

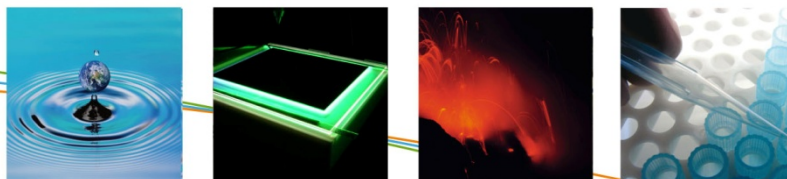
Eindrapport

# Interlaboratorium ringtest voor de bepaling van totaal N in afvalwater

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

Studie uitgevoerd in opdracht van LNE afdeling Water:  
2013/SCT/R/26

December 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 375-1117354-90 ING  
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

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

De Europese en Internationale normmethoden die ter beschikking zijn en ook opgenomen zijn in het Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC), voor de bepaling van totaal stikstof in afvalwater zijn:

- ISO 11905-1:1997 Water quality – Determination of nitrogen – Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate<sup>1</sup> (WAC/III/D/032), verder aangeduid als OD-CFA<sup>a</sup>.
- ISO 29441:2010 Water quality – Determination of total nitrogen after UV digestion – Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection<sup>2</sup>, verder aangeduid als UV-CFA<sup>b</sup>.
- 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<sup>3</sup>, verder aangeduid als CC-CLD<sup>c</sup>.
- EN 12260:2003 Water quality – Determination of nitrogen – Determination of bound nitrogen (TN<sub>b</sub>), following oxidation to nitrogen dioxide<sup>4</sup>, verder aangeduid als CC-CLD.
- Som van Kjeldahl-N en nitriet en nitraat (TON, totaal oxideerbare stikstof).

Onderzoek uitgevoerd in 2011 heeft aangetoond dat bijkomende afspraken met de erkende laboratoria noodzakelijk zijn om de verschillende gangbare methodes in betere overeenstemming te brengen en in het bijzonder voor hoog organisch beladen en analytisch problematische matrices. Bijgevolg werd in 2012 aanvullend een interlaboratorium ringtest met de erkende laboratoria uitgevoerd met als doel de vergelijkbaarheid van de verschillende methoden verder te evalueren en de randvoorwaarden binnen de verschillende analysemethoden beter te definiëren.

De bekomen resultaten van de interlaboratorium ringtest voor de bepaling van totaal N in afvalwater bevestigen dat:

- het totaal N gehalte in afvalwater met voldoende betrouwbaarheid (volgens eis beschreven in bijlage 4.2.5.2 van VLAREM II) kan bepaald worden.
- de verschillende beschikbare Europese en Internationale normmethoden, opgenomen in WAC/III/D, kunnen worden toegepast mits aan de beschreven randvoorwaarden wordt voldaan.
- voor de verschillende methoden de volgende randvoorwaarden dienen gerespecteerd te worden:
  - bij aanwezigheid van deeltjes is mechanisch mixen een vereiste om alzo een representatieve testportie te bekomen.
  - bij toepassing van OD-CFA en CC-CLD dient het TOC of CZV gehalte voorafgaandelijk aan de analyse gemeten te worden om alzo interferentie bij de totaal N bepalen te kunnen elimineren (inzetten van verdunningen).

---

<sup>a</sup> OD-CFA: oxidative digestion-continuous flow analyser

<sup>b</sup> UV-CFA: UV-digestion-continuous flow analyser

<sup>c</sup> CC-CLD: catalytic combustion-chemiluminescence detector

*Tabel 1 Samenvatting interlaboratorium ringtestresultaten voor de bepaling van totaal N in afvalwater*

	<b>N</b>	<b>Gemidd. (alle data) mg N/l</b>	<b>% CV<sub>R</sub></b>	<b>N</b>	<b>Gemidd. (zonder uitschieters) mg N/l</b>	<b>% CV<sub>R</sub></b>
<b>Monster 2012/TOTN-01</b>	27	55.4	5.9			
<b>Monster 2012/TOTN-02</b>	27	20.2	9.7			
<b>Monster 2012/TOTN-03</b>	26	5.6	26	19	5.9	12
<b>Monster 2012/TOTN-04</b>	27	89.6	7.8	25	91.2	4.4
<b>Monster 2012/TOTN-05</b>	25	8.0	7.3			

De inzetbaarheid van de chemiluminiscentietechniek en de oxidatieve digestiemethode voor de bepaling van totaal N in afvalwater laten toe om “duurzamer technieken” (minder verbruik van de reagentia) in te zetten in vergelijking met de traditionele methode (Kjeldahl-N + TON). Bovendien resulteren deze methoden in een aanzienlijke vereenvoudiging van de procedure alsook in de mogelijkheid tot een verhoogde automatisatie bij het uitvoeren van routine analyses.

---

**INHOUD**

<b>Samenvatting</b>	<b>I</b>
<b>Inhoud</b>	<b>III</b>
<b>Lijst van tabellen</b>	<b>IV</b>
<b>Lijst van figuren</b>	<b>V</b>
<b>HOOFDSTUK 1. Inleiding</b>	<b>1</b>
<b>HOOFDSTUK 2. Interlaboratorium ringtest</b>	<b>5</b>
2.1. <i>Organisatie van de interlaboratorium ringtest</i>	5
2.2. <i>Resultaten van de interlaboratorium ringtest</i>	6
2.2.1. <i>Methodiek verwerking resultaten</i>	6
2.2.2. <i>Ringtestmonster 2012/TOTN-01</i>	7
2.2.3. <i>Ringtestmonster 2012/TOTN-02</i>	8
2.2.4. <i>Ringtestmonster 2012/TOTN-03</i>	9
2.2.5. <i>Monster 2012/TOTN-04</i>	11
2.2.6. <i>Monster 2012/TOTN-05</i>	13
2.3. <i>Besluit resultaten interlaboratorium ringtest</i>	14
<b>HOOFDSTUK 3. Evaluatie randvoorwaarden oxidatieve peroxidisulfaat digestie met destructieblok</b>	<b>16</b>
3.1. <i>Beschrijving methode</i>	16
3.2. <i>Evaluatie digestiemethode met destructieblok</i>	16
3.3. <i>Invloed van de interferenten op de totaal N bepaling</i>	19
3.4. <i>Besluit</i>	21
<b>HOOFDSTUK 4. Besluit</b>	<b>22</b>
<b>Annex: Interlaboratorium ringtestresultaten</b>	<b>24</b>
<b>Literatuurlijst</b>	<b>26</b>

## LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Samenvatting interlaboratorium ringtestresultaten voor de bepaling van totaal N in afvalwater _____	II
Tabel 2 Screeningsparameters _____	5
Tabel 3 Beschrijving van de geselecteerde afvalwaters _____	18
Tabel 4 Gemiddelde resultaten van totaal N (n=2) met de verschillende methoden; bij gebruik van destructieblok digestie bij 95°C gedurende 60 min en 120 min _____	18
Tabel 5 Samenvatting interlaboratorium ringtestresultaten voor de bepaling van totaal N in afvalwater _____	23
Tabel 6 Alle ringtestresultaten _____	24
Tabel 7 Ringtestresultaten met verwijdering van afwijkende waarden voor de monsters TOTN-03 en TOTN-04 _____	25

---

**LIJST VAN FIGUREN**

Figuur 1 Grafische weergave van de verschillende N species in de ringtestmonsters	6
Figuur 2 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-01	8
Figuur 3 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-02	9
Figuur 4 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-03	10
Figuur 5 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-03 met verwijdering van afwijkende resultaten	11
Figuur 6 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-04	12
Figuur 7 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-04 met verwijdering van afwijkende resultaten	13
Figuur 8 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-05	14
Figuur 9 Deconstructieblok met controller (A) en filtratie eenheid (B)	16
Figuur 10 Oxidatierendement voor totaal N van glycine en nicotinezuur (conc. $\pm 10$ mg/l) bij gebruik van destructieblok bij 120°C ifv de tijd	17
Figuur 11 Oxidatierendement voor totaal N van ammoniumchloride, glycine en nicotinezuur (conc. $\pm 10$ mg/l) bij gebruik van destructieblok bij 95°C ifv de tijd	17
Figuur 12 Gemiddelde resultaten van totaal N (n=2) met de verschillende methoden	19
Figuur 13 Invloed van het TOC gehalte op het oxidatierendement	20
Figuur 14 Invloed van het N gehalte in de testportie op het oxidatierendement	21





---

## HOOFDSTUK 1. INLEIDING

---

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.

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 stikstofgehalten.

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. Bij chemiluminiscentie als techniek worden de diverse species omgezet naar  $\text{NO}_x$ .

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

De beschikbare Europese en Internationale normmethoden die ter beschikking zijn en ook opgenomen zijn in het Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC) zijn<sup>5</sup>:

- ISO 11905-1:1997 Water quality – Determination of nitrogen – Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate (WAC/III/D/032)1, verder aangeduid als OD-CFA<sup>d</sup>.
- ISO 29441:2010 Water quality – Determination of total nitrogen after UV digestion – Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection<sup>2</sup>, verder aangeduid als UV-CFA<sup>e</sup>.
- 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<sup>3</sup>, verder aangeduid als CC-CLD<sup>f</sup>.
- EN 12260:2003 Water quality – Determination of nitrogen – Determination of bound nitrogen ( $\text{TN}_b$ ), following oxidation to nitrogen dioxide<sup>4</sup>, verder aangeduid als CC-CLD.
- Som van Kjeldahl-N en nitriet en nitraat (TON, totaal oxideerbare stikstof).

---

<sup>d</sup> OD-CFA: oxidative digestion-continuous flow analyser

<sup>e</sup> UV-CFA: UV-digestion-continuous flow analyser

<sup>f</sup> CC-CLD: catalytic combustion-chemiluminescence detector

In 2011 werd reeds binnen het VITO laboratorium een evaluatie uitgevoerd van de verschillende methoden voor de bepaling van totaal stikstof in afvalwater<sup>6</sup>. Deze 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 peroxidisulfaatdestructie (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 werd vastgesteld 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 werd vastgesteld 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 werden geformuleerd 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 NH<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> en NO<sub>3</sub> tot N<sub>2</sub>O).

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. Bijgevolg werd in 2012 aanvullend een interlaboratorium vergelijking uitgevoerd. De bedoeling is om de verschillende methoden verder te evalueren aan de hand van een interlaboratoriumvergelijking met de erkende laboratoria en dit teneinde de randvoorwaarden beter te definiëren.



## HOOFDSTUK 2. INTERLABORATORIUM RINGTEST

### 2.1. ORGANISATIE VAN DE INTERLABORATORIUM RINGTEST

Tijdens de Werkgroepvergadering Water van 7 februari 2012 werden de onderzoeksresultaten voorgesteld van de uitgevoerde studie in 2011 betreffende de bepaling van het totaal stikstofgehalte in afvalwater. Aansluitend werd gevraagd welke laboratoria wensten deel te nemen aan de vrijblijvende interlaboratorium ringtest en welke methode(n) zouden toegepast worden. Hierbij hebben 17 laboratoria hun deelname bevestigd.

Voor de interlaboratorium ringtest werden 5 verschillende monsters aangeboden aan de deelnemende laboratoria. Vier afvalwaters met diverse interferenten en één referentiestandaard werden geselecteerd:

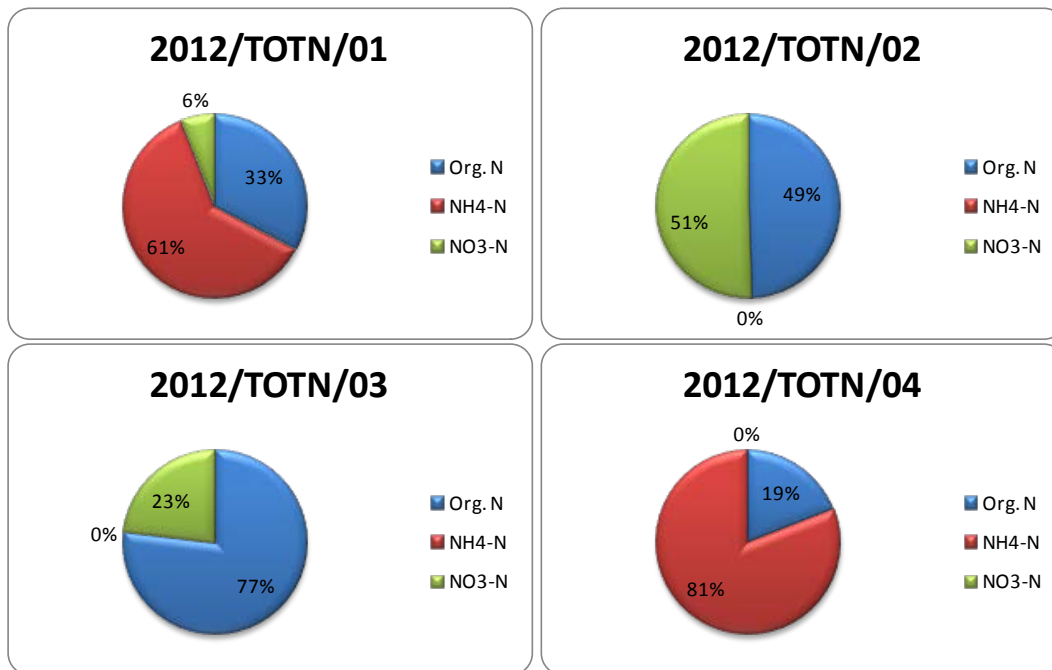
- 2012/TOTN-01/xx – reëel afvalwater met mogelijke interferentie van kleur
- 2012/TOTN-02/xx – reëel afvalwater met mogelijke interferentie van nitraat ( $\frac{1}{2}$  Kj-N –  $\frac{1}{2}$  nitraat)
- 2012/TOTN-03/xx – reëel afvalwater met mogelijke interferentie van koolstof en deeltjes
- 2012/TOTN-04/xx – reëel afvalwater met mogelijke interferentie van deeltjes
- 2012/TOTN-05/xx – referentiestandaard (8.24 mg N/l) bestaande uit 50% glycine en 50% nicotinamide

Van deze monsters werd het NPOC gehalte (Niet-purgeerbare organische koolstof), het CZV-gehalte (chemisch zuurstofverbruik) en het ammoniumgehalte gescreend. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 2. Informatief werd aan de deelnemende laboratoria het NPOC-gehalte van deze monsters meegegeven. In routine dient immers standaard bij de bepaling van totaal N in afvalwater het TOC of CZV gehalte bepaald te worden om alzo de mogelijke interferentie van C te ondervangen.

Tabel 2 Screeningsparameters

	<b>NPOC</b> mg C/l	<b>CZV</b> mg O <sub>2</sub> /l	<b>NH<sub>4</sub>-N</b> mg N/l
<b>2012/TOTN-01</b>	± 100	270	35
<b>2012/TOTN-02</b>	± 75	190	< 0.1
<b>2012/TOTN-03</b>	± 250	660	< 0.1
<b>2012/TOTN-04</b>	± 200	400	75

In Figuur 1 is indicatief de verdeling weergegeven van de verschillende stikstof species (organische N, ammonium-N en nitraat-N) in de ringtestmonsters. De gehalten aan organische N en nitraat-N werden afgeleid uit de gerapporteerde waarden door de deelnemende laboratoria.



Figuur 1 Grafische weergave van de verschillende N species in de ringtestmonsters

Deze monsters werden verdeeld aan de deelnemende laboratoria op 31 mei 2012.

De resultaten werden gerapporteerd tegen eind juni 2012. De verwerkte resultaten van de interlaboratorium ringtest werden tenslotte besproken op de Werkgroepvergadering Water van 11 oktober 2012.

## 2.2. RESULTATEN VAN DE INTERLABORATORIUM RINGTEST

### 2.2.1. METHODIEK VERWERKING RESULTATEN

De resultaten van 17 laboratoria werden ontvangen tegen eind juni 2012 waarbij meerdere technieken per monster en per laboratorium werden toegepast, resulterend in 27 individuele totaal N resultaten per monster. Door verschillende laboratoria werden bovendien metingen in duplo/triplo uitgevoerd, werden verschillende verdunningen gemeten (al dan niet gerapporteerd), en werden doperingen uitgevoerd om de juistheid van de bekomen meetwaarde te bevestigen.

Volgende methoden werden door de laboratoria toegepast:

- oxidatieve verbranding met chemiluminescentie detectie (CC-CLD)
- oxidatieve digestie met peroxidisulfaat, gebruikmakend van destructieblok (OD-CFA)
- som van Kjeldahl-N en nitriet en nitraat (Kj-N+TON)
- on-line UV destructie en meting met doorstroomanalysestelsel (UV-CFA)
- oxidatieve digestie met peroxidisulfaat, gebruikmakend van de kleinschalige gesloten buismethode (OD-KGB)

De bekomen resultaten werden geëvalueerd per monster.

In eerste instantie werd de spreiding van de duplo/triplo metingen berekend per laboratorium en per toegepaste techniek. Er werd vastgesteld dat voor alle toegepaste methoden het in praktijk haalbaar is om spreidingen kleiner dan 5% te bekomen. Indien grotere spreidingen werden bekomen, kan dit eerder toegeschreven worden aan het feit dat het laboratorium deze methodiek

niet onder controle heeft. Voor de verdere verwerking van de resultaten werd, indien van toepassing, de gemiddelde waarde van deze duplo/triplo metingen gebruikt.

Bij de verwerking per monster werden uiteindelijk 27 individuele resultaten bekomen waarvan:

- 6 resultaten met oxidatieve verbranding met chemiluminescentie detectie (CC-CLD)
- 4 resultaten met oxidatieve digestie met peroxidisulfaat, gebruikmakend van destructieblok (OD-CFA)
- 12 resultaten met som van Kjeldahl-N en nitriet en nitraat (Kj-N+TON)
- 3 resultaten met on-line UV destructie en meting met doorstroomanalysestelsel (UV-CFA)
- 2 resultaten met oxidatieve digestie met peroxidisulfaat, gebruikmakend van de kleinschalige gesloten buismethode (OD-KGB)

Opmerking: bij toepassing van de on-line UV destructie en meting met doorstroomanalysestelsel werden 2 resultaten bekomen bij een digestietemperatuur van 70°C en 1 resultaat bij een digestietemperatuur van 107°C (nieuw systeem). Voor de geanalyseerde afvalwaters resulteert dit niet in een significant verschil van het uiteindelijke analysesresultaat.

Van de bekomen resultaten werd per monster het gemiddelde, de standaarddeviatie (stdev) en de procentuele variatiecoëfficiënt (% CV<sub>R</sub>) berekend. De individuele resultaten werden grafisch weergegeven met aanduiding van de gemiddelde waarde  $\pm 2$  x standaarddeviatie. Voor elk monster werden de afwijkende waarden verder bekeken om de oorzaak hiervan te achterhalen en om eventuele knelpunten in kaart te brengen. Van elk monster werd getoetst of de bekomen ringtestresultaten voldoen aan de eis van precisie ( $= 2 \times CV_R$ ) van < 20% conform bijlage 4.2.5.2 van Vlare II.

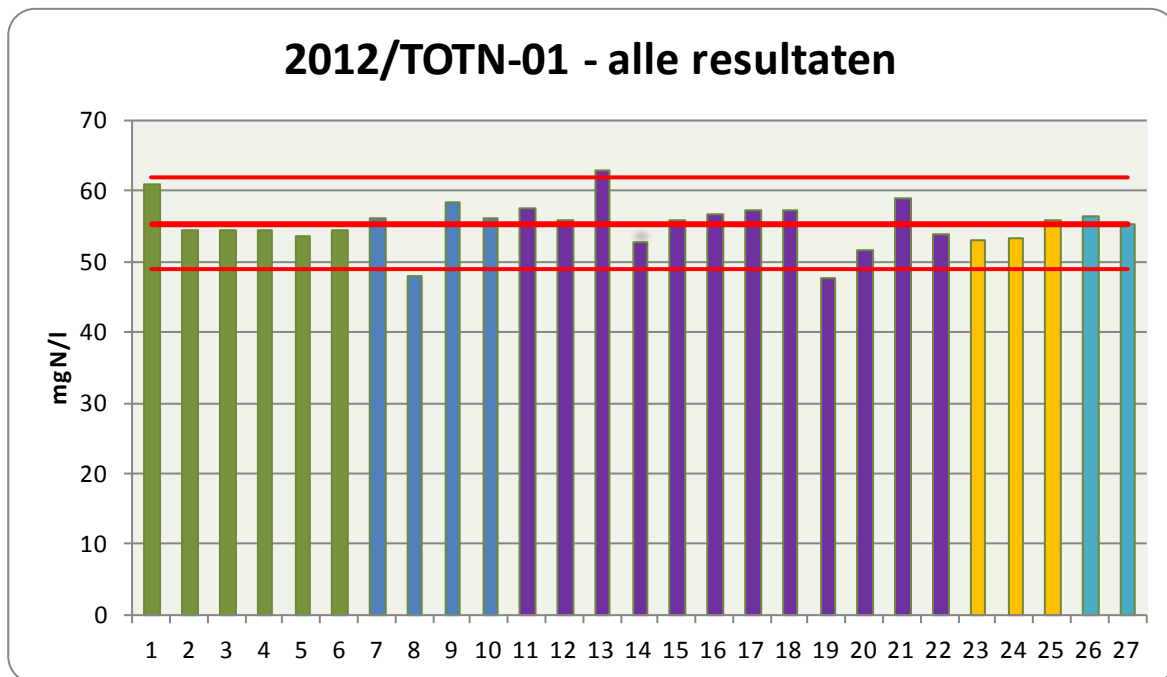
In annex zijn de individuele meetwaarden (indien relevant, gemiddelde van duplo/triplo metingen binnen 1 laboratorium en per toegepaste meettechniek) weergegeven van alle gerapporteerde resultaten.

### 2.2.2. RINGTESTMONSTER 2012/TOTN-01







Het monster 2012/TOTN-01 betreft een gekleurd afvalwater. Het NPOC gehalte is gesitueerd rond 100 mg C/l en het CZV gehalte bedraagt 270 mg O<sub>2</sub>/l. Het monster bestaat voor  $\pm 65\%$  uit ammonium.

De interlaboratorium ringtestresultaten voor het monster 2012/TOTN-01 zijn weergegeven in Figuur 2. In de x-as zijn de individuele resultaten weergegeven. De toegepaste techniek wordt weergegeven door een welbepaalde kleur (zie legende). De rode lijn geeft de gemiddelde waarde van alle resultaten weer met aanduiding van  $\pm 2$  x standaarddeviatie.

De gemiddelde waarde bedraagt 55.4 mg N/l (N=27), de % variatiecoëfficiënt is 5.9%. De bekomen resultaten voldoen bijgevolg aan de eis van precisie ( $= 2 \times CV_R$ ) van < 20% conform bijlage 4.2.5.2 van Vlare II.



Figuur 2 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-01

Legende	
	CC-CLD
	OD-CFA (Destructieblok)
	Kjeldahl-N + TON (NO3+NO2)
	UV-CFA
	OD-KGB
	Gemiddelde waarde ± 2stdev

Bij toepassing van de oxidatieve digestiemethode met de destructieblok (OD-CFA) werd door de laboratoria van resultaat 8 en resultaat 9 aangegeven dat zij deze methode voor de eerste maal toepasten en de methodiek nog niet onder controle hebben. De laboratoria van resultaat 7 en resultaat 10 daarentegen passen deze methode reeds in routine toe, resulterend in reproduceerbare en juiste (in overeenstemming met het gemiddelde) resultaten.

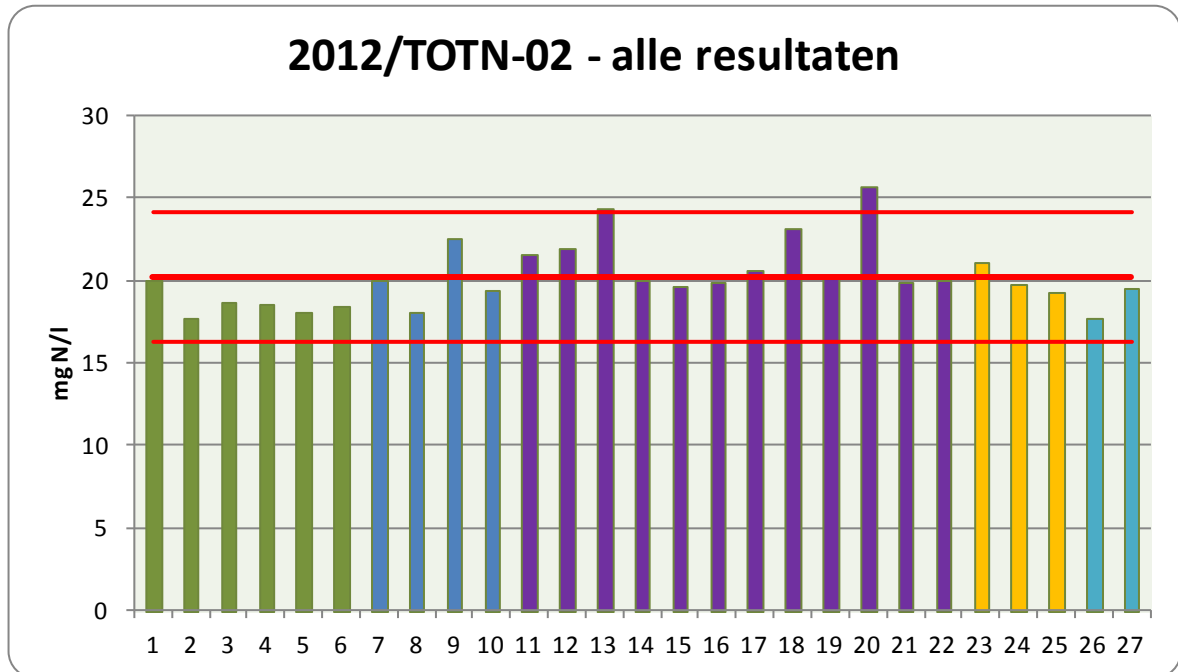
Bij evaluatie van het resultaat 19 werd vastgesteld dat de metingen in 3-voud resulteerden in een % CV<sub>R</sub> van 13%, wat een aanduiding is dat het laboratorium deze methode niet onder controle heeft. Bij andere laboratoriumresultaten met dezelfde methode werden duplo/triplo analyses bekomen met meetspreidingen kleiner dan 5%, wat aanduidt dat het analytisch mogelijk is om deze methode reproduceerbaar en juist uit te voeren.

### 2.2.3. RINGTESTMONSTER 2012/TOTN-02

Het monster 2012/TOTN-02 betreft een afvalwater waaraan 9.9 mg NO<sub>3</sub>-N/l werd gedopeerd. Hierdoor bestaat het afvalwater voor ± 50% uit Kjeldahl-N en ± 50% uit NO<sub>3</sub>-N. Het NPOC gehalte is gesitueerd rond 75 mg C/l en het CZV gehalte bedraagt 190 mg O<sub>2</sub>/l. Het monster bevat geen ammonium-N.



De interlaboratorium ringtestresultaten voor het monster 2012/TOTN-02 zijn weergegeven in Figuur 3. In de x-as zijn de individuele resultaten weergegeven. De toegepaste techniek wordt weergegeven door een welbepaalde kleur (zie legende). De rode lijn geeft de gemiddelde waarde van alle resultaten weer met aanduiding van  $\pm 2$  x standaarddeviatie.



Figuur 3 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-02

Legende	
<span style="display: inline-block; width: 15px; height: 10px; background-color: #6aa84f; border: 1px solid black;"></span>	CC-CLD
<span style="display: inline-block; width: 15px; height: 10px; background-color: #3498db; border: 1px solid black;"></span>	OD-CFA (Destructieblok)
<span style="display: inline-block; width: 15px; height: 10px; background-color: #9b59b6; border: 1px solid black;"></span>	Kjeldahl-N + TON (NO <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> )
<span style="display: inline-block; width: 15px; height: 10px; background-color: #f1c40f; border: 1px solid black;"></span>	UV-CFA
<span style="display: inline-block; width: 15px; height: 10px; background-color: #1abc9c; border: 1px solid black;"></span>	OD-KGB
Rode lijn	Gemiddelde waarde $\pm$ 2stddev

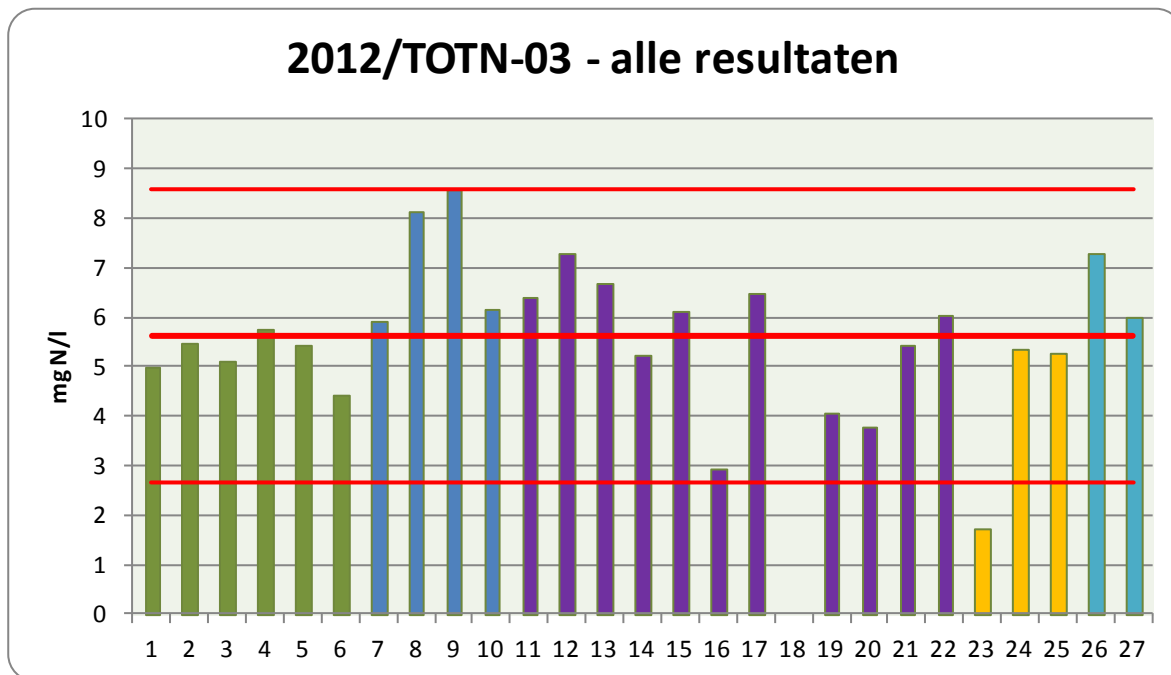
De gemiddelde waarde bedraagt 20.2 mg N/l (N=27), de % variatiecoëfficiënt is 9.7%. De bekomen resultaten voldoen bijgevolg aan de eis van precisie ( $= 2 \times CV_R$ ) van < 20% conform bijlage 4.2.5.2 van Vlare II.

Bij evaluatie van de data wordt vastgesteld dat voor 5 van 6 laboratoriumresultaten bekomen na oxidatieve verbranding gevolgd door chemiluminiscentie detectie (CC-CLD), de bekomen meetwaarden  $\pm 10\%$  lager ligt dan de gemiddelde waarde. Een reden hiervoor is momenteel niet traceerbaar.

#### 2.2.4. RINGTESTMONSTER 2012/TOTN-03

Het monster 2012/TOTN-03 betreft een afvalwater met een hoger koolstofgehalte en aanwezigheid van deeltjes. Het NPOC gehalte is gesitueerd rond 250 mg C/l en het CZV gehalte bedraagt 660 mg O<sub>2</sub>/l. Het monster bevat geen ammonium-N.

De interlaboratorium ringtestresultaten voor het monster 2012/TOTN-03 zijn weergegeven in Figuur 4. In de x-as zijn de individuele resultaten weergegeven. De toegepaste techniek wordt weergegeven door een welbepaalde kleur (zie legende). De rode lijn geeft de gemiddelde waarde van alle resultaten weer met aanduiding van  $\pm 2$  x standaarddeviatie.



Figuur 4 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-03

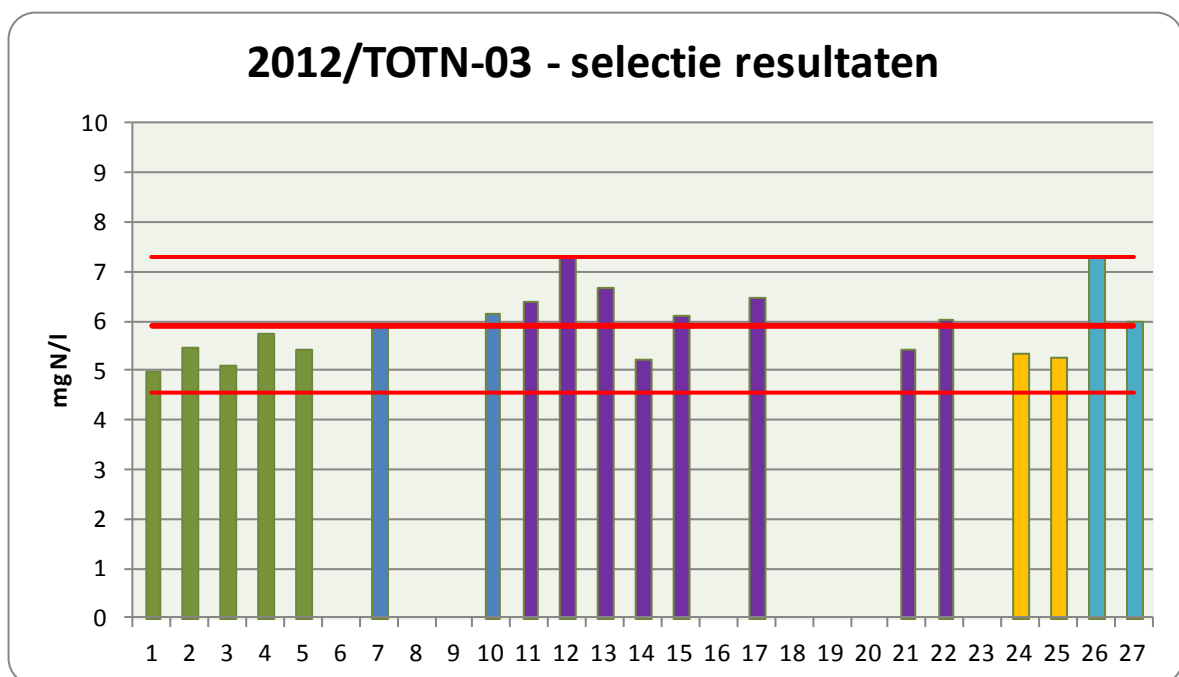
Legende	
<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color: #6aa84f; border: 1px solid black;"></span>	CC-CLD
<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color: #3498db; border: 1px solid black;"></span>	OD-CFA (Destructieblok)
<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color: #9b59b6; border: 1px solid black;"></span>	Kjeldahl-N + TON (NO3+NO2)
<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color: #f1c40f; border: 1px solid black;"></span>	UV-CFA
<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color: #3498db; border: 1px solid black;"></span>	OD-KGB
Rode lijn	Gemiddelde waarde $\pm$ 2stdev

De gemiddelde waarde bedraagt 5.6 mg N/l (N=26), de % variatiecoëfficiënt is 26%. De bekomen resultaten voldoen niet aan de eis van precisie ( $= 2 \times CV_R$ ) van < 20% conform bijlage 4.2.5.2 van Vlare II.

Bij evaluatie van de data met afwijkende waarden t.o.v. de gemiddelde waarde zijn volgende bevindingen vastgesteld:

- Resultaat 6 (CC-CLD): de metingen in 3-voud binnen het laboratorium resulteren in een  $CV_R$  van 25%. Gezien het feit dat metingen in 3-voud bij andere laboratoria resulteren in een meetspreiding kleiner dan 5%, geeft dit aan dat resultaat 6 als afwijkend kan beschouwd worden. Mogelijke reden: onvoldoende homogenisatie van het monster, mechanische mixing van het monster is noodzakelijk voor het nemen van representatieve testportie (omwille van aanwezigheid deeltjes).

- Resultaat 8 en 9 (OD-CFA): deze laboratoria voeren deze methode voor de eerste maal uit en dienen de methodiek te optimaliseren. Mechanisch mixen van monster kan ook hier bijdragen bij het bekomen van een representatieve testportie.
- Resultaat 16 en 20 (som Kj-N + TON): geen duplo resultaten ter beschikking.
- Resultaat 18 (som Kj-N + TON): Het resultaat werd gerapporteerd als < 10 mg N/l en voldoet niet aan de eis van bepalingsgrens cfr bijlage 4.2.5.2 van Vlarem II van 2 mg N/l. De nodige actie dient hiervoor genomen te worden.
- Resultaat 19 (som Kj-N + TON): De metingen in 3-voud resulteerden in een % CV<sub>R</sub> van 44%, wat een aanduiding is dat het laboratorium deze methode niet onder controle heeft.
- Resultaat 23 (UV-CFA): het laboratorium heeft aangegeven dat ze weinig ervaring hebben met de analyse van afvalwater. Combinatie van de interferenten deeltjes en koolstof hebben vermoedelijk een invloed op de juistheid van het resultaat.



*Figuur 5 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-03 met verwijdering van afwijkende resultaten*

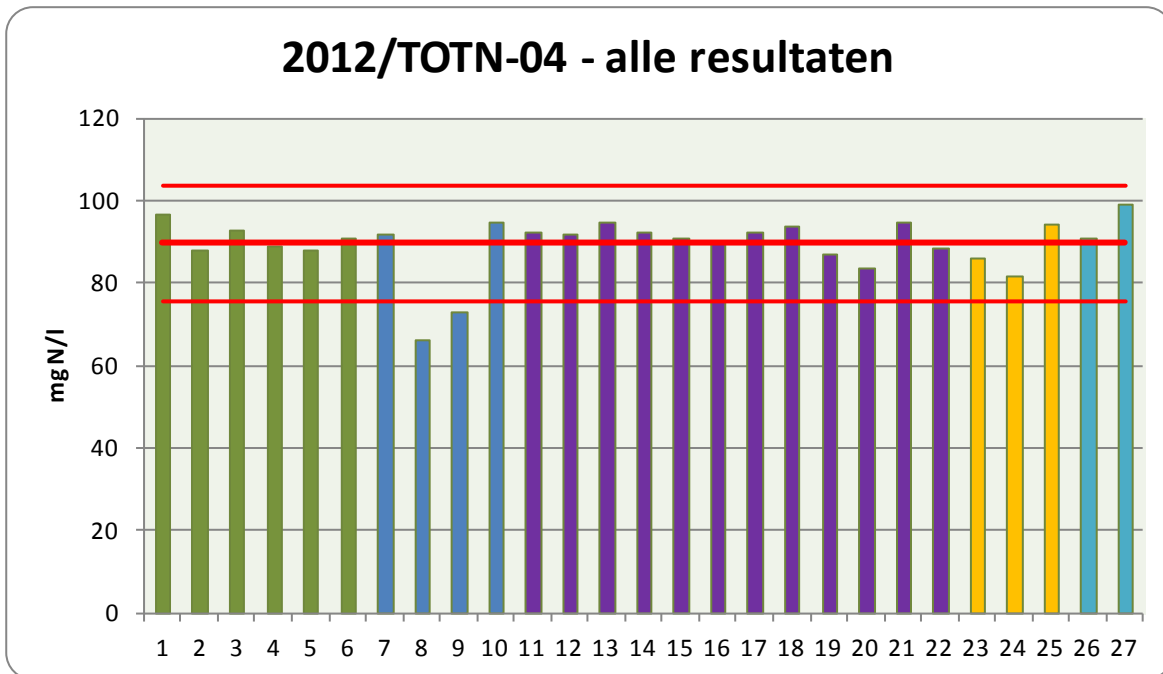
Indien deze afwijkende meetwaarden worden verwijderd uit de dataset (Figuur 5), wordt een gemiddelde waarde van 5.9 mg N/l (N=19) en een % variatiecoëfficiënt van 12% bekomen. T.o.v. de verwerking van de volledige dataset blijft de gemiddelde waarde vergelijkbaar, maar is er een significante daling van de meetspreiding. Deze resultaten tonen aan dat, indien de toegepaste methode op een controleerbare en reproduceerbare manier wordt uitgevoerd binnen een laboratorium, de bekomen gehalten aan totaal N correct/vergelijkbaar en reproduceerbaar zijn.

#### 2.2.5. MONSTER 2012/TOTN-04

Het monster 2012/TOTN-04 betreft een afvalwater waar deeltjes visueel aanwezig zijn. Het NPOC gehalte is gesitueerd rond 200 mg C/l en het CZV gehalte bedraagt 400 mg O<sub>2</sub>/l. Het monster bevat 75 mg/l ammonium-N.

De interlaboratorium ringtestresultaten voor het monster 2012/TOTN-04 zijn weergegeven in Figuur 6. In de x-as zijn de individuele resultaten weergegeven. De toegepaste techniek wordt weergegeven door een welbepaalde kleur (zie legende). De rode lijn geeft de gemiddelde waarde van alle resultaten weer met aanduiding van  $\pm 2 \times$  standaarddeviatie.

De gemiddelde waarde bedraagt 89.6 mg N/l (N=27), de % variatiecoëfficiënt is 7.8%. De bekomen resultaten voldoen aan de eis van precisie ( $= 2 \times CV_R$ ) van < 20% conform bijlage 4.2.5.2 van Vlarem II.

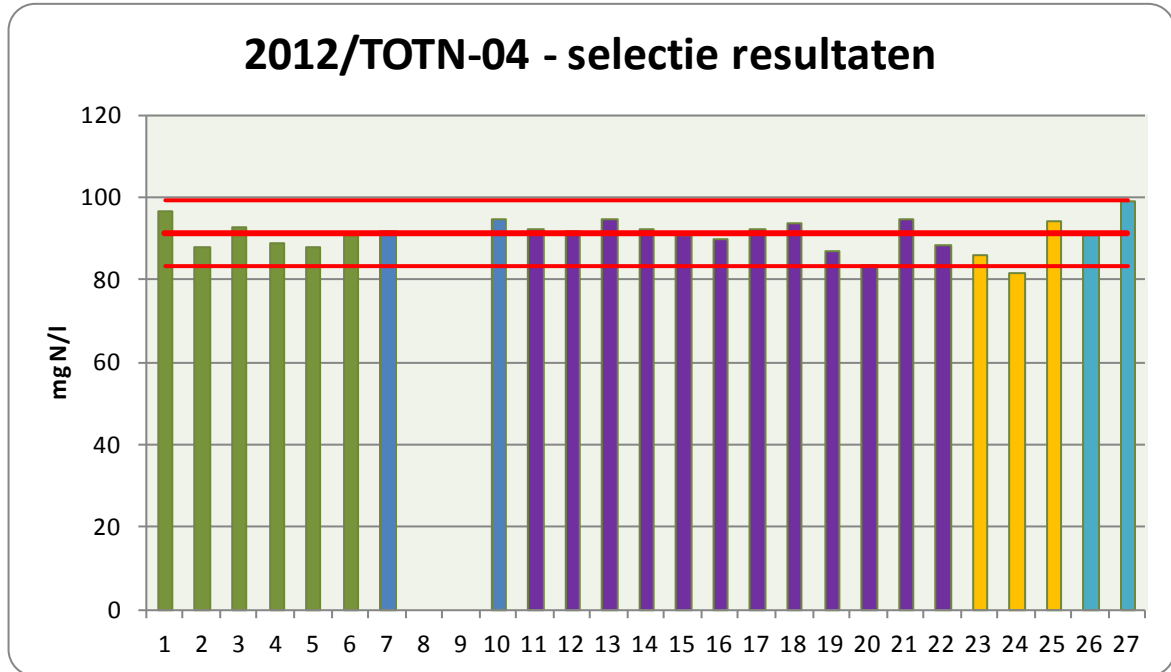


Figuur 6 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-04

Legende	
<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color: #6aa84f; border: 1px solid black;"></span>	CC-CLD
<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color: #4f81bd; border: 1px solid black;"></span>	OD-CFA (Destructieblok)
<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color: #6a3d9a; border: 1px solid black;"></span>	Kjeldahl-N + TON (NO3+NO2)
<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color: #f1c232; border: 1px solid black;"></span>	UV-CFA
<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color: #4db6ac; border: 1px solid black;"></span>	OD-KGB
<span style="display:inline-block; width:15px; height:15px; background-color: #f44336; border: 1px solid black;"></span>	Rode lijn
	Gemiddelde waarde $\pm 2$ stdev

Bij dit type afvalwater (met deeltjes) is het essentieel dat het monster wordt gehomogeniseerd door mechanisch mixen. Bij afvalwaters is het niet toegestaan dat de monsters worden gefiltreerd om de deeltjes te verwijderen. De resultaten 8 en 9 zijn sterk afwijkend en kunnen mogelijks toegeschreven worden aan een niet representatieve deelbemonstering.

Indien deze afwijkende meetwaarden worden verwijderd uit de dataset (Figuur 7), wordt een gemiddelde waarde van 91.2 mg N/l (N=25) en een % variatiecoëfficiënt van 4.4% bekomen.



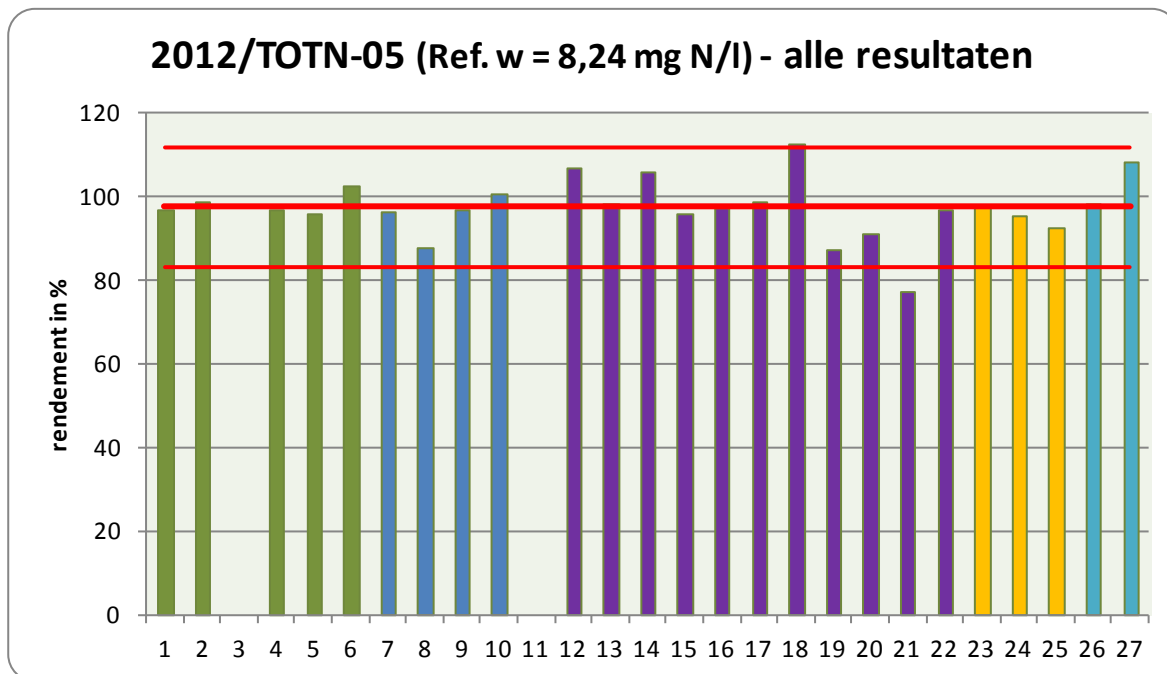
*Figuur 7 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-04 met verwijdering van afwijkende resultaten*

#### 2.2.6. MONSTER 2012/TOTN-05







Het monster 2012/TOTN-05 betreft een referentiestandaard bestaande uit 50% glycine en 50% nicotineamide met een totaal stikstofgehalte van 8.24 mg N/l.

De interlaboratorium ringtestresultaten voor het monster 2012/TOTN-05 zijn weergegeven in Figuur 8. In de x-as zijn de individuele resultaten weergegeven. De toegepaste techniek wordt weergegeven door een welbepaalde kleur (zie legende). In de y-as is het bekomen rendement (in %) weergegeven. De rode lijn geeft de gemiddelde waarde van alle rendementen weer met aanduiding van  $\pm 2$  x standaarddeviatie.

De gemiddelde waarde voor het rendement bedraagt 97.5% (N=25), de % variatiecoëfficiënt is 7.3%. De bekomen resultaten voldoen aan de eis van precisie ( $= 2 \times CV_R$ ) van  $< 20\%$  en de eis van juistheid van  $< 10\%$ , conform bijlage 4.2.5.2 van Vlarem II.



Figuur 8 Ringtestresultaten van monster 2012/TOTN-05

Legende	
	Oxidatieve verbranding met CLD
	Oxidatieve digestie (Deconstructieblok)
	Kjeldahl-N + TON (NO <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> )
	On-line UV digestie met doorstroomanalyse
	KGB methode (oxidatieve digestie)
	Gemiddelde rendement ± 2stddev

### 2.3. BESLUIT RESULTATEN INTERLABORATORIUM RINGTEST

De bekomen resultaten van de interlaboratorium ringtest voor de bepaling van totaal N in afvalwater bevestigen dat:

- het totaal N gehalte in afvalwater met voldoende betrouwbaarheid (volgens eis beschreven in bijlage 4.2.5.2 van VLAREM II) kan bepaald worden met de huidige WAC methoden.
- de verschillende beschikbare Europese en Internationale normmethoden, opgenomen in WAC/III/D, kunnen worden toegepast mits aan de beschreven randvoorwaarden wordt voldaan.
- voor de verschillende methoden de volgende randvoorwaarden dienen gerespecteerd te worden:
  - o bij aanwezigheid van deeltjes is mechanisch mixen een vereiste om alzo een representatieve testportie te bekomen.
  - o bij toepassing van OD-CFA en CC-CLD dient het TOC of CZV gehalte voorafgaandelijk aan de analyse gemeten te worden om alzo interferentie bij de totaal N bepalen te kunnen elimineren (inzetten van verdunningen).

De inzetbaarheid van de chemiluminiscentietechniek en de oxidatieve digestiemethode voor de bepaling van totaal N in afvalwater laten toe om “duurzamer technieken” (minder verbruik van de reagentia) in te zetten in vergelijking met de traditionele methode (Kjeldahl-N + TON). Bovendien resulteren deze methoden in een aanzienlijke vereenvoudiging van de procedure alsook in de mogelijkheid tot een verhoogde automatisatie bij het uitvoeren van routine analyses.

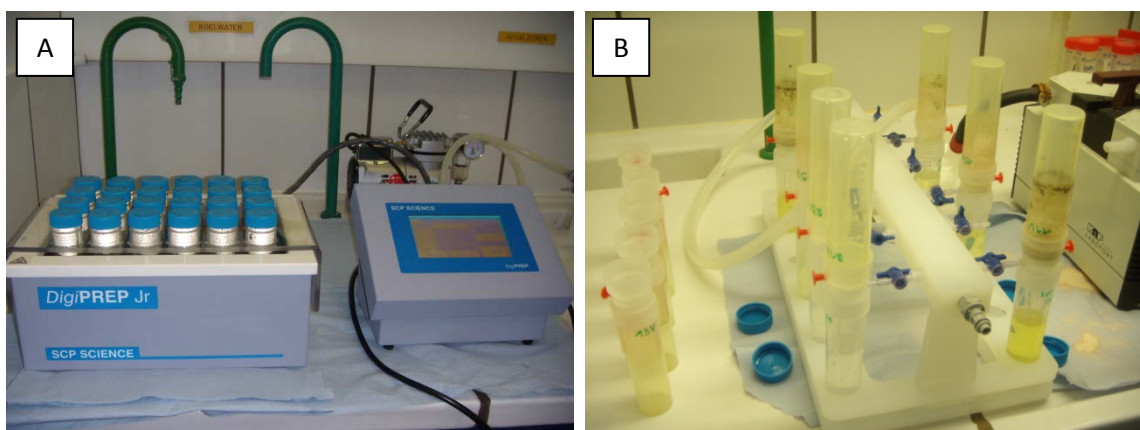
## HOOFDSTUK 3. EVALUATIE RANDVOORWAARDEN OXIDATIEVE PEROXODISULFAAT DIGESTIE MET DESTRUCTIEBLOK

### 3.1. BESCHRIJVING METHODE

Bij de bepaling van het totaal N gehalte volgens ISO 11905-1:1997 Water quality – Determination of nitrogen – Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate (WAC/III/D/032), wordt off-line een oxidatieve digestie uitgevoerd met peroxodisulfaat en wordt het gevormde nitraat spectrofotometrisch gemeten.

Aan 25 ml monster (met max. conc. aan N van 5 mg N/l) wordt 5 ml oxidatiemiddel (5 g  $K_2S_2O_8$  en 3 g  $H_3BO_3$  oplossen in 0.375M NaOH) toegevoegd. In de normmethode wordt voor de oxidatieve digestie gebruik gemaakt van een autoclaaf (digestie bij  $(120 \pm 5)^\circ C$  gedurende  $(30 \pm 5)$  min). Alternatief mag ook microgolfoven gebruikt worden. Binnen het VITO laboratorium werden de reële afvalwaters, geanalyseerd tijdens het onderzoek in 2011, gedestruerd met een microgolfoven met volgende instellingen: opwarmen tot  $120^\circ C$  over een periode van 15 minuten, constante temperatuur van  $120^\circ C$  gedurende 30 minuten. De spectrofotometrische bepaling werd uitgevoerd met de doorstroomanalysetechniek.

In het VITO laboratorium werd bijkomend onderzocht of een destructieblok als alternatief kan toegepast worden voor het uitvoeren van de digestie. Deze grafieten destructieblok (24 tot 48 posities) is Teflon gecoat en kan opgewarmd worden tot  $180^\circ C$ . Deze methode is eenvoudig in gebruik en laat toe om een groot aantal monsters tegelijkertijd te destrueren.



Figuur 9 Destructieblok met controller (A) en filtratie eenheid (B)

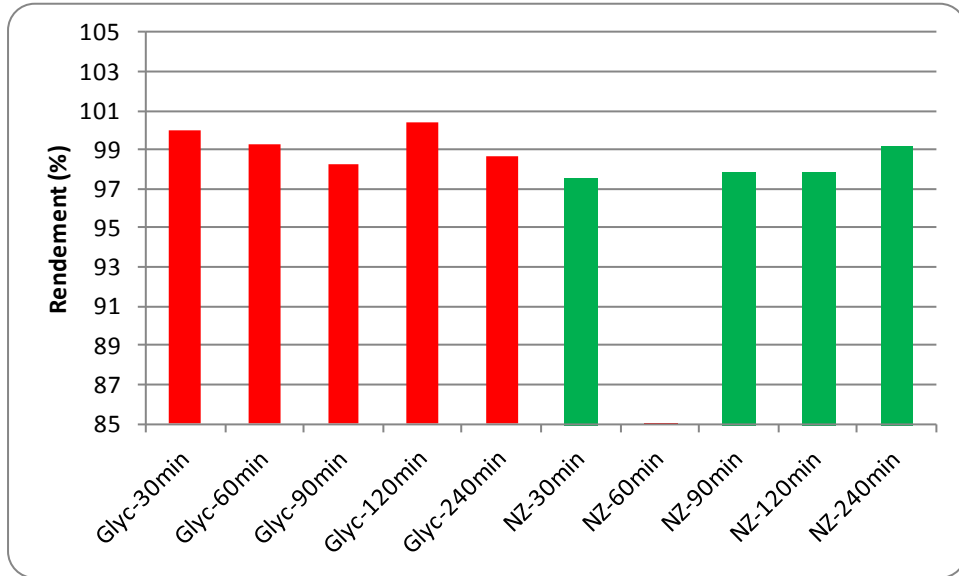
### 3.2. EVALUATIE DIGESTIEMETHODE MET DESTRUCTIEBLOK

Voor de evaluatie van de digestiemethode werden enerzijds standaarden en anderzijds reële afvalwaters geanalyseerd met deze methode.

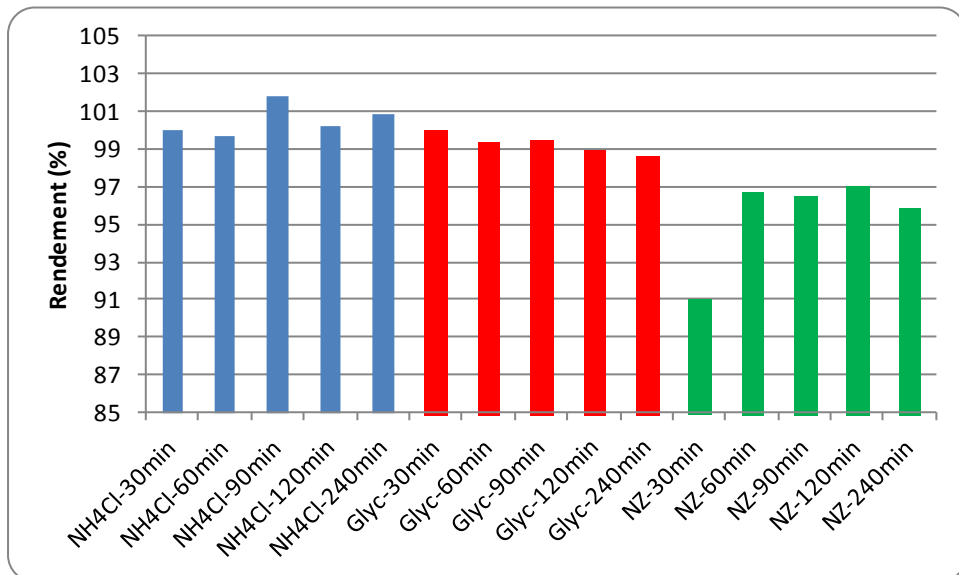
In eerste instantie werden blanco's, glycine standaarden (9.5 mg N/l), ammoniumchloride standaarden (10 mg N/l) en nicotinezuur standaarden (10.2 mg N/l) gedestruerd. Aan 10 ml



monster, aangelengd tot 25 ml met ultra puur water, werd 5 ml oxidatiemiddel toegevoegd. Het monster werd gedestruerd bij enerzijds 120°C en anderzijds bij 95°C, gedurende verschillende tijdsduren (30 min, 60 min, 90 min, 120 min en 240 min). De bekomen resultaten zijn weergegeven in Figuur 10 en Figuur 11. Alle blanco resultaten lagen beneden de rapporteergrens van de doorstroomanalyse methode.



Figuur 10 Oxidatierendement voor totaal N van glycine en nicotinezuur (conc. ± 10 mg/l) bij gebruik van destructieblok bij 120°C ifv de tijd



Figuur 11 Oxidatierendement voor totaal N van ammoniumchloride, glycine en nicotinezuur (conc. ± 10 mg/l) bij gebruik van destructieblok bij 95°C ifv de tijd

De resultaten tonen aan dat een destructie bij 95°C gedurende minimaal 60 minuten resulteert in maximale rendementen voor de verschillende N-standaardoplossingen.

Vervolgens werd een selectie van afvalwaters (n=7) van diverse origine geanalyseerd. In Tabel 3 is een korte beschrijving gegeven van de geselecteerde afvalwaters.

*Tabel 3 Beschrijving van de geselecteerde afvalwaters*

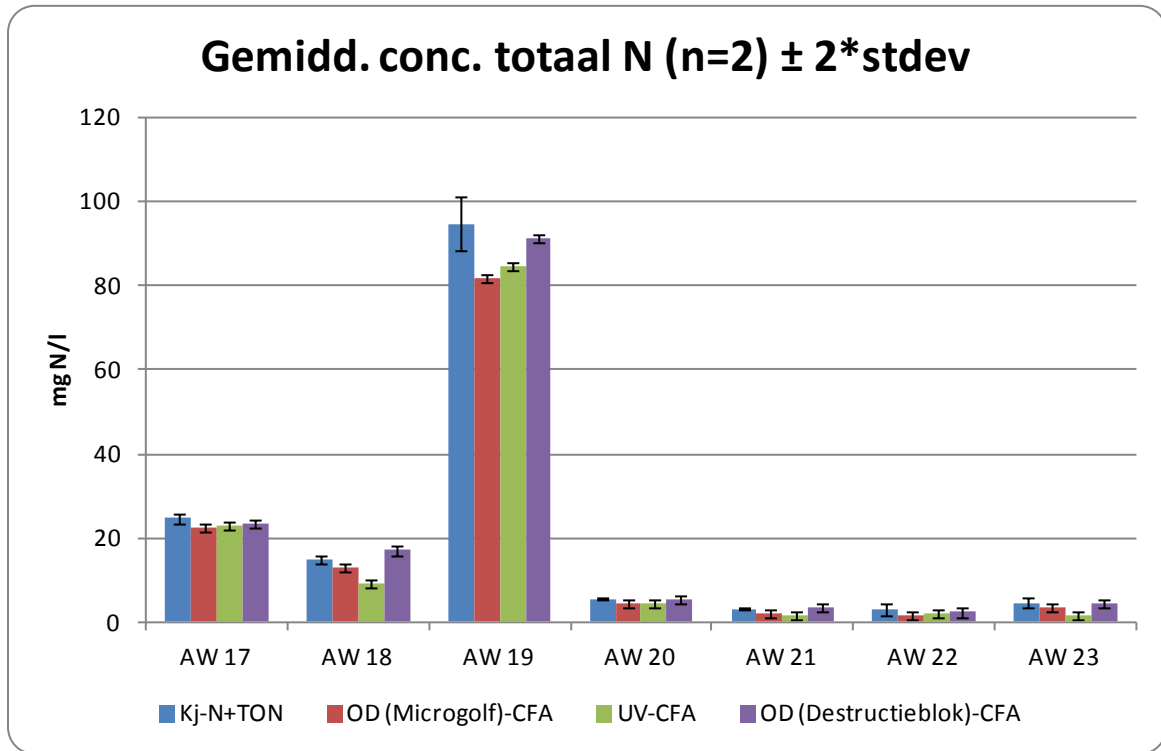
	Type water	Fysische kenmerken
<b>Afvalwater 17</b>	Voeding	Heldere, kleurloze vloeistof met neerslag op de bodem. Deeltjes van verschillende grootte.
<b>Afvalwater 18</b>	Wasserij	Donkergrijze vloeistof met neerslag. Geen zichtbare vaste deeltjes in bovenstaande vloeistof.
<b>Afvalwater 19</b>	Voeding	Lichtgele, heldere vloeistof. Na oproeren vormt zich een schuimlaag.
<b>Afvalwater 20</b>	Verpakking	Kleurloze, heldere vloeistof. Visueel deeltjes van dezelfde grootte, homogeen verdeeld.
<b>Afvalwater 21</b>	Textiel	Kleurloze, heldere vloeistof, geelbruine neerslag op bodem.
<b>Afvalwater 22</b>	Chemie	Oranje, heldere vloeistof, lichte neerslag op de bodem. Deeltjes van verschillende grootte.
<b>Afvalwater 23</b>	Chemie	Kleurloze, heldere vloeistof, lichte neerslag op de bodem.

De oxidatieve digestie van deze monsters met de destructieblok werd uitgevoerd bij 95°C gedurende zowel 60 minuten als 120 minuten. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 4 en Figuur 12.

*Tabel 4 Gemiddelde resultaten van totaal N (n=2) met de verschillende methoden; bij gebruik van destructieblok digestie bij 95°C gedurende 60 min en 120 min*

	Kj-N+TON	OD (Microgolf)-CFA	UV-CFA	OD (Destructieblok)-CFA 60 min/120 min
<b>Afvalwater 17</b>	24,6	22,5	22,9	24,7/22,5
<b>Afvalwater 18</b>	15,0	13,1	9,30	16,7/17,5
<b>Afvalwater 19</b>	94,6	81,7	84,4	91,0/91,3
<b>Afvalwater 20</b>	5,49	4,41	4,31	5,44/5,10
<b>Afvalwater 21</b>	3,31	2,18	1,73	3,76/3,68
<b>Afvalwater 22</b>	3,00	1,74	1,96	2,30/2,43
<b>Afvalwater 23</b>	4,66	3,37	1,65	4,48/4,63
<b>CV<sub>R</sub> (duplo)</b>	9.3%	3.6%	3.4%	3.8%

De totaal N resultaten van de afvalwaters bekomen met oxidatieve digestie met de destructieblok zijn in lijn met de resultaten van de andere methoden. Bij 95°C wordt er geen significant verschil vastgesteld tussen een destructie gedurende 60 minuten en 120 minuten. Bijgevolg werd van de bekomen waarden het gemiddelde berekend voor verdere evaluatie. De duplo analyses resulteren in een vergelijkbare % variatiecoëfficiënt als met de oxidatieve digestie met microgolf en met de on-line UV digestie met doorstroomanalyse. Enkel voor de Kjeldahl-N+TON methode wordt een beduidend hogere CV<sub>R</sub> voor de duplo analyses bekomen.



Figuur 12 Gemiddelde resultaten van totaal N (n=2) met de verschillende methoden

### 3.3. INVLOED VAN DE INTERFERENTEN OP DE TOTAAL N BEPALING

Bij de bepaling van totaal N is het belangrijk dat rekening wordt gehouden met de aanwezige interferenten. Factoren die het analyseresultaat kunnen beïnvloeden bij toepassing van de oxidatieve digestie, zijn:

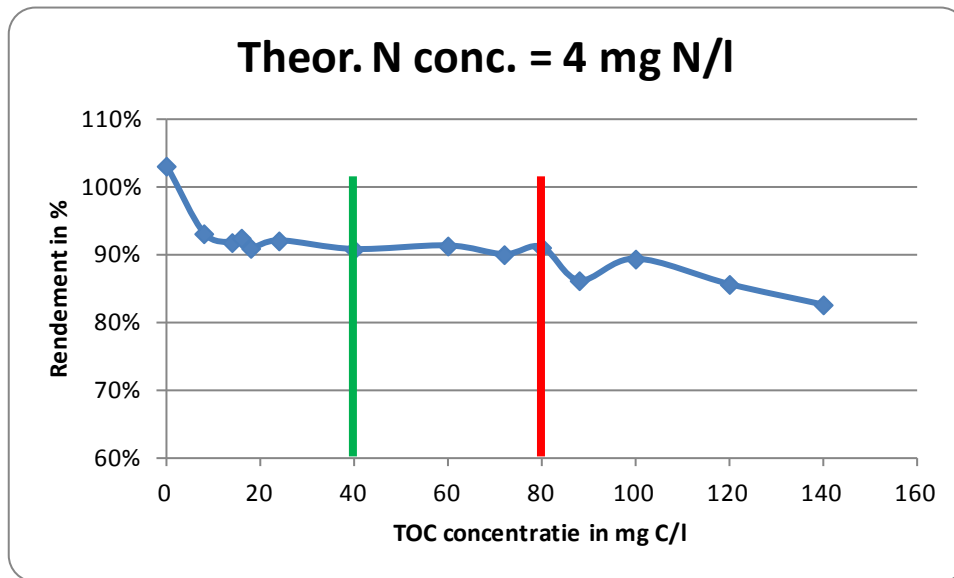
- aanwezigheid van deeltjes: de aanwezigheid van deeltjes kan ertoe leiden dat geen representatieve testportie wordt genomen. Bij afvalwaters met deeltjes is het bijgevolg noodzakelijk om het monster mechanisch te mixen en/of al roerend testporties te nemen.
- aanwezigheid van hoog gehalte aan organisch materiaal: peroxidisulfaat reageert eveneens met het aanwezige organisch materiaal waardoor bij monster met een hoge organische belasting te weinig oxidatiemiddel voorhanden is om alle N-verbindingen kwantitatief te oxideren. De normmethode beschrijft dat bij gehalten aan organisch materiaal > 40 mg C/l (TOC) of > 120 mg O<sub>2</sub>/l (CZV) de nodige verdunningen dienen ingezet te worden.
- te hoog gehalte aan N in de testportie: indien het gehalte aan N in de testportie te hoog is, is er onvoldoende oxidatiemiddel beschikbaar om alle N-verbindingen kwantitatief te oxideren. De normmethode beschrijft dat de N concentratie in de testportie met de gedefiniëerde hoeveelheden maximaal 5 mg N/l mag bedragen.

De invloed van het C-gehalte en het N-gehalte op de oxidatiecapaciteit van het oxidatiemiddel werd getest op een aantal standaardoplossingen.

#### *Invloed van het gehalte aan organisch materiaal*

Om de invloed van het organisch materiaal op het analyseresultaat na te gaan werd aan een glycinestandaard van 4 mg N/l verschillende concentraties aan koolstof (vertrekkende van kaliumwaterstoffalaaat) toegevoegd gaande van 0 mg C/l tot 140 mg C/l. Aan 25 ml monster wordt

5 ml oxidatiemiddel (5 g  $K_2S_2O_8$  en 3 g  $H_3BO_3$  oplossen in 0.375M NaOH) toegevoegd. Alle oplossingen werden in duplo gedeutereerd bij 95°C gedurende 60 minuten. De bekomen rendementen (gemiddelde van duplo meting) voor totaal N zijn weergegeven in Figuur 13. In de normmethode is aangegeven dat het TOC gehalte kleiner moet zijn dan 40 mg C/l (groene lijn in figuur). Vanaf een concentratie van 80 mg C/l (rode lijn in figuur) wordt een rendement bekomen dat lager is dan 90%.

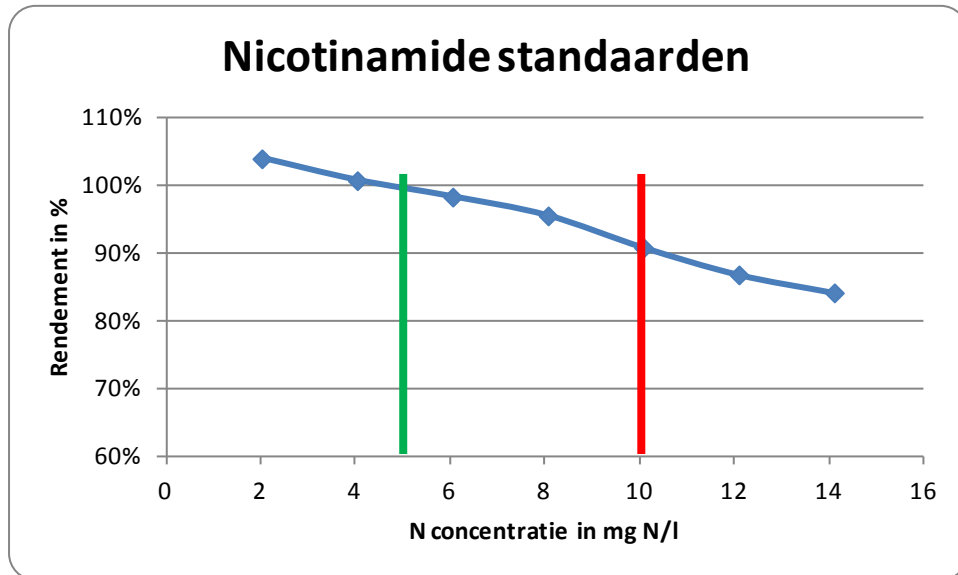


*Figuur 13 Invloed van het TOC gehalte op het oxidatierendement*

Besluit: Indien voldaan wordt aan de de randvoorwaarde dat TOC < 40 mg C/l, worden bij de bepaling van het totaal N gehalte rendementen van meer dan 90% bekomen.

#### *Invloed van het gehalte aan stikstof in de testportie*

In de normmethode is eveneens beschreven dat het N gehalte in de testportie lager moet zijn dan 5 mg N/l. Van een nicotinamide standaard werden verschillende concentraties aangemaakt om alzo de oxidatiecapaciteit van het oxidatiemiddel in functie van het stikstofgehalte (gaande van 2 mg N/l tot 14 mg N/l in een testportie van 25 ml) na te gaan. Aan 25 ml monster wordt 5 ml oxidatiemiddel (5 g  $K_2S_2O_8$  en 3 g  $H_3BO_3$  oplossen in 0.375M NaOH) toegevoegd. De digestie werd uitgevoerd in duplo met de destructieblok bij 95°C gedurende 60 minuten. De bekomen rendementen (gemiddelde van duplo meting) voor totaal N zijn weergegeven in Figuur 14. Deze resultaten tonen aan dat vanaf een concentratie van 10 mg N/l (rode lijn in figuur) de rendementen lager zijn dan 90%.



Figuur 14 Invloed van het N gehalte in de testportie op het oxidatierendement

Besluit: Indien voldaan wordt aan de de randvoorwaarde dat het N gehalte in de testportie < 5 mg N/l, worden (met de voorgeschreven hoeveelheden van reagentia) rendementen van meer dan 95% bekomen bij de bepaling van het totaal N gehalte.

### 3.4. BESLUIT

Op basis van de uitgevoerde experimenten kan besloten worden dat voor de oxidatieve digestie cfr ISO 11905-1:1997 *Water quality – Determination of nitrogen – Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate* (WAC/III/D/032), de destructieblok kan ingezet worden. Een oxidatieve digestie bij 95°C gedurende 60 minuten resulteert in maximale rendementen mits aan de beschreven randvoorwaarden wordt voldaan. Deze randvoorwaarden zijn: mechanisch mixen bij aanwezigheid van deeltjes, TOC < 40 mg C/l of CZV < 120 mg O<sub>2</sub>/l, N-gehalte in testportie < 5 mg N/l.

## HOOFDSTUK 4. BESLUIT

---

De beschikbare Europese en Internationale normmethoden die ter beschikking zijn en ook opgenomen zijn in het Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC) voor de bepaling van totaal stikstof in afvalwater, zijn:

- ISO 11905-1:1997 Water quality – Determination of nitrogen – Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate (WAC/III/D/032)
- ISO 29441:2010 Water quality – Determination of total nitrogen after UV digestion – Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection
- 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
- EN 12260:2003 Water quality – Determination of nitrogen – Determination of bound nitrogen (TN<sub>b</sub>), following oxidation to nitrogen dioxide
- Som van Kjeldahl-N en nitriet en nitraat

Onderzoek uitgevoerd in 2011 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. Bijgevolg werd in 2012 aanvullend een interlaboratorium vergelijking met de erkende laboratoria uitgevoerd met als doel de verschillende methoden verder te evalueren en dit teneinde de randvoorwaarden beter te definiëren.

De bekomen resultaten van de interlaboratorium ringtest voor de bepaling van totaal N in afvalwater bevestigen dat:

- het totaal N gehalte in afvalwater met voldoende betrouwbaarheid (volgens eis beschreven in bijlage 4.2.5.2 van VLAREM II) kan bepaald worden.
- de verschillende beschikbare Europese en Internationale normmethoden, opgenomen in WAC/III/D, kunnen worden toegepast mits aan de beschreven randvoorwaarden wordt voldaan.
- voor de verschillende methoden de volgende randvoorwaarden dienen gerespecteerd te worden:
  - bij aanwezigheid van deeltjes is mechanisch mixen een vereiste om also een representatieve testportie te bekomen.
  - bij toepassing van de chemiluminescentietechniek en de oxidatieve digestie methode dient het TOC of CZV gehalte voorafgaandelijk aan de analyse gemeten te worden om also interferentie bij de totaal N bepalen te kunnen elimineren (inzetten van verdunningen).

In Tabel 5 is een samenvatting gegeven van de bekomen ringtestresultaten voor de bepaling van totaal N in afvalwater.

Tabel 5 Samenvatting interlaboratorium ringtestresultaten voor de bepaling van totaal N in afvalwater

	<b>N</b>	<b>Gemidd. (alle data) mg N/l</b>	<b>% CV<sub>R</sub></b>	<b>N</b>	<b>Gemidd. (zonder uitschieters) mg N/l</b>	<b>% CV<sub>R</sub></b>
<b>Monster 2012/TOTN-01</b>	27	55	5.9			
<b>Monster 2012/TOTN-02</b>	27	20	9.7			
<b>Monster 2012/TOTN-03</b>	26	5.6	26	19	5.9	12
<b>Monster 2012/TOTN-04</b>	27	90	7.8	25	91	4.4
<b>Monster 2012/TOTN-05</b>	25	8.0	7.3			

De inzetbaarheid van de chemiluminiscentietechniek en de oxidatieve digestiemethode voor de bepaling van totaal N in afvalwater laten toe om “duurzamer technieken” (minder verbruik van de reagentia) in te zetten in vergelijking met de traditionele methode (Kjeldahl-N + TON). Bovendien resulteren deze methoden in een aanzienlijke vereenvoudiging van de procedure alsook in de mogelijkheid tot een verhoogde automatisatie bij het uitvoeren van routine analyses.

## ANNEX: INTERLABORATORIUM RINGTESTRESULTATEN

Tabel 6 Alle ringtestresultaten

		TOTN-01 (kleur) mg N/l	TOTN-02 (nitraat) mg N/l	TOTN-03 ( C ) mg N/l	TOTN-04 (deeltjes) mg N/l	TOTN-05 (stand. 8,24) mg N/l	TOTN-05 Rendement %
1	CC-CLD	61,0	20,0	5,0	97,0	8,0	97
2	CC-CLD	54,7	17,8	5,5	88,3	8,1	99
3	CC-CLD	54,7	18,7	5,1	93,0	-	
4	CC-CLD	54,7	18,6	5,7	89,1	8,0	97
5	CC-CLD	53,8	18,1	5,4	88,0	7,9	96
6	CC-CLD	54,6	18,5	4,4	91,1	8,5	103
7	OD-CFA (destructieblok)	56,1	20,0	5,9	92,2	8,0	97
8	OD-CFA (destructieblok)	48,0	18,1	8,1	66,3	7,3	88
9	OD-CFA (destructieblok)	58,6	22,6	8,6	73,2	8,0	97
10	OD-CFA (destructieblok)	56,3	19,5	6,2	94,9	8,3	101
11	Kj-N+NO3+NO2	57,8	21,6	6,4	92,3	<8.6	
12	Kj-N+NO3+NO2	56,0	22,0	7,3	92,0	8,8	107
13	Kj-N+NO3+NO2	63,1	24,4	6,7	94,7	8,1	98
14	KJ-N+NO3+NO2	52,8	20,0	5,2	92,3	8,7	106
15	Kj-N+NO3+NO2	56,1	19,6	6,1	91,1	7,9	96
16	KJ-N+NO3+NO2	56,8	19,9	2,9	90,3	8,0	98
17	KJ-N+NO3+NO3	57,3	20,7	6,5	92,4	8,2	99
18	Kj-N+TON	57,4	23,2	< 10	94,0	9,3	113
19	Kj-N+TON	47,8	20,2	4,1	87,2	7,2	88
20	Kj-N+TON	51,9	25,7	3,8	83,8	7,5	91
21	Kj-N+TON	59,0	19,9	5,4	95,0	6,4	77
22	Kj-N+TON	54,1	20,0	6,1	88,7	8,0	97
23	UV-CFA	53,1	21,1	1,7	86,3	8,1	98
24	UV-CFA	53,4	19,9	5,4	81,7	7,9	96
25	UV-CFA	56,0	19,3	5,3	94,2	7,6	93
26	OD-KGB methode	56,5	17,7	7,3	91,0	8,1	98
27	OD-KGB methode	55,6	19,6	6,0	99,4	9,0	109
	<b>Gemidd.</b>	55,4	20,2	5,6	89,6	8,0	97,5
	<b>Stdev</b>	3,3	2,0	1,5	7,0	0,6	7,2
	<b>2*stdev</b>	6,6	3,9	3,0	14	1,2	14
	<b>%CVR</b>	5,9	9,7	26	7,8	7,3	7,3
	<b>aantal</b>	27	27	26	27	25	25
	<b>2*CVR</b>	12	19	53	16	15	15



Tabel 7 Ringtestresultaten met verwijdering van afwijkende waarden voor de monsters TOTN-03 en TOTN-04

		TOTN-01 (kleur) mg N/l	TOTN-02 (nitraat) mg N/l	TOTN-03 ( C ) mg N/l	TOTN-04 (deeltjes) mg N/l	TOTN-05 (stand. 8,24) mg N/l	TOTN-05 rendement %
1	CC-CLD	61,0	20,0	5,0	97,0	8,0	97
2	CC-CLD	54,7	17,8	5,5	88,3	8,1	99
3	CC-CLD	54,7	18,7	5,1	93,0	-	
4	CC-CLD	54,7	18,6	5,7	89,1	8,0	97
5	CC-CLD	53,8	18,1	5,4	88,0	7,9	96
6	CC-CLD	54,6	18,5	4,4	91,1	8,5	103
7	OD-CFA (destructieblok)	56,1	20,0	5,9	92,2	8,0	97
8	OD-CFA (destructieblok)	48,0	18,1			7,3	88
9	OD-CFA (destructieblok)	58,6	22,6			8,0	97
10	OD-CFA (destructieblok)	56,3	19,5	6,2	94,9	8,3	101
11	Kj-N+NO3+NO2	57,8	21,6	6,4	92,3	<8.6	
12	Kj-N+NO3+NO2	56,0	22,0	7,3	92,0	8,8	107
13	Kj-N+NO3+NO2	63,1	24,4	6,7	94,7	8,1	98
14	KJ-N+NO3+NO2	52,8	20,0	5,2	92,3	8,7	106
15	Kj-N+NO3+NO2	56,1	19,6	6,1	91,1	7,9	96
16	KJ-N+NO3+NO2	56,8	19,9		90,3	8,0	98
17	KJ-N+NO3+NO3	57,3	20,7	6,5	92,4	8,2	99
18	Kj-N+TON	57,4	23,2		94,0	9,3	113
19	Kj-N+TON	47,8	20,2		87,2	7,2	88
20	Kj-N+TON	51,9	25,7		83,8	7,5	91
21	Kj-N+TON	59,0	19,9	5,4	95,0	6,4	77
22	Kj-N+TON	54,1	20,0	6,1	88,7	8,0	97
23	UV-CFA	53,1	21,1		86,3	8,1	98
24	UV-CFA	53,4	19,9	5,4	81,7	7,9	96
25	UV-CFA	56,0	19,3	5,3	94,2	7,6	93
26	OD-KGB methode	56,5	17,7	7,3	91,0	8,1	98
27	OD-KGB methode	55,6	19,6	6,0	99,4	9,0	109
	<b>Gemidd.</b>	55,4	20,2	5,8	91,2	8,0	97,5
	<b>Stdev</b>	3,3	2,0	0,7	4,0	0,6	7,2
	<b>2*stdev</b>	6,6	3,9	1,5	8,0	1,2	14,3
	<b>%CVR</b>	5,9	9,7	12,8	4,4	7,3	7,3
	<b>aantal</b>	27	27	20	25	25	25
	<b>2*CVR</b>	12	19	26	9	15	15

LITERATUURLIJST

- <sup>1</sup> ISO 11905-1:1997 Water quality – Determination of nitrogen – Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate.
- <sup>2</sup> ISO 29441:2010 Water quality – Determination of total nitrogen after UV digestion – Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection.
- <sup>3</sup> 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.
- <sup>4</sup> EN 12260:2003 Water quality – Determination of nitrogen –Determination of bound nitrogen (TNb), following oxidation to nitrogen dioxide.
- <sup>5</sup> [https://esites.vito.be/sites/reflabos/2012/Online%20documenten/WAC\\_III\\_D.pdf](https://esites.vito.be/sites/reflabos/2012/Online%20documenten/WAC_III_D.pdf).
- <sup>6</sup> M. Wevers, C. Vanhoof, L. Goetelen, A. Cluyts, E. Poelmans, W. Wouters, J. De Wit en K. Tirez, *Bepaling van het totaal stikstofgehalte in afvalwater*, VITO rapport 2012/MANT/R/7, januari 2012, [https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/2011\\_bepaling\\_van\\_het\\_totaal\\_stikstofgehalte\\_in\\_afvalwater-finaal.pdf](https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/2011_bepaling_van_het_totaal_stikstofgehalte_in_afvalwater-finaal.pdf)