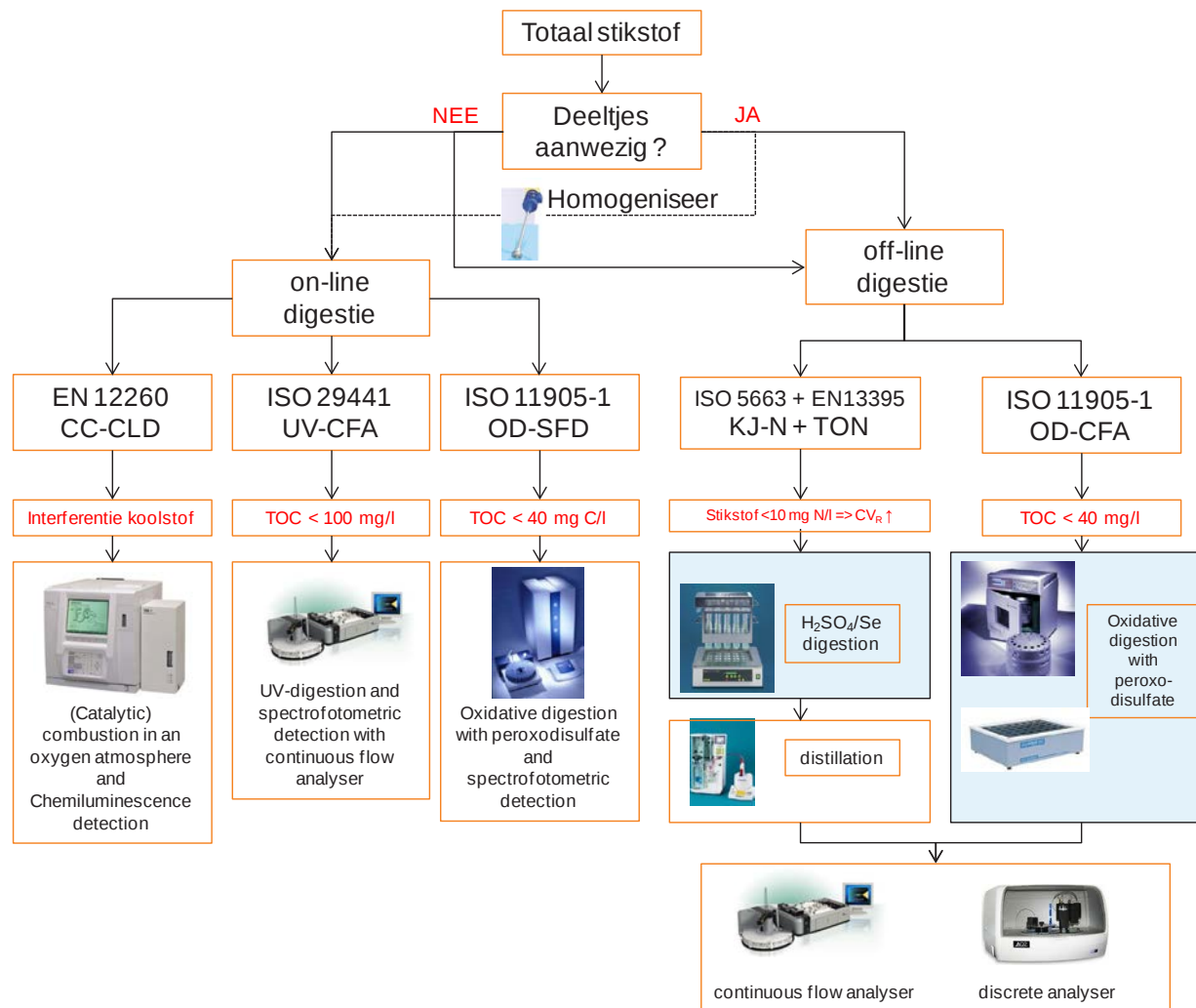
In 2009 publiceerden Furtmann en Lokotsch een rapport in verband met de automatische bepaling van totaal stikstof in afval- en oppervlaktewater^{xxviii}. In deze studie werd een geautomatiseerde methode voor de bepaling van totaal stikstof (DIN EN ISO 11905-1: Determination of nitrogen after oxidative digestion with peroxodisulphate – GANIMEDE N, Dr. Lange) vergeleken met de referentiemethode (DIN V ENV 12260 (versie juni 1996) – determination of bound nitrogen (TN_b) after combustion and oxidation to nitrogen dioxide, using chemiluminescence detection). De vergeleken methode is een geautomatiseerde versie van een standaardmethode die evenwel niet als referentiemethode is opgenomen in de “Waste Water Ordinance”. Aangezien een vergelijkbare module commercieel beschikbaar was voor de bepaling van totaal fosfor en voor deze analyse de equivalentie met de standaardmethode wel was aangetoond, was de interesse groot om ook voor de stikstofbepaling op een dergelijk systeem beroep te doen. De eindconclusie van deze studie was dat de “GANIMEDE N Dr. Lange” equivalent is aan de referentiemethode en dit zowel voor oppervlakte- als voor afvalwater met of zonder deeltjes.

Tot slot wordt in Figuur 2 een overzicht gegeven van de verschillende methoden en technieken die momenteel beschikbaar zijn voor de bepaling van totaal stikstof in (afval)water. Zoals uit de figuur blijkt zijn de voornaamste randvoorwaarden voor het al dan niet toepasbaar zijn van een bepaalde meettechniek de aanwezigheid van deeltjes en het C-gehalte.

In afwezigheid van deeltjes kan zowel een on-line als een off-line digestie worden toegepast. Wanneer echter deeltjes aanwezig zijn wordt een off-line digestie aanbevolen of dient een extra homogenisatie stap (bv. ultraturrax) te worden voorzien. Bij de on-line UV-CFA kan de turbiditeit mogelijks ook een onderschatting van het totaal stikstofgehalte tot gevolg hebben.

Aanwezigheid van C kan voor gevolg hebben dat er onvoldoende overmaat aan oxidatiereagens is om alle stikstofcomponenten om te zetten, hetgeen resulteert in een onderschatting van het totaal stikstofgehalte. Om die reden worden de stalen bij hogere TOC gehalten verdund bij de OD-CFA methode. Om een overmaat aan oxidatiereagens te verzekeren dienen de monsters met een COD-gehalte hoger dan 120 mg O₂/l of een TOC-gehalte hoger dan 40 mg C/l verdund te worden tot de organische belasting lager is dan de vermelde waarden. Op basis van VMM data op afvalwater analyses uitgevoerd in 2011 (2663 in totaal), kan een COD mediaan waarde van 108 mg O₂/l en een 90 percentiel van 895 mg O₂/l worden afgeleid. Rekening houdend met een OD-CFA rapportagegrens van 0.2 mg N/l, kan bij een 10-voudige verdunning (een wettelijk vereiste rapportagegrens van 2 mg N/l) 90 % van de afvalwaters worden geanalyseerd (waarbij er bovendien wordt van uitgegaan dat enkel koolstof-verbindingen aanwezig zijn en geen N-verbindingen).

Figuur 2: Overzicht van de verschillende analysetechnieken voor de bepaling van totaal stikstof in afvalwater



HOOFDSTUK 4. VERGELIJKING VAN VERSCHILLENDE TECHNIKEN VOOR DE BEPALING VAN TOTAAL STIKSTOF OP STANDAARDEN EN REËLE AFVALWATERS

In voorliggende studie werden vier verschillende analysetechnieken voor de bepaling van totaal stikstof in afvalwater weerhouden en onderling vergeleken. Het betreft hier:

- De bepaling van totaal stikstof (TOTN) als som van Kjeldahl-N, nitraat en nitriet (WAC/III/D/030; WAC/III/E/021; WAC/III/E/031). Deze methode wordt in het verdere rapport afgekort als Kj-N+TON.
- De spectrofotometrische bepaling van TOTN met doorstroomanalyse na oxidatie met peroxydisulfaat (WAC/III/D/032) kortweg OD-CFA.
- De bepaling van TOTN via doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie na UV destructie (ISO 29441:2010) of UV-CFA

Deze technieken werden in eerste instantie toegepast en vergeleken op een aantal standaarden. In een volgend stadium werden de methodes geëvalueerd op een 30-tal reële afvalwatermonsters. Omwille van de interesse van verschillende laboratoria werden een aantal standaarden en reële afvalwaters ook via oxidatieve verbranding met chemiluminescentie detectie door een leverancier van CC-CLD toestellen geanalyseerd. Deze gegevens werden eveneens binnen dit onderzoek geëvalueerd.

4.1. KORTE BESCHRIJVING VAN DE GEBRUIKTE TECHNIKEN

4.1.1. BEPALING VAN TOTAAL STIKSTOF ALS SOM VAN KJELDAHL STIKSTOF, NITRAAT EN NITRIET – KJ-N+TON

De Kjeldahl destructiemethode laat toe de organisch gebonden stikstof en ammonium te bepalen die afkomstig is van verontreinigingen die aanwezig zijn in het water, op voorwaarde dat zij onder de gekozen werkomstandigheden geoxideerd kunnen worden tot ammoniumionen. Deze oxidatie gebeurt in een destructiebuis met behulp van een katalysatormengsel van kaliumsulfaat en seleen in zwavelzuur midden volgens WAC/III/D/030.

De gevormde ammoniumionen worden vervolgens gemeten via doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie. De methode is beschreven in WAC/III/E/021.

Stikstof vervat in nitraat en nitriet wordt niet aangetast en dus ook niet meebepaald in deze methode. Daarom worden voor de bepaling van totaal stikstof deze beide componenten in een afzonderlijke analyse bepaald. Hiervoor wordt het monster gemengd met een bufferoplossing. De stroom wordt vervolgens door een cadmium-koperreductor geleid waar alle nitraat kwantitatief wordt omgezet naar nitriet. Het totale nitrietgehalte wordt spectrofotometrisch bepaald met behulp van doorstroomanalyse. De toegepaste methode is terug te vinden in WAC/III/D/031.

Speciale aandachtspunten bij deze aanpak zijn de volgende:

- Azo- en nitroderivaten, pyridine en pyridinederivaten worden niet volledig gedestruëerd via Kjeldahldestructie
- Zowel voor de ammoniumbepaling als voor de TON bepaling moeten de meeste storende elementen tegengehouden worden door een dialysemembraan. Indien het gebruikte toestel niet is uitgerust met een dialysemembraan worden de oplossingen best op voorhand gefiltreerd.

- Metalen welke in hoe concentraties neerslagen als hydroxide, veroorzaken verlies op de reproduceerbaarheid van de metingen.
- Bepaalde stikstofverbindingen worden tijdens de analyse van ammonium gedeeltelijk omgezet naar ammonium en geven zo aanleiding tot overschatting.
- Zowel de ammonium- als de TON bepaling zijn pH afhankelijk.
- Bij de bepaling van nitraat en nitriet is de filtratie van het monster noodzakelijk indien het deeltjes bevat groter dan 0,1 mm, mits significant verlies van nitraat/nitriet wordt uitgesloten; De beide methoden zijn toepasbaar voor analyse van grond-, drink- oppervlakte- en afvalwater. Analyse van ammoniakale stikstof via deze methode is mogelijk in een concentratiegebied van 0,1 tot 10 mg N/l. Hogere concentraties kunnen bepaald worden door het staal te verdunnen. De toepasbaarheid voor nitriet en nitraat is van 0,01 tot 1 mg N/l voor nitriet en van 0,2 tot 20 mgN/l voor nitriet/nitraat.

4.1.2. SPECTROFOTOMETRISCHE BEPALING VAN TOTN MET DOORSTROOMANALYSE NA OXIDATIE MET PEROXYDISULFAAT – OD-CFA

Ammonium, nitriet en vele organische N-verbindingen worden geoxideerd tot nitraat met behulp van peroxydisulfaat in een gebufferd basisch systeem door koken onder hoge druk in een afgesloten systeem.

Vervolgens wordt nitraat in een met koper geactiveerde cadmiumkolom gereduceerd tot nitriet. Nitriet reageert in een zuur milieu met 4-aminobenzeensulfonamide en N-1-nafthyl-1,2-diaminoethaan-dihydrochloride onder vorming van een roze kleur. De absorptie wordt spectrofotometrisch gemeten bij 540 nm via doorstroomanalyse. Deze methode wordt beschreven in WAC/III/D/032.

De meest voorkomende interferentie is opgeloste of gesuspendeerde organische materie die in het staal aanwezig is waardoor onvolledige oxidatie kan optreden. Om een overmaat aan oxidatiereagens te verzekeren dienen de monsters met een COD-gehalte hoger dan 120 mg O₂/l of een TOC-gehalte hoger dan 40 mg C/l verdund te worden tot de organische belasting lager is dan de vermelde waarden.

Verder worden een aantal organische stikstofverbindingen niet kwantitatief geoxideerd tot nitraat. Dit is vooral het geval voor dubbel en driedubbel gebonden stikstofatomen en atomen met een >C=NH groep. Globaal gezien geeft deze methode goede resultaten voor organische stikstofverbindingen en zijn de resultaten voor een groot aantal reële stalen met een hoog gehalte aan organisch materiaal vergelijkbaar met deze bekomen door instrumentele hoge temperatuuroxidatie of reductiesystemen.

Metalen die de reductie-efficiëntie beïnvloeden of neerslaan kunnen gecomplexeerd worden met EDTA.

4.1.3. DE BEPALING VAN TOTN MET DOORSTROOMANALYSE NA UV DESTRUCTIE – UV-CFA

Het monster wordt vermengd met oxidatiereagens en een boraxbuffer. Met behulp van UV straling worden de organische en anorganische verbindingen afgebroken en omgezet in nitraat. In een met koper geactiveerde cadmiumkolom wordt het gevormde nitraat gereduceerd tot nitriet. Nitriet reageert in een zuur milieu met sulfanilamide en N-1-nafthyl-ethyleen-diamine-dihydrochloride onder vorming van een gekleurd diazocomplex. De absorptie wordt gemeten bij 540 nm in een doorstroomanalysestelsel met spectrofotometrische detectie en is een maat voor de hoeveelheid N na UV-destructie van het monster. De methode wordt beschreven in ISO 29441:2010.

De monsters mogen max 30 mg/l aan onopgeloste bestanddelen bevatten.

4.1.4. DE BEPALING VAN TOTN VIA OXIDATIEVE VERBRANDING MET CHEMILUMINESCENTIE DETECTIE (CC-CLD)

Het stikstofhoudend monster wordt geoxideerd door verbranding in een O₂-rijke atmosfeer bij hoge temperatuur waarbij de aanwezige stikstof wordt omgevormd tot NO₂. Door reactie met ozon wordt elektronisch geëxiteerde NO₂^{*} gevormd. De kwantificatie van de stikstofconcentratie gebeurt door Chemiluminescentie detectie (CLD). Deze methode wordt beschreven in ISO/TR 11905-2:1997 en in NBN-EN 12260:2003.

Interferenties bij deze methode kunnen te wijten zijn aan:

- Geheugeneffecten. Om deze reden zijn duplometingen noodzakelijk
- Aanwezigheid van hoge TOC gehalten die leiden tot onderschatting van het N gehalte. Dit kan voorkomen worden door het monster te verdunnen of door gebruik te maken van standaard additie.
- Niet kwantitatief omzetten van alle stikstofhoudende componenten naar NO₂ en de daaropvolgende geëxiteerde NO₂^{*}.
- Aanwezigheid van gesuspendeerde deeltjes. In dit geval dient het staal gefiltreerd te worden door een N-vrije 0,45 µm filter.

4.2. RESULTATEN VAN DE ANALYSE VAN STANDAARDEN MET DE VIER VERSCHILLENDE METHODEN

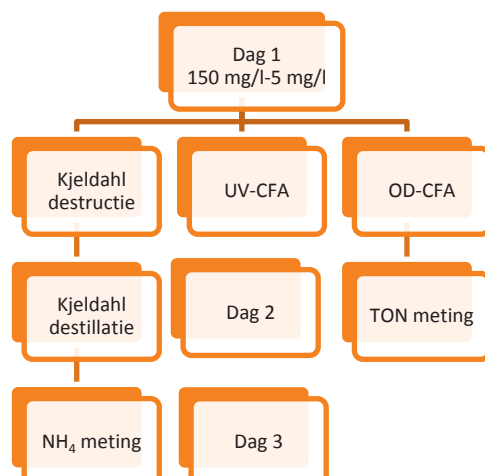
In eerste instantie werden de vier hoger beschreven meetmethoden toegepast op een aantal stikstofhoudende standaarden. Gebaseerd op bestaande ISO en EN normen werden hiervoor de volgende produkten geselecteerd:

- N-propylamine
- Tert-butylamine
- Di-n-butylamine
- Tri-n-butylamine
- Hydrazinesulfaat
- Tetramethylmethaanamine
- Kaliumnitraat
- Ammoniumchloride
- Nicotinezuur
- Aniline
- Caffeïne
- ATP
- Benzonitrile

Van elke produkt werd een hoge en een lage standaard gemaakt zodat na spiken van de watersamples eindconcentraties in de orde van grootte van 5 mg N/l en 150 mg N/l bekomen werden.

Het proefopzet wordt schematisch voorgesteld in Figuur 3.

Figuur 3: Proefopzet voor de vergelijkende analyses op de standaardoplossingen



De Kjeldahldestructie werd uitgevoerd op een testportie van 50 ml die maximum 10 mg N bevatte. Na geleidelijk opwarmen tot 250°C om het spatten van het water te minimaliseren werd gedestruerd bij $385 \pm 10^\circ\text{C}$ gedurende 2 uur. Na destillatie werden de stalen opgevangen in 30 ml 0,33 N H_2SO_4 en aangelengd tot 100 ml. De spectrofotometrische bepaling met de doorstroomanalyse methode gebeurde bij 660 nm.

De bepaling van totaal stikstof met behulp van de doorstroomanalyse na oxidatie met peroxydisulfaat (OD-CFA) werd uitgevoerd conform de bepalingen in ISO 11905-1: 1997 en WAC/III/D/032. De oxidatie werd uitgevoerd op een testportie van 25 ml (of minder afhankelijk van het TOC gehalte). Hieraan werd 5 ml oxidatiemiddel toegevoegd. Na de oxidatie werd het geheel aangelengd tot 50 ml. De oxidatie gebeurde in een microgolfoven met volgende instellingen : opwarmen tot 120°C over een periode van 15 minuten, constante temperatuur van 120°C gedurende 30 minuten. De spectrofotometrische bepaling met de doorstroomanalyse methode gebeurde bij 540 nm.

Bij de analyse van TOTN via UV destructie en doorstroomanalyse (UV-CFA) werd voldaan aan de voorwaarden opgenomen in ISO 29441:2010. Indien de concentraties groter waren dan het geldigheidsgebied van de gebruikte ijklijn werd de oplossing eerst verdund.

In de CLD methode gebeurde de oxidatie van de stikstofhoudende matrix bij 720 °C in de aanwezigheid van zuurstof. Als katalysator werd gebruik gemaakt van Pt. De katalysatorpakking was ongeveer 11 cm hoog met een toplaag van 1 cm keramische vezel. Het standaard injectievolume bedroeg 80 µl.

Voorafgaand aan de vergelijkende metingen werd voor deze methode de invloed nagegaan van de samenstelling van de standaard, de aanwezigheid van C en van het aanzuren op de responsfactor. Deze kalibratie gebeurde met de enkelvoudige standaarden NH_4^+ , NO_3^- en $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$. In alle gevallen werd een lage ijklijn in een concentratierange van 0 tot 10 mg N/l en een hoge in een range van 10 tot 100 mg N/l opgesteld.

De resultaten toonden aan dat de samenstelling van de zuivere standaard geen invloed had op de recovery. In aanwezigheid van C – waarvan in de lage concentratierange 50 ppm en in de hoge range 500 ppm aan de standaard werd toegevoegd – was de recovery van de N concentratie wel afhankelijk van de gebruikte standaard. C-houdende monsters zullen dus de recovery van de aanwezige stikstof beïnvloeden. In de NBN EN 12260 wordt ook aangegeven dat de aanwezigheid

van significante hoeveelheden totaal organisch koolstof (TOC) kan resulteren in een onderschatting van het totaal stikstofgehalte. Er wordt evenwel geen limiet voor TOC vooropgesteld. Wel wordt aangegeven dat mogelijke problemen kunnen achterhaald worden door het stikstofgehalte te bepalen vóór en na verdunning of door het gebruik van standaard additie technieken.

Toevoegen van 2% 2N HCl aan de betreffende standaarden had geen invloed op de recovery van de zuivere standaarden (standaarden waarin geen C aanwezig is). Aangezuurde mengstandaarden (standaarden waarin C aanwezig was) leverden een beter resultaat dan de niet aangezuurde. De resultaten van de diverse metingen op de standaardoplossingen worden samengevat in Tabel 13.

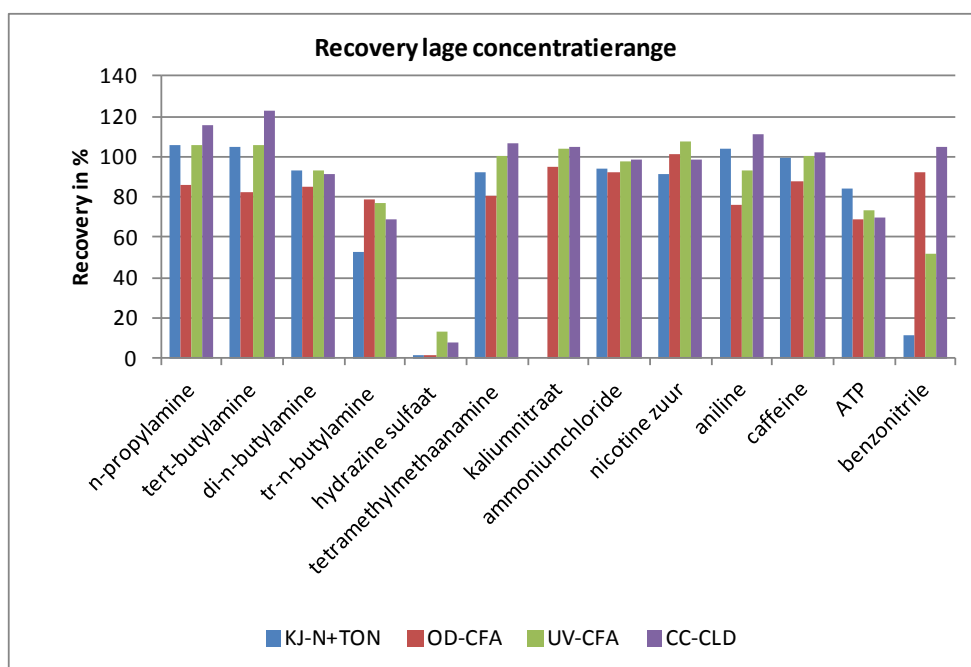
Tabel 13: Rendementen van de diverse standaarden gemeten met de verschillende analysetechnieken

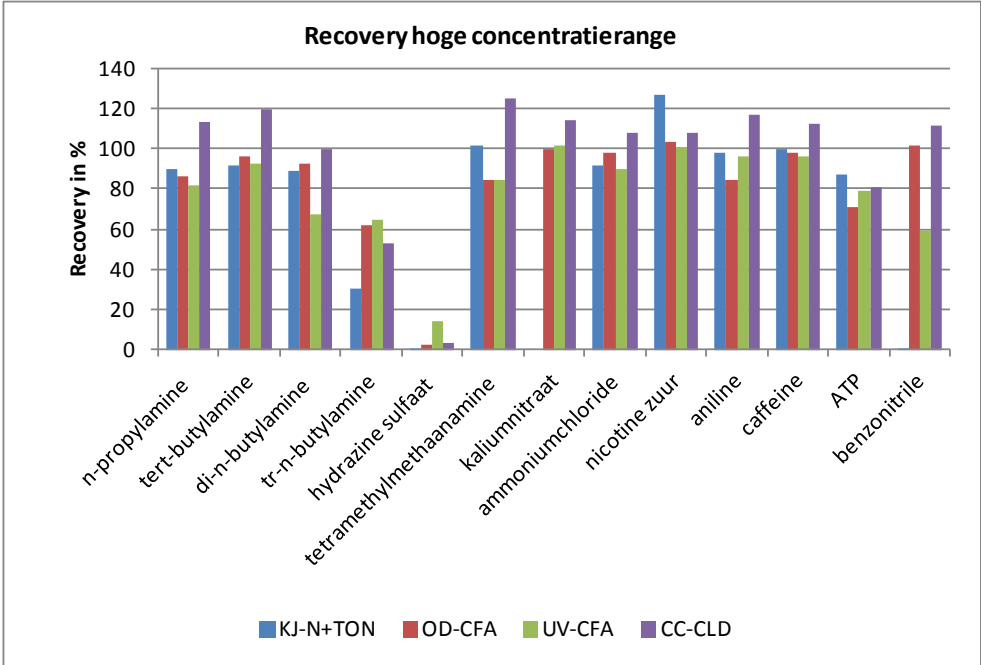
produkten	Concentratie	Kj-N+TON	OD-CFA	UV-CFA	CC-CLD
	mg N/l	Rendement %	Rendement %	Rendement %	Rendement %
n-propylamine	6,54	106	86,7	106	116
n-propylamine	169	90	87,3	82	114
tert-butylamine	6,09	105	83,0	106	122
tert-butylamine	131	91	96,7	93	120
di-n-butylamine	4,64	93	86,4	93	91
di-n-butylamine	129	89	94,8	68	100
tr-n-butylamine	4,55	53	79,6	77	69
tr-n-butylamine	152	30	63,4	65	52
hydrazine sulfaat	5,25	1	2,2	13	8
hydrazine sulfaat	150	0,29	2,3	14	3
tetramethylmethaanamine	5,05	92	81,9	101	107
tetramethylmethaanamine	173	102	85,0	85	125
kaliumnitraat	5,02	-	95,8	103	105 (97-105)
kaliumnitraat	152	-	101	102	114
ammoniumchloride	4,95	94	93,4 (99-101)	98	99
ammoniumchloride	150	92	99,4	90	108
nicotine zuur	5,05	91	102 (89-103)	107	99 (98-102)
nicotine zuur	149	126	105	100	108
aniline	6,59	104,1	77,1	93	111
aniline	151	97,7	85,9	96	117
caffeïne	5,17	99,0	89,2	100	102 (98)
caffeïne	152	99,9	100	96	113
ATP	5,01	84,1	70,0 (75-94)	73	70
ATP	152	87,4	72,1	79	81
benzonitrile	5,92	11,5	93,2	52	105 (94-102)
benzonitrile	197	0,7 (0,7)	103	59	112

Waarden tussen haakjes verwijzen naar de literatuurwaarden uit ISO 11905-1:1997, ISO/TR 11905:1995 en EN 12260: 2003

De resultaten tonen aan dat met uitzondering van hydrazine sulfaat voor de 4 methoden en benzonitrile via Kj-N+TON terugvindingen bekomen worden van 52 tot 122 %. Deze waarden zijn in goede overeenstemming met beschikbare literatuurgegevens. Vooral van belang is ook dat nicotinezuur, dat als standaard gebruikt wordt voor de rendementsbepaling van de destructie, voor meer dan 90% wordt teruggevonden, en dit in elk van de vier gebruikte methoden in deze studie. Bijkomend werden OD-CFA analyses uitgevoerd op nicotinezuur, ammoniumchloride en glycine standaarden waarbij de oxidatie gebeurde in een verwarmbare destructieblok (in plaats van microgolfoven). In de destructieblok werden 50 ml gegradueerde destructiebuizen geplaatst. De destructies van nicotinezuur, ammoniumchloride en glycine standaarden werden uitgevoerd bij 95°C onder “closed cup” omstandigheden. In alle gevallen werden rendementen > 95 % bekomen. Een grafische voorstelling van de terugvindingen in het lage en in het hoge concentratiegebied is terug te vinden in Figuur 4 (met uitzondering van OD-CFA data met verwarmbare destructieblok).

Figuur 4: Grafische voorstelling van de rendementen voor de verschillende methodes bij lage en hoge concentraties





4.3. ANALYSE VAN REËLE AFVALWATERS

Er werden in het totaal 31 reële afvalwaters uit verschillende sectoren en met verschillende chemische en fysische eigenschappen geselecteerd. Een korte omschrijving van deze stalen wordt gegeven in Tabel 14. Op elk van de stalen werd voorafgaandelijk het NPOC gehalte bepaald. Deze waarden zijn eveneens in de tabel opgenomen evenals de vermelding of er al dan niet visueel deeltjes waarneembaar waren. Zoals uit deze tabellen kan worden afgeleid zijn de reële afvalwaters representatief voor hoog organisch beladen (mediaan TOC-waarde Vlaamse afvalwater 2011 ~ 40 mg C/l, data VMM) en analytisch problematische matrices.

Tabel 14: Korte omschrijving van de verschillende afvalwaterstalen

	Type water	Fysische kenmerken
Afvalwater 1	Industrieel afvalwater	Lichtbruin, deeltjes aanwezig
Afvalwater 2	Industrieel afvalwater	Donkerbruin, deeltjes aanwezig
Afvalwater 3	Huishoudelijk afvalwater	Geel, deeltjes aanwezig
Afvalwater 4	Synthetisch afvalwater	Geel, deeltjes aanwezig
Afvalwater 5	Industrieel afvalwater	Kleurloos mengstaal, beperkte hoeveelheid deeltjes
Afvalwater 6	Industrieel afvalwater	Bruin mengstaal, beperkte hoeveelheid deeltjes
Afvalwater 7	Slachthuis	
Afvalwater 8	Ververij en weverij	
Afvalwater 9	Slachthuis	Kleurloos, geen visuele deeltjes
Afvalwater 10	Filmindustrie	Kleurloos, bruin neerslag
Afvalwater 11	Zware industrie	Twee lagen, donkere kleur, veel deeltjes
Afvalwater 12	Petrochemische industrie	Kleurloos, beperkte bruine neerslag
Afvalwater 13	Afvalverwerker	Donkere kleur, veel deeltjes
Afvalwater 14	Afvalverwerker	2 lagen, kleurloos, blauwzwarte neerslag
Afvalwater 15	Afvalverwerker	Donkere kleur, veel deeltjes
Afvalwater 16	Voedingsindustrie	Bruine kleur, helder met beperkte neerslag
Afvalwater 17	Voeding	Heldere, kleurloze vloeistof met neerslag op de bodem. Deeltjes van verschillende grootte.
Afvalwater 18	Wasserij	Donkergrijze vloeistof met neerslag. Geen zichtbare vaste deeltjes in bovenstaande vloeistof.
Afvalwater 19	Voeding	Lichtgele, heldere vloeistof. Na oproeren vormt zich een schuimlaag.
Afvalwater 20	Verpakking	Kleurloze, heldere vloeistof. Visueel deeltjes van dezelfde grootte, homogeen verdeeld.
Afvalwater 21	Textiel	Kleurloze, heldere vloeistof, geelbruine neerslag op bodem.
Afvalwater 22	Chemie	Oranje, heldere vloeistof, lichte neerslag op de bodem. Deeltjes van verschillende grootte.
Afvalwater 23	Chemie	Kleurloze, heldere vloeistof, lichte neerslag op de bodem.
Afvalwater 24	Chemie	Donkergrijze vloeistof met zeer fijne deeltjes
Afvalwater 25	Carwash	Lichtgrijze vloeistof met lichte neerslag. Na opschudden goed homogeen.
Afvalwater 26	Voeding	Kleurloze, heldere vloeistof met oranje neerslag. Na oproeren een melkachtige kleur. Krassend

		geluid tijdens roeren
Afvalwater 27	Metaalbewerking	Kleurloze heldere vloeistof. Geen neerslag
Afvalwater 28	Horeca	Groengrijze vloeistof met donkere neerslag. Deeltjes van verschillende grootte.
Afvalwater 29	Metaal	Kleurloze, heldere vloeistof. Geen zichtbare zwevende deeltjes.
Afvalwater 30	Groentenverwerking	Kleurloze, heldere vloeistof met donkere neerslag. Visueel beperkte hoeveelheid deeltjes van ongeveer dezelfde grootte.
Afvalwater 31	Afvalverwerking	Donker bruin-grijze vloeistof met neerslag. Na het oproeren een zwarte kleur maar geen zichtbare deeltjes.

Alle afvalstalen werden één of meerdere malen geanalyseerd met de geselecteerde meetmethoden. Bij iedere meetreeks werden de vereiste blanco's alsook de voorgeschreven nicotine en/of glycinestandaarden ingesloten.

Een overzicht van alle meetresultaten op de verschillende afvalwaters wordt gegeven in Tabel 15. De gemiddelde waarden, standaarddeviaties en relatieve standaarddeviaties voor TOTN, bekomen via Kj-N+TON, OD-CFA en UV-CFA worden samengevat in Tabel 16.

Voor de persulfaatdestructie, OD-CFA, werd de staalintake zodanig bepaald dat het TOC-gehalte kleiner was dan 40 mg C/l of minder dan 2 mg C per intake.

Voor de afvalwaters 12 en 14 was er een grote spreiding in de NPOC gehalten en bleef na de persulfaatdestructie nog een aanzienlijke hoeveelheid restmateriaal over. Dit wijst op een onvolledige destructie en dus mogelijks een te laag N gehalte. Dit wordt voor deze 2 monsters bevestigd door vergelijking met de totaal stikstofgehaltenes bekomen met Kj-N+TON.

In de geanalyseerde afvalwaters is stikstof gemiddeld voor 75 % aanwezig als "ammonium en organische stikstof" en slechts voor 25 % als "nitraat en nitriet". Op basis van een Duits rapport over gelijkwaardigheid van de bepaling van totaal stikstof in afvalwater wordt een gemiddelde fractie aan organisch stikstof van 17 % (n = 736) vooropgesteld^{xxix}.

Bij de metingen die in veelvoud werden uitgevoerd werden bij de verdere verwerkingen de gemiddelde waarden in rekening gebracht.

Tabel 15: Overzicht van de meetresultaten voor de diverse afvalwaters

	KJ-N+TON		OD-CFA		UV-CFA		NPOC	TON	Deeltjes	C/N ratio	NH4+Org-N	TON
	meting 1	meting 2	meting 1	meting 2	meting 1	meting 2						
	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg C/l	mg N/l				
Afvalwater 1	2,12	2,16	1,73	1,73	2,25	1,86	16,8	1,5	X	10	30%	70%
Afvalwater 2	11,51	11,44	10,43	10,78	10,35	9,67	527	1,6	X	50	86%	14%
Afvalwater 3	94,00	99,57	84,81	88,69	84,70	74,00	302		x	3	100%	0%
Afvalwater 4	59,39	55,70	50,88	51,81	47,40	38,90	1970		X	38	100%	0%
Afvalwater 5	8,04	8,55	7,25	7,78	7,87	6,79	13,2	6,8	X	2	18%	82%
Afvalwater 6	18,14	17,56	14,92	17,13	16,80	13,00	62,1	10,1	X	4	44%	56%
Afvalwater 7	68,80		61,67		63,42	55,80	172	0,0		3	100%	0%
Afvalwater 8	69,40		57,67		66,14	58,90	984	29,8		17	57%	43%
Afvalwater 9	19,52		17,58		19,78	18,70	40	11,2		2	43%	57%
Afvalwater 10	2,55		1,84		1,94	1,85	5,78	1,4	X	3	47%	53%
Afvalwater 11	7,18		6,03		6,74	6,57	17,5	5,7	X	72	20%	80%
Afvalwater 12	19,80		9,32		6,23		437*	0,0	X	2	100%	0%
Afvalwater 13	15,19		11,50		10,10		312	6,0	X	27	60%	40%
Afvalwater 14	6,39		4,15		1,88		68*	0,0	X	16	100%	0%
Afvalwater 15	388,16		362,50		308,00		570	0,0	X	2	100%	0%
Afvalwater 16	14,11		12,67		13,50		71,8	3,3	X	6	77%	23%
Afvalwater 17	25,04	24,23	22,67	22,26	22,70	23,10	12	20,8	X	1	16%	84%
Afvalwater 18	14,62	15,33	13,05	13,17	9,01	9,58	530	0,0	X	40	100%	0%
Afvalwater 19	92,40	96,84	82,13	81,17	84,70	84,10	830	0,0		10	100%	0%
Afvalwater 20	5,57	5,41	4,39	4,43	4,32	4,30	16	3,2	X	4	41%	59%
Afvalwater 21	3,26	3,35	2,17	2,19	1,67	1,78	24	0,7	X	11	78%	22%
Afvalwater 22	2,55	3,45	1,64	1,85	2,04	1,87	94	0,3	X	54	90%	10%
Afvalwater 23	4,29	5,02	3,28	3,46	1,64	1,65	490	0,0	X	145	100%	0%
Afvalwater 24	20,36	24,70	19,40	20,24	19,30	19,60	310	0,0	X	16	100%	0%
Afvalwater 25	5,45	7,29	5,33	5,66	5,25	5,36	66	0,0	X	12	100%	0%
Afvalwater 26	77,74	116,76	93,55	145,80	70,60	77,60	1300	0,0	X	11	100%	0%
Afvalwater 27	31,28	32,82	34,80	34,97			11	16,5		0	49%	51%
Afvalwater 28	75,38	80,64	73,18	76,30			28	0,8	X	0	99%	1%
Afvalwater 29	7,56	9,35	7,77	7,70			220	0,0		28	100%	0%
Afvalwater 30	17,52	23,77	22,84	22,85			30	0,0	X	1	100%	0%
Afvalwater 31	725,61	779,70	884,40	864,00			460	0,0	X	1	100%	0%

*: grote spreiding op het NPOC gehalte

Tabel 16: Gemiddelden, standaarddeviaties en relatieve standaarddeviaties voor TOTN in afvalwater met de verschillende meettechnieken

	KJ-N+TON					OD-CFA					UV-CFA				
	meting 1	meting 2	Gemiddeld	std	% RSD	meting 1	meting 2	Gemiddeld	std	% RSD	meting 1	meting 2	Gemiddeld	std	% RSD
	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l		mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l		mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	
Afvalwater 1	2,12	2,16	2,14	0,03	1,22	1,73	1,73	1,73	0,00	0,08	2,25	1,86	2,06	0,28	13,40
Afvalwater 2	11,51	11,44	11,47	0,05	0,45	10,43	10,78	10,61	0,25	2,33	10,35	9,67	10,01	0,48	4,80
Afvalwater 3	94,00	99,57	96,79	3,94	4,07	84,81	88,69	86,75	2,75	3,17	84,70	74,00	79,35	7,57	9,54
Afvalwater 4	59,39	55,70	57,54	2,61	4,53	50,88	51,81	51,34	0,66	1,29	47,40	38,90	43,15	6,01	13,93
Afvalwater 5	8,04	8,55	8,30	0,37	4,42	7,25	7,78	7,51	0,37	4,99	7,87	6,79	7,33	0,76	10,42
Afvalwater 6	18,14	17,56	17,85	0,41	2,31	14,92	17,13	16,03	1,56	9,75	16,80	13,00	14,90	2,69	18,03
Afvalwater 7	68,80		68,80			61,67		61,67			63,42	55,80	59,61	5,39	9,04
Afvalwater 8	69,40		69,40			57,67		57,67			66,14	58,90	62,52	5,12	8,19
Afvalwater 9	19,52		19,52			17,58		17,58			19,78	18,70	19,24	0,76	3,97
Afvalwater 10	2,55		2,55			1,84		1,84			1,94	1,85	1,90	0,07	3,47
Afvalwater 11	7,18		7,18			6,03		6,03			6,74	6,57	6,65	0,12	1,75
Afvalwater 12	19,80		19,80			9,32		9,32			6,23		6,23		
Afvalwater 13	15,19		15,19			11,50		11,50			10,10		10,10		
Afvalwater 14	6,39		6,39			4,15		4,15			1,88		1,88		
Afvalwater 15	388,16		388,16			362,50		362,50			308,00		308,00		
Afvalwater 16	14,11		14,11			12,67		12,67			13,50		13,50		
Afvalwater 17	25,04	24,23	24,63	0,57	2,31	22,67	22,26	22,47	0,29	1,29	22,70	23,10	22,90	0,28	1,24
Afvalwater 18	14,62	15,33	14,97	0,50	3,37	13,05	13,17	13,11	0,08	0,63	9,01	9,58	9,30	0,40	4,34
Afvalwater 19	92,40	96,84	94,62	3,14	3,32	82,13	81,17	81,65	0,68	0,84	84,70	84,10	84,40	0,42	0,50
Afvalwater 20	5,57	5,41	5,49	0,11	2,01	4,39	4,43	4,41	0,02	0,55	4,32	4,30	4,31	0,01	0,33
Afvalwater 21	3,26	3,35	3,31	0,07	2,01	2,17	2,19	2,18	0,01	0,45	1,67	1,78	1,73	0,08	4,51
Afvalwater 22	2,55	3,45	3,00	0,64	21,21	1,64	1,85	1,74	0,15	8,53	2,04	1,87	1,96	0,12	6,15
Afvalwater 23	4,29	5,02	4,66	0,52	11,11	3,28	3,46	3,37	0,13	3,94	1,64	1,65	1,65	0,01	0,43
Afvalwater 24	20,36	24,70	22,53	3,07	13,64	19,40	20,24	19,82	0,59	3,00	19,30	19,60	19,45	0,21	1,09
Afvalwater 25	5,45	7,29	6,37	1,30	20,46	5,33	5,66	5,49	0,23	4,27	5,25	5,36	5,31	0,08	1,47
Afvalwater 26	77,74	116,76	97,25	27,59	28,37	93,55	145,80	119,68	36,95	30,87	70,60	77,60	74,10	4,95	6,68
Afvalwater 27	31,28	32,82	32,05	1,09	3,42	34,80	34,97	34,89	0,12	0,34					
Afvalwater 28	75,38	80,64	78,01	3,72	4,76	73,18	76,30	74,74	2,21	2,96					
Afvalwater 29	7,56	9,35	8,46	1,27	14,99	7,77	7,70	7,73	0,05	0,61					
Afvalwater 30	17,52	23,77	20,64	4,42	21,39	22,84	22,85	22,85	0,01	0,03					
Afvalwater 31	725,61	779,70	752,65	38,25	5,08	884,40	864,00	874,20	14,42	1,65					

In eerste instantie werden de relatieve verschillen tussen de drie meettechnieken geëvalueerd. De onderlinge verschillen tussen telkens twee meetmethoden worden samengevat in Tabel 17. Op enkele uitzonderingen na is de som van Kj-N+TON voor elk staal hoger dan het totaal stikstofgehalte dat via de beide andere methoden bekomen werd. Onderlinge vergelijking van de resultaten via persulfaatdestructie met deze na UV destructie geeft in 17 van de 26 gevallen de hoogste waarde voor de persulfaatdestructie. Een eenduidig verschil tussen beide methoden is er niet.

Tabel 17: Relatieve verschillen tussen de verschillende meettechnieken

	Vershil Kj-N+TON en OD-CFA	Vershil Kj-N+TON en UV-CFA	Vershil OD-CFA en UV-CFA
	%	%	%
Afvalwater 1	19,3	4,1	-18,9
Afvalwater 2	7,5	12,7	5,6
Afvalwater 3	10,4	18,0	8,5
Afvalwater 4	10,8	25,0	16,0
Afvalwater 5	9,5	11,6	2,4
Afvalwater 6	10,2	16,5	7,0
Afvalwater 7	10,4	13,4	3,3
Afvalwater 8	16,9	9,9	-8,4
Afvalwater 9	9,9	1,4	-9,4
Afvalwater 10	27,8	25,6	-3,1
Afvalwater 11	15,9	7,3	-10,3
Afvalwater 12	52,9	68,5	33,1
Afvalwater 13	24,3	33,5	12,2
Afvalwater 14	35,1	70,6	54,7
Afvalwater 15	6,6	20,7	15,0
Afvalwater 16	10,2	4,3	-6,6
Afvalwater 17	8,8	7,0	-1,9
Afvalwater 18	12,5	37,9	29,1
Afvalwater 19	13,7	10,8	-3,4
Afvalwater 20	19,7	21,5	2,2
Afvalwater 21	34,1	47,8	20,8
Afvalwater 22	41,9	34,8	-12,2
Afvalwater 23	27,7	64,7	51,2
Afvalwater 24	12,0	13,7	1,9
Afvalwater 25	13,7	16,7	3,4
Afvalwater 26	-23,1	23,8	38,1
Afvalwater 27	-8,8		
Afvalwater 28	4,2		
Afvalwater 29	8,5		
Afvalwater 30	-10,7		
Afvalwater 31	-16,1		

In een later stadium werd het totaal stikstofgehalte in de afvalwaters 17 tot en met 31 ook met CC-CLD gemeten. Deze metingen werden uitgevoerd door een leverancier van deze meettoestellen. In Tabel 18 worden de meetwaarden vergeleken met deze van de doorstroomanalyse na UV destructie die in dezelfde periode bij VITO plaatsvonden.

Tabel 18 : Vergelijking van de resultaten van de CC-CLD metingen met deze van de UV-CFA

	UV-CFA	CC-CLD 1	CC-CLD 2	CC-CLD 3	CC-CLD 4	CC-CLD gemiddeld	CC-CLD stdev	CC-CLD RSD	Vershil UV- CFA-en CC- CLD
	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	mg N/l	%	%
Afvalwater 17	24	18,25	18,11	19,81	19,03	18,80	0,79	4,18	21,67
Afvalwater 18	11	13,08	12,56	13,75	13,75	13,29	0,58	4,35	-20,77
Afvalwater 19	81	101,6	98,09	97,4	90,69	96,95	4,56	4,70	-19,69
Afvalwater 20	4,3	3,572	3,43	3,575	3,533	3,53	0,07	1,92	17,97
Afvalwater 21	2,88	2,626	2,56	2,64	2,673	2,62	0,05	1,81	8,86
Afvalwater 22	2,83	1,965	1,982	1,946	1,961	1,96	0,01	0,75	30,62
Afvalwater 23	1,7	2,318	2,314	3,742	3,395	2,94	0,74	25,04	-73,07
Afvalwater 24	21	17,58	17,81	19,07	19,08	18,39	0,80	4,36	12,45
Afvalwater 25	5,69	4,91	4,65	4,902	4,726	4,80	0,13	2,70	15,69
Afvalwater 26	119	122,7	116	113,7	108,5	115,23	5,89	5,11	3,17
Afvalwater 27	38	40,01	35,85	38,53	34,29	37,17	2,58	6,94	2,18
Afvalwater 28	67,8	75,34	71,55	83,48	74,46	76,21	5,11	6,71	-12,40
Afvalwater 29	13,9	10,28	10,5	10,35	10,27	10,35	0,11	1,03	25,54
Afvalwater 30	27	28,4	27,84	29,06	26,24	27,89	1,20	4,32	-3,28
Afvalwater 31	766	873,8	852,2			863,00	15,27	1,77	-12,66

Uit de resultaten kunnen de volgende besluiten getrokken worden:

- De herhaalbaarheid van de CC-CLD methode is goed met een relatieve standaarddeviatie die in 14 van de 15 metingen ruim beneden de 10% ligt. Enkel voor afvalwater 23 wordt een RSD van 25% bekomen.
- Voor 9 monsters werden via CC-CLD hogere waarden bekomen dan met UV-CFA.
- De grootste verschillen tussen beide methoden werden waargenomen voor staal 23 (-75%). Dit staal vertoonde ook de grootste verschillen bij vergelijking van de andere meetmethoden.

Uit de volledige gegevensset werd voor de diverse technieken de precisie van de methode berekend voor Totaal N in afvalwater in een gebied van 0 tot 10 mg N/l en in een gebied van 10 tot 100 mg N/l. Deze resultaten worden samengevat in onderstaande tabel. Voor de OD-CFA-, UV-CFA- en Kj-N+TON methode gebeurde dit eveneens voor nicotinezuur en glycine die bij elke meetreeks als controlestandaarden werden meegenomen.

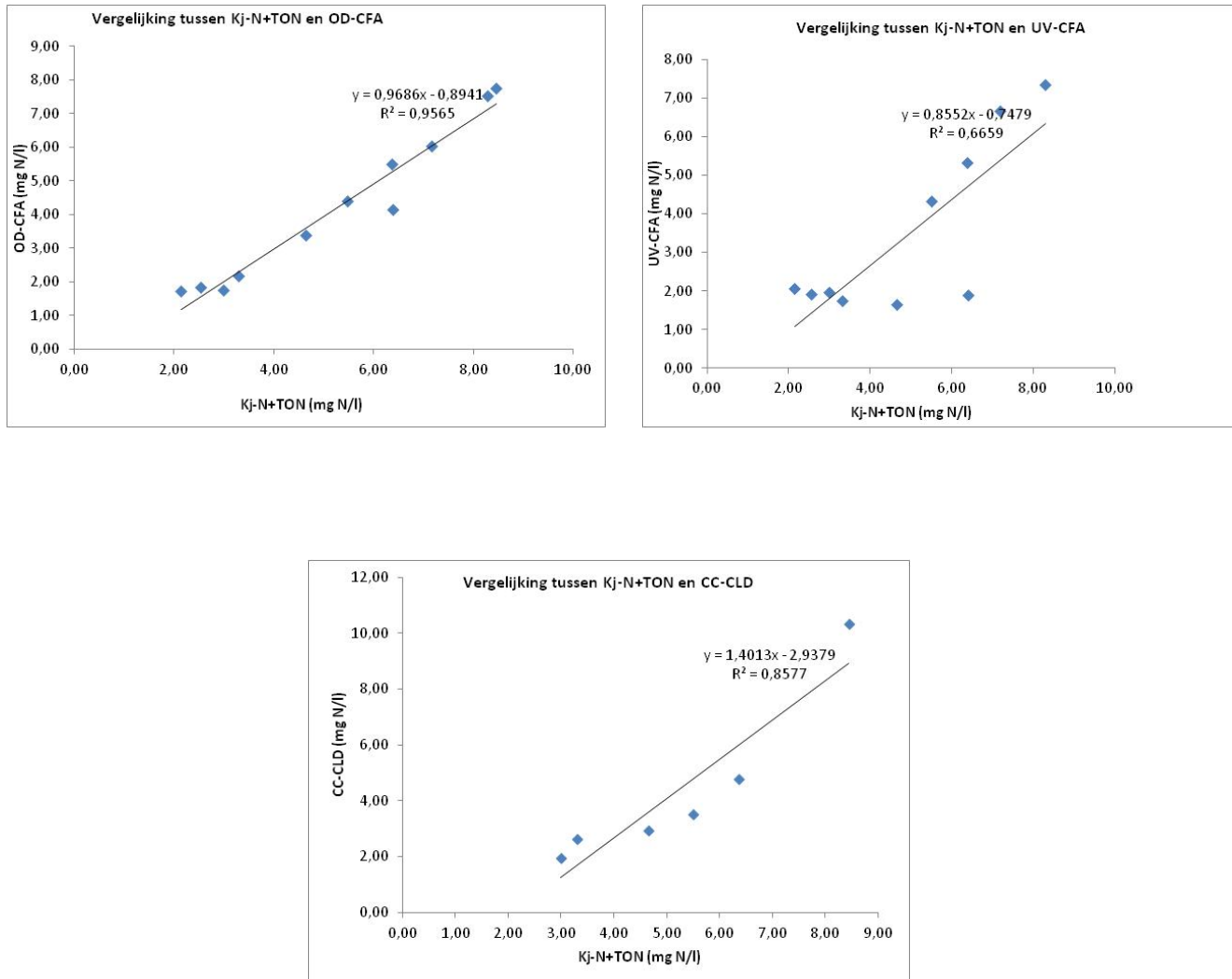
Tabel 19: Overzicht van de precisie van de verschillende meetmethodes

precisie	2s-grenzen (rsd)			
	AW (0 -10)	AW (10-100)	nicotinezuur	glycine
OD-CFA	8%	7%	3%	6%
UV-CFA	14%	18%	12%	12%
Kj-N +TON	25%	14%	14%	16%
CC-CLD	5%	7%		

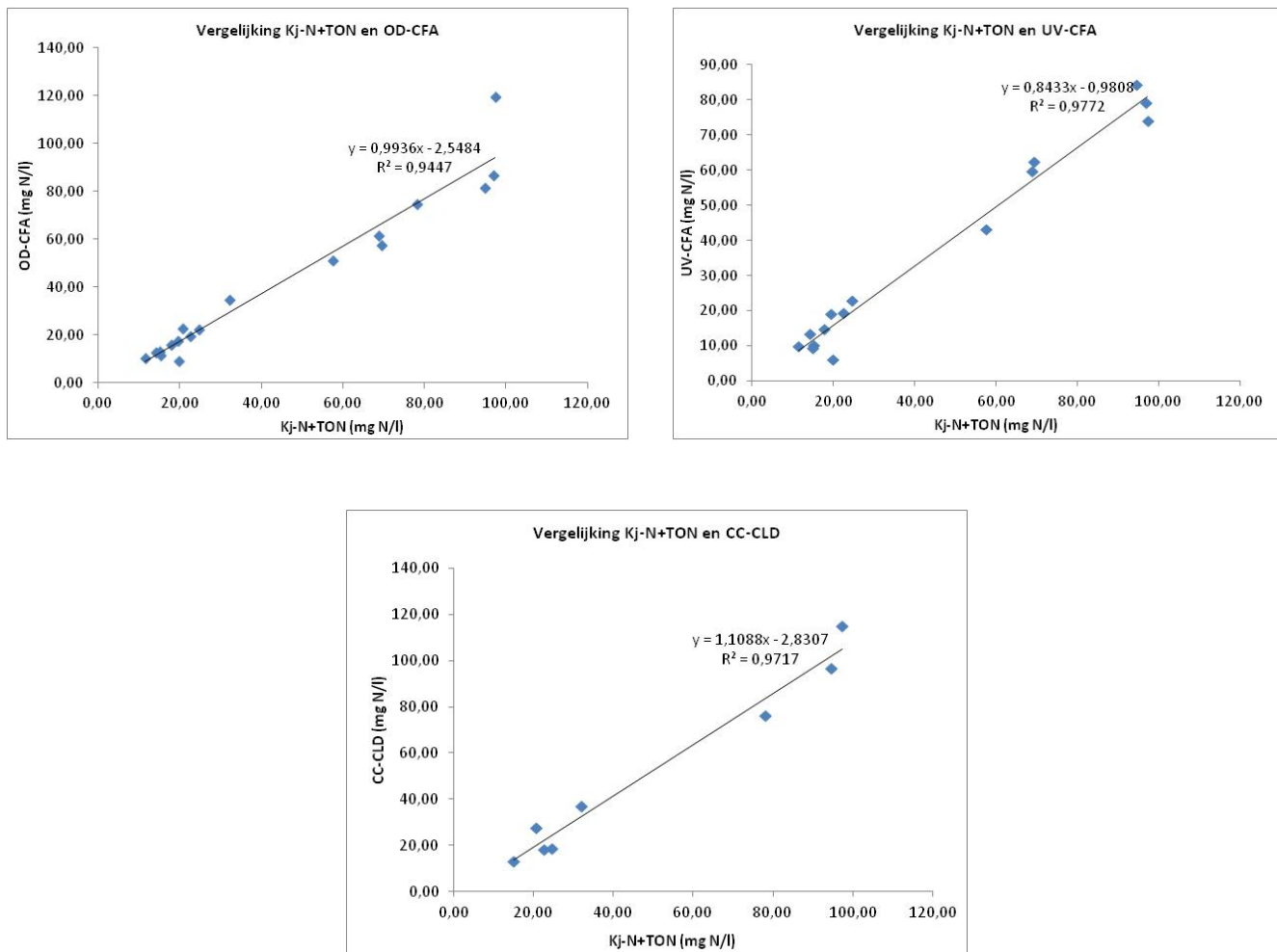
Bij de verdere evaluatie van de resultaten werden de meetreeksen opgesplitst in een range van 0 tot 10 mg N/l en een range 10 tot 100 mg N/l.

In Figuur 5 en Figuur 6 werd voor de lage, respectievelijk hoge concentratierange een vergelijking gemaakt tussen de meetresultaten die met de verschillende technieken, inclusief deze via CLD, bekomen werden.

Figuur 5: Grafische voorstelling van de meetresultaten bekomen met de verschillende analyse-technieken voor de lage meetrange (0 tot 10 mg N/l)



Figuur 6: Grafische voorstelling van de meetresultaten bekomen met de verschillende analysetechnieken voor de hoge meetrange (10 tot 100 mg N/l)



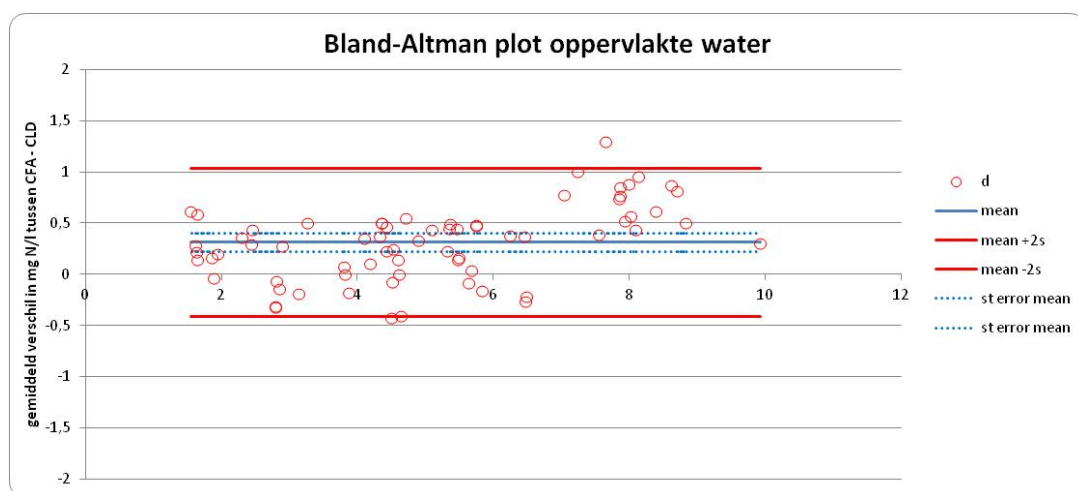
Gezien de heterogeniteit aan matrices van afvalwaters en de verschillende mogelijke interferenties is het moeilijk om een globale uitspraak te doen over de onderlinge vergelijking van de verschillende meettechnieken op basis van deze figuren. Bijvoorbeeld, de twee meest afwijkende meetpunten in figuur 4 (Kj-N+TON tov UV-CFA) komen overeen met de afvalwaters AW 14, respectievelijk AW 23. Het eerste staal, AW 14, bestaat uit twee lagen en vertoonde een grote spreiding op het NPOC gehalte. Na de peroxydisulfaat-destructie bleef nog een restfractie niet gedestruerd materiaal over hetgeen kan leiden tot een onderschatting van het stikstofgehalte. AW 23 heeft op zijn beurt een relatief zware organische belasting (NPOC = 490) met vooral een zeer hoge C/N (C/N=145 tegenover 0 tot 72 in alle andere gevallen).

Teneinde een uitspraak te doen over de overeenstemming van de verschillende methoden op de afvalwatermonsters werd gebruik gemaakt van Bland-Altman techniek. Binnen deze techniek worden de verschillen die met beide analysemethoden bekomen worden geëvalueerd. Hiervoor worden in de eerste plaats het gemiddeld verschil ($\bar{d}$) en de standaard afwijking (s_d) op het verschil berekend. Wanneer verondersteld wordt dat deze verschillen normaal verdeeld zijn kunnen 95% betrouwbaarheids-limieten van overeenkomst tussen beide methodes worden

berekend als $\bar{d} - 1.96 s_d$ en $\bar{d} + 1.96 s_d$. Deze methode wordt beschreven in The Lancet van 1986 xxx.

Ter illustratie wordt in Figuur 7 een voorbeeld getoond van een typische Bland Altman plot. De individuele verschillen tussen de datakoppels – in voorliggend geval afkomstig van UV-CFA en CC-CLD metingen - worden gesymboliseerd door de rode bolletjes. De volle blauwe lijn op 0,31 mg N/l geeft het gemiddelde verschil tussen de resultaten van de beide meettechnieken weer. De standaarddeviatie op het gemiddelde bedraagt 0,09 mg N/l en wordt geïllustreerd door de twee blauwe stippellijnen. Tot slot geven de volle rode lijnen het 95% betrouwbaarheidsinterval van overeenkomst tussen beide methoden weer. Dit betekent dat 95% van de afwijkingen tussen deze beide rode lijnen gelegen zijn.

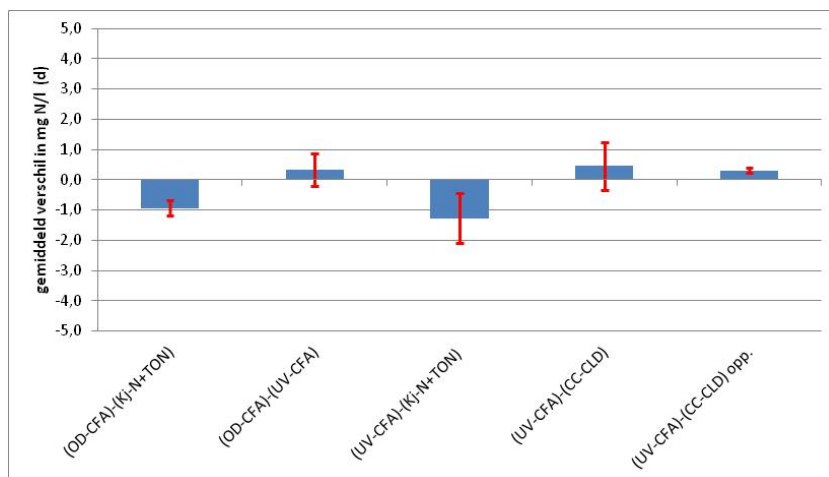
Figuur 7: Bland Altman plot voor oppervlaktewaters gemeten met CFA, respectievelijk CLD



Deze verwerking werd uitgevoerd op deze afvalwatermonsters waarvan een duplo analyse ter beschikking was (AW 1-6 en AW 17-31). In Figuur 8 wordt voor de lage concentratierange van 0 tot 10 mg N/l het gemiddeld verschil tussen de meetresultaten, die uit twee verschillende technieken bekomen werden, in kaart gebracht. De vergelijkingen (OD-CFA)-(Kj-N+TON) en (OD-CFA)-(UV-CFA) zijn gebaseerd op telkens 8 sets van duplometingen. Voor (UV-CFA)-(Kj-N+TON) waren 7 sets duplometingen beschikbaar. (UV-CFA)-(CC-CLD) is gebaseerd om 5 meetsets in enkelvoud. De resultaten die onder de noemer (UV-CFA)-(CC-CLD) (opp) zijn opgenomen werden aangeleverd door de VMM en omvatten een dataset van 69 enkelvoudige analyses (zie ook Figuur 7).

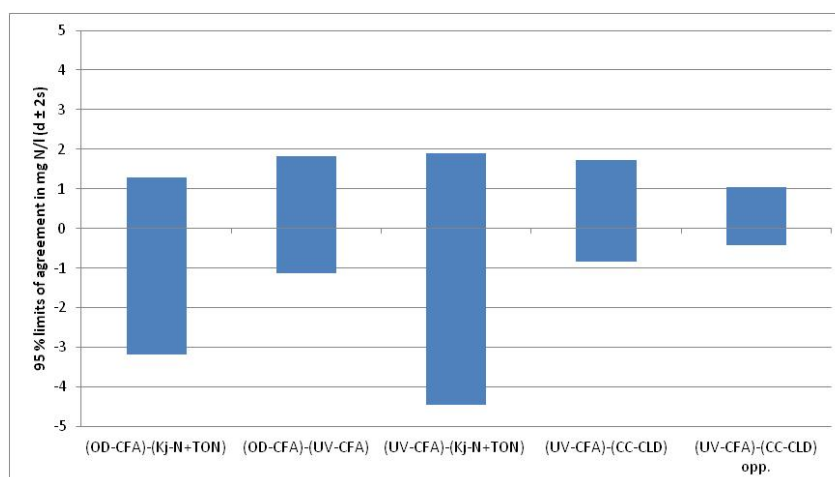
De figuur toont aan dat het gemiddeld verschil tussen 2 methoden varieert van -1,28 tot 0,45 mg N/l. De grootste verschillen zijn waarneembaar tussen Kj-N+TON en UV-CFA, gevolgd door Kj-N+TON en OD-CFA. In beide gevallen zijn de meetwaarden van Kj-N+TON de grootste. De verschillen tussen (OD-CFA) – (UV-CFA) en (UV-CFA) – (CC-CLD) zijn van vergelijkbare grootte maar kleiner dan voor beide andere koppels. Deze verschillen vallen bovendien ruim binnen de meetonzekerheid van de methode. Een mogelijke verklaring voor de grotere verschillen tussen Kj-N+TON en OD-CFA, respectievelijk UV-CFA is mogelijks te wijten aan het feit dat het eerste resultaat een som is van twee onafhankelijke analyses met elk een eigen meetfout en meetonzekerheid. Bij vergelijkingen van de beide methoden is de afwijking ook steeds groter dan de bijhorende meetonzekerheid.

Figuur 8: Gemiddeld verschil in totaal stikstofgehalte tussen de meetmethoden (lage range)



De 95% limit of agreement of 95% betrouwbaarheidslimiet van overeenkomst op de verschillen werd berekend en grafisch weergegeven in Figuur 9. Deze parameter geeft aan binnen welke grenzen 95% van de verschillen tussen de meetwaarden, bekomen met de beide methoden, gelegen zijn.

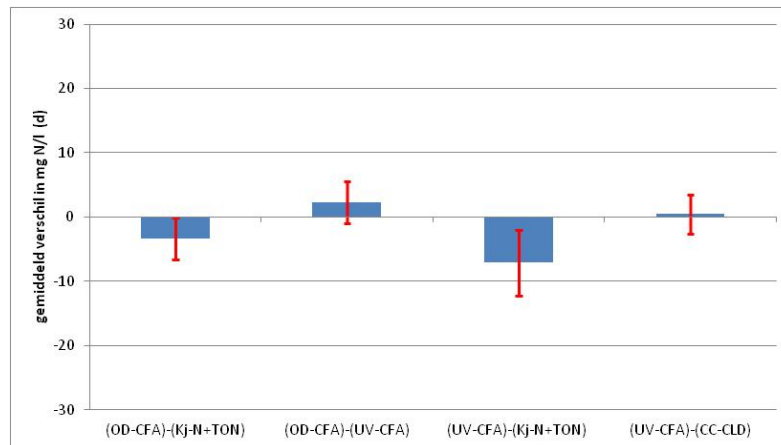
Figuur 9: 95% limits of agreement op de meetverschillen in de lage concentratierange



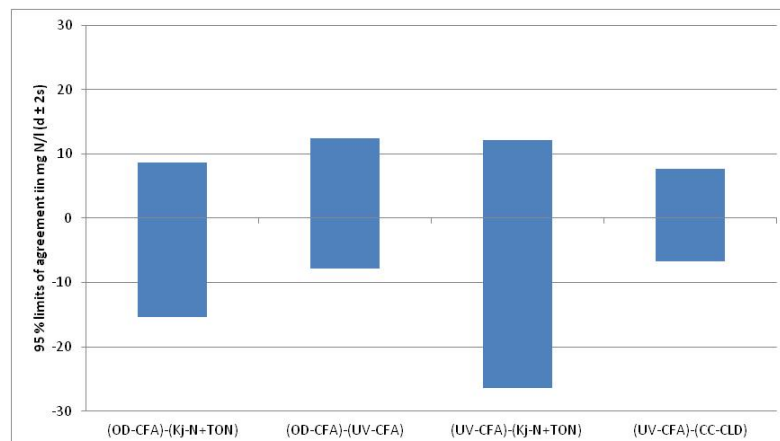
Uit Figuur 9 kan afgeleid worden dat bv bij vergelijking van de resultaten via OD-CFA met deze van Kj-N+TON het verschil tussen beide meetwaarden zich voor 95% van de gevallen situeert tussen 1,29 en -3,17 mg N/l. Concreet betekent dit dat tegenover een reële meetwaarde van 5 mg N/l met de OD-CFA methode de meetwaarde voor Kj-N+TON gelegen is tussen 3,71 en 8,17 mg N/l. Wanneer dezelfde redenering wordt doorgetrokken voor Kj-N+TON en UV-CFA wordt bij een Kj-N+TON gehalte van 5 mg N/l in 95% van de gevallen een UV-CFA waarde genoteerd begrepen tussen 0,54 en 6,91 mg N/l.

Dezelfde methodiek werd toegepast voor de concentratierange van 10 – 100 mg N/l. De resultaten worden gevisualiseerd in Figuur 10 en Figuur 11. De beschikbare datasets voor de hoge concentratie-range bestaan uit 11 duplicaatmetingen voor (OD-CFA)-(Kj-N+TON), 8 duplicaatmetingen voor (OD-CFA)-(UV-CFA) en (UV-CFA)-(Kj-N+TON) en 7 enkelvoudige metingen voor (UV-CFA)-(CC-CLD).

Figuur 10: Gemiddeld verschil in totaal stikstofgehalte tussen de meetmethoden (hoge range)



Figuur 11: 95% limits of agreement op de meetverschillen in de hoge concentratierange



Het gemiddeld verschil in tussen 2 methoden is in de concentratierange van 10 tot 100 mg N/l gelegen tussen -7,12 en 2,29 mg N/l. Figuur 10 toont tevens aan dat, net zoals voor de lage concentratierange, het totaal stikstofgehalte gemeten als de som van Kjeldahl N+TON systematisch hoger is dan via de OD-CFA of UV-CFA methode. Verder zijn de gemiddelde verschillen tussen (OD-CFA)-(UV-CFA) en (UV-CFA)-(CC-CLD) positief hetgeen betekent dat de eerste methode de hoogste waarde geeft. De gemiddelde afwijkingen tussen deze beide koppels zijn klein en liggen duidelijk binnen de meetonzekerheid.

Figuur 11, waarin de 95% betrouwbaarheidslimieten van overeenkomst op de verschillen worden weergegeven, illustreert dat bv voor (OD-CFA)-(Kj-N+TON) het verschil tussen beide meetwaarden zich in 95% van de gevallen situeert tussen 8,67 en -15,37 mg N/l. Tegenover een reële

concentratie van 30 mg N/l met de OD-CFA methode zijn dus 95% van de Kj-N+TON meetwaarden gelegen tussen 21,33 en 45,37 mg N/l. Met een meetwaarde van 30 mg N/l met UV-CFA komt volgens deze berekeningen in 95% van de gevallen een Kj-N+TON waarde overeen die gelegen is tussen 17,84 en 56,39 mg N/l.

Bovenstaande vaststellingen laten niet ontegensprekelijk toe om een universele uitspraak te doen over de gelijkwaardigheid de verschillende meettechnieken – Kj-N+TON, OD-CFA, UV-CFA en CC-CLD – door de heterogeniteit van de afvalwatermatrix.

Wel kunnen volgende aandachtspunten worden geformuleerd om overeenstemming tussen de methoden te verbeteren :

1. Aanwezigheid van deeltjes : ontegensprekelijk speelt de aanwezigheid van vaste stoffen een belangrijke rol in de verschillen die worden vastgesteld. Het gebruik van een homogenisator (bv. ultraturrax) is belangrijk om in deze gevallen een representatieve testportie te bekomen bij on-line digestiemethoden.
2. Het C-gehalte : zowel bij de destructie als bij de verbranding kan het C-gehalte voor een onvolledige recovery van het totaal-N gehalte zorgen (OD-CFA : TOC < 40 mg C/l; UV-CFA : TOC < 100 mg C/l). Dit kan worden ondervangen door voorafgaandelijk het TOC gehalte te bepalen, verschillende verdunningen in te zetten of standaard additie uit te voeren.
3. De N-verbinding : In de geanalyseerde afvalwaters is stikstof gemiddeld voor 75 % aanwezig als “ammonium en organische stikstof” en slechts voor 25 % als “nitraat en nitriet”. Bij oxidatieve digestie dient dus de grootste fractie aan aanwezig stikstof te worden geoxideerd en verhoogt de kans op onvolledige omzetting. In het geval van chemiluminescentie detectie wordt de kans op interferentie als gevolg van de DeNOx reactie (recombinatie effect van NH_3 en NO) groter, ook resulterend in een mogelijke onderschatting van de werkelijke waarde. Daarentegen kunnen bij relatief hogere waarden van nitraat versus ammonium, verliezen optreden tijdens de Kjeldahl destructie door vorming van lachgas (combinatie effect van NH_3 en NO_3 tot N_2O).
4. Reproduceerbaarheid : Kj-N+TON methode is beperkt automatiseerbaar en vertoont de grootste spreiding binnen de methode zelf (voornamelijk in het concentratiegebied < 10 mg N/l. De overige methoden OD-CFA, UV-CFA of CC-CLD zijn wel automatiseerbaar en eveneens minder belastend wat betreft reagentia verbruik.

Dit onderzoek heeft aangetoond dat bijkomende afspraken met de erkende laboratoria noodzakelijk zijn om de verschillende gangbare methodes in betere overeenstemming te brengen voor hoog organisch beladen en analytisch problematische matrices. Er wordt voorgesteld deze studie verder aan te vullen met een interlaboratorium vergelijking waarin erkende laboratoria op basis van hun eigen expertise input kunnen geven om tot concrete en realistische randvoorwaarden en/of aanpassingen voor de verschillende methoden te komen.

Met betrekking tot de OD-CFA methode kan bijkomend worden vermeld dat het gebruik van een verwarmde destructieblok om verdere automatisering van de methode mogelijk te maken, mee dient worden opgenomen in de evaluatie als referentiemeetmethode (zie ook rapport^{xxxi}).

HOOFDSTUK 5. BESLUIT

Voorliggende studie had tot doel de verschillende methoden die in omloop zijn voor de bepaling van totaal stikstof in afvalwater onderling te vergelijken en de knelpunten te visualiseren. Hierbij werd de focus gelegd op Kjeldahl N + TON (Kj-N+TON), meting van totaal N met doorstroomanalyse na peroxydisulfaatdestructie (OD-CFA) enerzijds en on line UV destructie (UV-CFA) anderzijds. Deze technieken werden in eerste instantie toegepast en vergeleken op een aantal standaarden en vervolgens werden de methodes onderling vergeleken op een 30-tal reële afvalwatermonsters. De gegevens werden verder aangevuld met oxidatieve verbranding met chemiluminescentie detectie (CC-CLD) data die door een leverancier werden aangeleverd en een extra dataset (UV-CFA)-(CC-CLD) metingen in oppervlaktewater vanwege de VMM.

Voor wat de methoden afzonderlijk betreft kan besloten worden dat:

- Juistheid : De terugvinding van de standaarden die met de diverse meetmethoden gemeten werden zijn vergelijkbaar met de waarden teruggevonden in de literatuur. De terugvinding van de nicotinezuurstandaard die het rendement van de destructie bepaalt bedraagt in elk van de vier methoden meer dan 90%.
- Reproduceerbaarheid : De Kj-N+TON methode is beperkt automatiseerbaar en vertoont de grootste spreiding binnen de methode zelf (voornamelijk in het concentratiegebied < 10 mg N/l). De overige methoden OD-CFA, UV-CFA of CC-CLD zijn wel automatiseerbaar en eveneens minder belastend wat betreft reagentia verbruik.

Voor wat de methoden onderling betreft op reële afvalwaters kan besloten worden dat:

- De gemiddelde verschillen tussen twee methoden op de geanalyseerde afvalwaters situeren zich tussen -1,2 en + 0,45 mg N/l (in de concentratierange van 0 tot 10 mg N/l) en tussen -7,1 en + 2,3 mg N/l (in de range van 10 tot 100 mg N/l) en zijn in sommige gevallen groter dan de prestatie-eis van 10 %.
- De 95% limieten van overeenkomst tussen twee methoden onderling situeren zich tussen -4,3 en + 1,9 mg N/l (in concentratierange van 0 tot 10 mg N/l) en tussen - 26 en + 12 mg N/l (in de range van 10 tot 100 mg N/l) en zijn in de meeste gevallen groter dan de wettelijke prestatie-eis van 20 %.

De voornaamste resultaten zijn gebundeld in Tabel 20 en Tabel 21.

Tabel 20: Relatieve standaarddeviaties voor de verschillende meetmethoden

precisie	2s-grenzen (rsd)			
	AW (0 -10)	AW (10-100)	nicotinezuur	glycine
OD-CFA	8%	7%	3%	6%
UV-CFA	14%	18%	12%	12%
Kj-N +TON	25%	14%	14%	16%
CC-CLD	5%	7%		

Tabel 21: Vergelijking van de performantie van de verschillende methoden

		range	s _R	CV _R	s _R	CV _R	gemiddeld verschil	± 95% confidence interval on bias	limits of agreement d + 2s	limits of agreement d - 2s
Methode 1	Methode 2	mg N/l	Methode 1		Methode 2		mg N/l		mg N/l	mg N/l
OD-CFA	Kj-N +TON	0-10	0.17	4%	0.72	12%	-0.94	0.25	1.3	-3.2
OD-CFA	Kj-N +TON	10-100	1.22	3%	2.64	8%	-3.35	3.20	8.7	-15.4
OD-CFA	UV-CFA	0-10	0.19	4%	0.34	7%	0.34	0.53	1.8	-1.1
OD-CFA	UV-CFA	10-100	1.19	4%	3.56	9%	2.29	3.22	12.3	-7.8
UV-CFA	Kj-N +TON	0-10	0.60	12%	0.31	7%	-1.28	0.82	1.9	-4.5
UV-CFA	Kj-N +TON	10-100	2.30	6%	3.56	9%	-7.12	5.15	12.2	-26.4
UV-CFA	CC-CLD	0-10					0.45	0.80	1.7	-0.8
UV-CFA	CC-CLD	10-100					0.47	3.03	7.7	-6.8

Bovenstaande vaststellingen laten niet ontegensprekelijk toe om een universele uitspraak te doen over de gelijkwaardigheid de verschillende meettechnieken – Kj-N+TON, OD-CFA, UV-CFA en CC-CLD – door de heterogeniteit van de afvalwatermatrix.

Wel kunnen volgende aandachtspunten worden geformuleerd om overeenstemming tussen de methoden te verbeteren :

1. Aanwezigheid van deeltjes: ontegensprekelijk speelt de aanwezigheid van vaste stoffen een belangrijke rol in de verschillen die worden vastgesteld. Het gebruik van een homogenisator (bv. ultraturrax) is belangrijk om in deze gevallen een representatieve testportie te bekomen bij on-line digestiemethoden.
2. Het C-gehalte: zowel bij de destructie als bij de verbranding kan het C-gehalte voor een onvolledige recovery van het totaal-N gehalte zorgen. Dit kan worden ondervangen door voorafgaandelijk het TOC gehalte te bepalen, verschillende verdunningen in te zetten of standaard additie uit te voeren.
3. De N-verbinding : In de geanalyseerde afvalwaters is stikstof gemiddeld voor 75 % aanwezig als “ammonium en organische stikstof” en slechts voor 25 % als “nitraat en nitriet”. Bij oxidatieve digestie dient dus de grootste fractie aan aanwezig stikstof te worden geoxideerd en verhoogt de kans op onvolledige omzetting. In het geval van chemiluminescentie detectie wordt de kans op interferentie als gevolg van de DeNOx reactie (recombinatie effect van NH₃ en NO) groter, ook resulterend in een mogelijke onderschatting van de werkelijke waarde. Daarentegen kunnen bij relatief hogere waarden van nitraat versus ammonium, verliezen optreden tijdens de Kjeldahl destructie door vorming van lachgas (combinatie effect van NH₃ en NO₃ tot N₂O).

Dit onderzoek heeft aangetoond dat bijkomende afspraken met de erkende laboratoria noodzakelijk zijn om de verschillende gangbare methodes in betere overeenstemming te brengen voor hoog organisch beladen en analytisch problematische matrices. Er wordt voorgesteld deze studie verder aan te vullen met een interlaboratorium vergelijking waarin erkende laboratoria op basis van hun eigen expertise input kunnen geven om tot concrete en realistische randvoorwaarden en/of aanpassingen voor de verschillende methoden te komen. Met betrekking tot de OD-CFA methode kan bijkomend worden vermeld dat het gebruik van een verwarmde destructieblok om verdere automatisering van de methode mogelijk te maken, mee dient te worden opgenomen in de evaluatie als referentiemeetmethode.

LITERATUURLIJST

i ISO 5663:1984 Water quality – Determination of Kjeldahl nitrogen – Method after mineralization with selenium.

ii ISO 5664:1984 Water quality - Determination of ammonium - Distillation and titration method.

iii ISO 6777:1984 Water quality – Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method.

iv ISO 7150-1:1984 Water quality – Determination of ammonium – Part 1: Manual spectrometric method.

v ISO 7890-3:1988 Water quality – Determination of nitrate – Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid.

vi ISO 10304-1:2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate.

vii ISO 11732:2005 Water quality – Determination of ammonium nitrogen – Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection.

viii ISO 11905-1:1997 Water quality – Determination of nitrogen – Part 1: Method using oxidative digestion with peroxydisulfate.

ix ISO/TR 11905-2:1997 Water quality – Determination of nitrogen – Part 2: Determination of bound nitrogen, after combustion and oxidation to nitrogen dioxide, using chemiluminescence detection.

x ISO 14911:1998 Water quality – Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography – Method for water and waste water.

xi NBN EN 12260:2003 Water quality – Determination of nitrogen – determination of bound nitrogen (TNb), following oxidation to nitrogen oxides.

xii NEN 6604:2007 Water - Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie.

xiii NEN 6645:2005 Water - Monstervoorbehandeling voor de fotometrische bepaling van de som van de gehalten aan ammoniumstikstof en aan organisch gebonden stikstof en van het totale gehalte aan fosforverbindingen met een doorstroomanalysesysteem - Ontsluiting met zwavelzuur en kaliumsulfaat.

XiV Rogora M., Minellaa M., Orru A. and Tartari G.A, *A comparison between high-temperature catalytic oxidation and persulphate oxidation for the determination of total nitrogen in freshwater*, Inter. J. Environ. Anal. Chem. (2006), vol 86, No 14, 1065-1078.

XV Frankovich T.A. and Jones R.D., *A rapid, precise and sensitive method for the determination of total nitrogen in natural waters*, Marine Chemistry 60, pp 227-234 (1998)

XVi NEN 6646:1990 Water – Fotometrische bepaling van het gehalte aan ammoniumstikstof en van de som van de gehalten aan organisch gebonden stikstof volgens Kjeldahl met behulp van een doorstroomanalysesysteem.

XVii Dienst Binnenwateren/RIZA, *Methodenevaluerend vergelijkend onderzoek Kjeldahl-stikstof en totaal fosfor in industrieel afvalwater*, DBW/RIZA werkdocument nr. 89.084X, 1989, Lelystad.

XViii Stichting Toegepast Onderzoek waterbeheer STOWA, *On-line bepaling voor het totaal-stikstofgehalte*, 1998-03, ISBN 90.5773.015.4

XiX Vanhoof C., Groep AN, Corthouts V. en Tirez K., *Best Beschikbare technieken voor de bepaling van anionen en kationen in water in het kader van de erkenningen, Finaal rapport*, Studie uitgevoerd iov LNE, Afdeling water, 2008/MIM/R/006, januari 2008

XX Smart M.M, Reid F.A. and Jones J.R., *A comparison of a persulfate digestion and the Kjeldahl procedure for determination of total nitrogen in freshwater samples*, water research, Vol 15, pp. 919-921, 1981

XXi Kroon H., *Determination of nitrogen in water: comparison of a continuous-flow method with on-line UV digestion with the original Kjeldahl method*, Analytica Chimica Acta, 276, pp 287-293, 1993

XXii Braun M., Hoffmann K., Müller M., Rinne D and Seckert-Knopp W, *Beitrag zur Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoff und Ermittlung des organisch gebundenen Stickstoffs in der wasseranalytik*, Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 24, pp 135-147, 1991

XXiii Rinne D. and Seckert-Knopp W., *Ein Vergleich des gesamten gebundenen Stickstoffs mit der Summe des anorganischen Stickstoffs in der derzeitigen Gesetzpraxis zur Überwachung auf Stickstoffverbindungen*, Vom Wasser, 89, 215-225 (1997)

XXiv Dafner E., De Galan S and Goeyens L., *Microwave digestion of organic substances, a useful tool for dissolved organic nitrogen measurements*, Wat. Res. Vol. 33, No 22, pp.548-554 (1999)

XXv Maher W., Krokowa F., Wruck D., Louie H., Nguyen T. and Huang W.Y., *Determination of total phosphorus and nitrogen in turbid waters by oxidation with alkaline potassium peroxodisulfate and low pressure microwave digestion, autoclave heating or the use of closed vessels in a hot water bath: comparison with kjeldahl digestion*, Analytica Chimica Acta 463, pp 283-293, 2002

XXvi Ammann A.A, Rüttimann T.B. and B"rgi F., *Simultaneous determination of TOC and TN_b in surface and wastewater by optimized high temperature catalytic combustion*, Wat. Res. Vol. 34, No. 14, pp 3573-3579, 2000

XXVII Domini C., Vidal L., Cravotto G. and canals A., *A simultaneous, direct microwave/ultrasound-assisted digestion procedure for the determination of total Kjeldahl nitrogen*, Ultrasonics Sonochemistry 16, pp. 564-569, 2009

XXVIII Furtmann K. and Lokotsch R., *Automatic determination of total nitrogen*, Practice Report Ganimed N equivalence of methods, Hach Lange, 2009

XXIX Furtmann K. and Lokotsch R., *Automatic determination of total nitrogen*, Practice Report Ganimed N equivalence of methods, Hach Lange, 2009

XXX Bland JM, Altman DG., *Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement*, Lancet, pp. 307-310, 1986
<http://www-users.york.ac.uk/~mb55/meas/ba.htm>

XXXI Furtmann K. and Lokotsch R., *Automatic determination of total nitrogen*, Practice Report Ganimed N equivalence of methods, Hach Lange, 2009