

Eindrapport

Vereenvoudiging en automatisatie van de ontsluiting van elementen in water

C. Vanhoof, F. Beutels, K. Duyssens, W. Wouters en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de Vlaamse overheid
2014/SCT/R/25

Februari 2014



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

SAMENVATTING

Voor het in routine uitvoeren van elementanalyses werd door de erkende laboratoria de vraag gesteld om de ontsluitingsprocedure van deze elementen in water te vereenvoudigen en te automatiseren. Dit kan leiden tot een hogere sample throughput en bijgevolg een kostenreductie bij de bepaling van elementen in water. Belangrijk hierbij is dat vergelijkbare resultaten worden bekomen met de huidige referentiemethode i.e. microgolfovenontsluiting en dit binnen de technische specificaties opgenomen in WAC/III/B/002 (NBN EN ISO 15587-1).

Voor deze evaluatie werden 17 afvalwater gedopeerd en onderworpen aan verschillende aqua regia ontsluitingsmethoden voor de bepaling van de volgende 24 elementen: Al, Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Cr, Co, Fe, Cu, Pb, Mn, Mo, Ni, Se, Te, Tl, Sn, Ti, Totaal P, V, Ag en Zn. Als ontsluitingsmethode werd enerzijds de referentiemethode met de microgolfoven (WAC/III/B/002) toegepast, en anderzijds de digestie met de verwarmbare destructieblok. Bij toepassing van de verwarmbare destructieblok werden de wegwerpbare recipiënten bij de digestie voorzien van ofwel een glazen bolcondensor, ofwel een plastic horlogeglas, ofwel een witte schroefdorp (vastdraaien en een ½ slag losdraaien).

Op basis van de bekomen resultaten kan men besluiten dat op het geteste concentratieniveau de 4 toegepaste methoden met aqua regia digestie resulteren in vergelijkbare resultaten voor de elementen As, Ba, Be, B, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Te, Tl, V, totaal P, Ag en Zn. Voor deze monsters kan er voldaan worden aan de eis van precisie (20%) en juistheid (10%) cfr de prestatie-eisen in bijlage 4.2.5.2 van VLAREM II. Voor de elementen Sb, Te, Tl had de relatief lagere gevoeligheid van de ICP-AES analyse voor deze elementen een invloed op de vastgestelde juistheid en precisie.

Voor de elementen Al en Ti is de aqua regia methode cfr ISO 15587-1 een operationeel gedefinieerde methode. Toepassen van een verschillende ontsluitingstemperatuur en/of -tijd kan resulteren in verschillende analyseresultaten, afhankelijk van de aanwezigheid van Al_2O_3 en/of TiO_2 in het afvalwater. Dit werd op een aantal afvalwater monsters vastgesteld en bevestigd dat voor de bepaling van de totaal gehalten (incl. TiO_2 , Al_2O_3 ?, SnO_2) een specifieke digestie cfr WAC/III/B/002 bijlage E dient te worden toegepast. Voor de parameter Al_2O_3 is bijkomend onderzoek vereist om dit te onderbouwen.

Deze studie bevestigt dat het gebruik van de verwarmbare digestieblok kan resulteren in een snellere geautomatiseerde digestiemethode die eenvoudig is in gebruik. Zowel het gebruik van een glazen bolcondensor, een plastic horlogeglas, als een (witte) schroefdop zijn mogelijk. Bij hergebruik van de recipiënten (bolcondensor/horlogeglas) is, naar analogie met de destructiebuizen van de microgolfdigestie, het risico op contaminatie van Fe, Cu en Zn bij het reinigingsproces een aandachtspunt.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	II
Lijst van tabellen	III
Lijst van figuren	IV
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
HOOFDSTUK 2. Ontsluiting van afvalwaters	3
2.1. Beschrijving	3
2.2. Resultaten per element	4
2.2.1. Aluminium	4
2.2.2. Antimoon	6
2.2.3. Arseen	8
2.2.4. Barium	9
2.2.5. Beryllium	10
2.2.6. Boor	12
2.2.7. Cadmium	13
2.2.8. Chroom	14
2.2.9. Kobalt	16
2.2.10. Ijzer	17
2.2.11. Koper	18
2.2.12. Lood	19
2.2.13. Mangaan	21
2.2.14. Molybdeen	22
2.2.15. Nikkel	24
2.2.16. Seleen	25
2.2.17. Tellurium	26
2.2.18. Thallium	28
2.2.19. Tin	29
2.2.20. Titanium	30
2.2.21. Totaal P	32
2.2.22. Vanadium	33
2.2.23. Zilver	35
2.2.24. Zink	36
2.3. Algemene bespreking resultaten	37
HOOFDSTUK 3. Besluit	42
Literatuurlijst	43

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Al	5
Tabel 2 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Sb	7
Tabel 3 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor As	8
Tabel 4 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Ba	9
Tabel 5 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Be	11
Tabel 6 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor B	12
Tabel 7 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Cd	13
Tabel 8 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Cr	15
Tabel 9 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Co	16
Tabel 10 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Fe	17
Tabel 11 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Cu	19
Tabel 12 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Pb	20
Tabel 13 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Mn	21
Tabel 14 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Mn	23
Tabel 15 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Ni	24
Tabel 16 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Se	25
Tabel 17 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Te	27
Tabel 18 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor TI	28
Tabel 19 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Sn	29
Tabel 20 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Ti	31
Tabel 21 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemeth. voor totaal P	32
Tabel 22 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor V	34
Tabel 23 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Ag	35
Tabel 24 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Zn	36
Tabel 25 Precisie en % bias (relatief) tussen Methode X (2, 3 en 4) en Methode 1, bekomen uit de analyse van 19 afvalwaters	38

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 (van links naar rechts): Verwarmingsblok, ontsluitingsrecipiënt, glazen bolcondensor en plastic horlogeglas	1
Figuur 2 Verwarmbare destructieblok met controller	4
Figuur 3 Ontsluitingstemperaturen i.f.v. ontsluitingstijd	5
Figuur 4 Al meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	6
Figuur 5 % CV _R van de 4 Al meetresultaten per monster	6
Figuur 6 Sb meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	7
Figuur 7 % CV _R van de 4 Sb meetresultaten per monster	7
Figuur 8 As meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	8
Figuur 9 % CV _R van de 4 As meetresultaten per monster	9
Figuur 10 Ba meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	10
Figuur 11 % CV _R van de 4 Ba meetresultaten per monster	10
Figuur 12 Be meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	11
Figuur 13 % CV _R van de 4 Be meetresultaten per monster	11
Figuur 14 B meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	12
Figuur 15 % CV _R van de 4 B meetresultaten per monster	13
Figuur 16 Cd meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	14
Figuur 17 % CV _R van de 4 Cd meetresultaten per monster	14
Figuur 18 Cr meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	15
Figuur 19 % CV _R van de 4 Cr meetresultaten per monster	15
Figuur 20 Co meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	16
Figuur 21 % CV _R van de 4 Co meetresultaten per monster	17
Figuur 22 Fe meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	18
Figuur 23 % CV _R van de 4 Fe meetresultaten per monster	18
Figuur 24 Cu meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	19
Figuur 25 % CV _R van de 4 Cu meetresultaten per monster	19
Figuur 26 Pb meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	20
Figuur 27 % CV _R van de 4 Pb meetresultaten per monster	21
Figuur 28 Mn meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	22
Figuur 29 % CV _R van de 4 Mn meetresultaten per monster	22
Figuur 30 Mo meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	23
Figuur 31 % CV _R van de 4 Mo meetresultaten per monster	23
Figuur 32 Ni meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	24
Figuur 33 % CV _R van de 4 Ni meetresultaten per monster	25
Figuur 34 Se meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	26
Figuur 35 % CV _R van de 4 Se meetresultaten per monster	26
Figuur 36 Te meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	27
Figuur 37 % CV _R van de 4 Te meetresultaten per monster	27
Figuur 38 Tl meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	28
Figuur 39 % CV _R van de 4 Tl meetresultaten per monster	29
Figuur 40 Sn meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	30
Figuur 41 % CV _R van de 4 Sn meetresultaten per monster	30
Figuur 42 Ti meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	31
Figuur 43 % CV _R van de 4 Ti meetresultaten per monster	32
Figuur 44 Totaal P meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	33
Figuur 45 % CV _R van de 4 totaal P meetresultaten per monster	33
Figuur 46 V meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	34
Figuur 47 % CV _R van de 4 V meetresultaten per monster	34

Figuur 48 Ag meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	35
Figuur 49 % CV _R van de 4 Ag meetresultaten per monster	36
Figuur 50 Zn meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden	37
Figuur 51 % CV _R van de 4 Zn meetresultaten per monster	37

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Voor het in routine uitvoeren van elementanalyses werd door de erkende laboratoria de vraag gesteld om de ontsluitingsprocedure van deze elementen in water te vereenvoudigen en te automatiseren. Dit kan leiden tot een hogere sample throughput en bijgevolg een kostenreductie bij de bepaling van elementen in water. Belangrijk hierbij is dat vergelijkbare resultaten worden bekomen met de huidige referentiemethode i.e. microgolfovenontsluiting en dit binnen de technische specificaties opgenomen in WAC/III/B/002 (NBN EN ISO 15587-1).

Een alternatief voor de zuurontsluiting met de microgolfoven is de inzetbaarheid van de verwarmbare destructieblok. Deze destructie omvat een semi-open digestie, waarbij men wegwerpbare ontsluitingsrecipiënten gebruikt die bovendien het overbrengen van de ontsluitingsvloeistof naar glazen maatkolven overbodig maken. Dit resulteert in een aanzienlijke vereenvoudiging van de procedure alsook in de mogelijkheid tot een verhoogde automatisatie bij het uitvoeren van routine analyses¹. In Figuur 1 (links) is een voorbeeld van een verwarmingsblok gegeven. Deze destructiemethode is eveneens geaccepteerd en wordt gebruikt in de Environmental Protection Agency (E.P.A.) Office of Water Methods (i.e. 200.2, 200.7, 200.8, 200.9, 245.1 and 365.1).

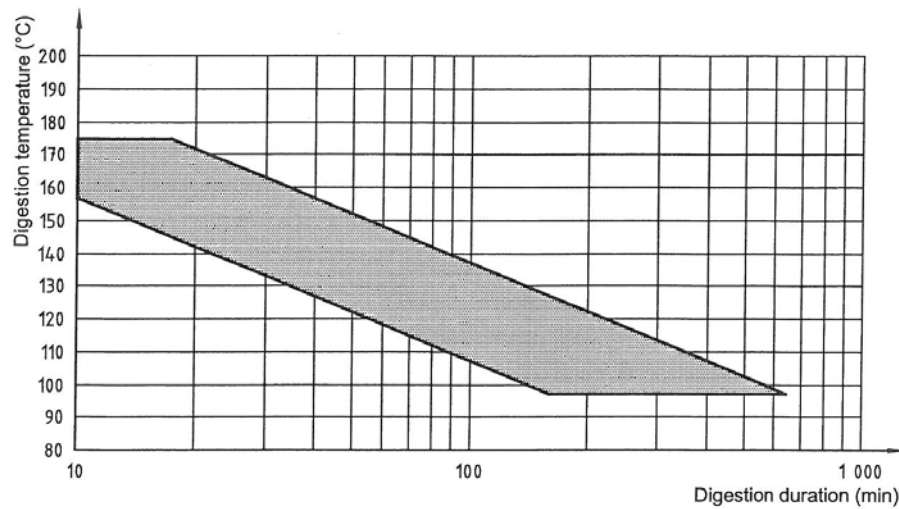


Figuur 1 (van links naar rechts): Verwarmingsblok, ontsluitingsrecipiënt, glazen bolcondensor en plastic horlogeglas

De huidige referentiemethoden voor de ontsluiting van afvalwaters zijn beschreven in WAC/III/B/001 (salpeterzuurontsluiting) en WAC/III/B/002 (aqua regia ontsluiting). Deze methoden zijn gebaseerd op NBN EN ISO 15587^{2,3}. In deze normmethode wordt gesteld dat in het geval van een semi-open digestie een “vapour recovery system” (damprecuperatiesysteem) moet gebruikt worden om verliezen als gevolg van vervluchtiging tegen te gaan. In eerste instantie werd bij gebruik van de verwarmbare destructieblok hiervoor de glazen bolcondenser aanbevolen, die op het ontsluitingsrecipiënt wordt geplaatst tijdens de ontsluiting. Gezien deze glazen bolcondenser na elke ontsluiting dient gereinigd te worden, werd de vraag gesteld door erkende laboratoria in hoeverre een plastic horlogeglas als kondensor kan worden gebruikt alsook of kan ontsloten worden in een recipiënt met een witte schroefdop die ½ draai wordt opengezet.

Naast mogelijke verliezen aan “vluchtige” elementen (bv. As, Se, Cd, Pb) dient ook de prestatie van deze snellere ontsluitingsmethoden geëvalueerd te worden t.o.v. de huidige referentiemethoden (WAC/III/B/002 en WAC/III/B/001). Hierin wordt gesteld dat de temperatuur bij de ontsluiting minstens de kooktemperatuur dient te zijn van het zuurmengsel

(103°C bij 101.3 kPa) en maximaal 175°C. Bij het kookpunt wordt een minimale ontsluitingstijd van 120 min vooropgesteld (conform diagram hieronder).



Het doel van deze studie is op een aantal reële en gedopeerde monsters een evaluatie te maken van deze vereenvoudigde ontsluitingsmethoden.

HOOFDSTUK 2. ONTSLUITING VAN AFVALWATERS

2.1. BESCHRIJVING

Voor deze studie werden door VMM 17 afvalwaters ter beschikking gesteld die als representatief voor de matrix afvalwater kunnen beschouwd worden. Deze zijn afkomstig van verschillende sectoren (oa. chemische industrie, metaalindustrie, voedingsindustrie). Aan alle afvalwaters werd voorafgaandelijk aan de ontsluiting een dopering van 100 µg/l van elk element uitgevoerd, met uitzondering van B en P. Boor werd niet gedopeerd en voor de bepaling van totaal P werd een spike van 2000 µg/l toegevoegd.

Verschillende aqua regia ontsluitingsmethoden werden uitgevoerd voor de bepaling van de volgende 24 elementen: Al, Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Cr, Co, Fe, Cu, Pb, Mn, Mo, Ni, Se, Te, Tl, Sn, Ti, Totaal P, V, Ag en Zn.

Als ontsluitingsmethode werd enerzijds de referentiemethode met de microgolfoven (WAC/III/B/002) toegepast, en anderzijds de digestie met de verwarmbare destructieblok (zie Figuur 2). Bij toepassing van de verwarmbare destructieblok werden verschillende methodieken toegepast.

De gedopeerde afvalwaters werden met aqua regia ontsloten volgens de volgende methoden:

- Methode 1: Microgolfovenontsluiting: in 15 min. opwarmen naar 160°C, 15 min. 160°C
- Methode 2: Verwarmbare destructieblok, recipiënten voorzien van glazen bolcondensor: 2u, 105°C
- Methode 3: Verwarmbare destructieblok, recipiënten voorzien van plastic horlogeglas: 2u, 105°C
- Methode 4: Verwarmbare destructieblok, recipiënten voorzien van witte schroefdop (na vastdraaien, ½ slag losdraaien): 2u, 105°C

Praktische uitvoering microgolfdestructie: Een homogeen substaal (afvalwater) van 25 ml werd afgewogen in een kwarts destructiebuis, waaraan een dopering (100 µg/l) van de verschillende elementen (uitgezonderd B) werd uitgevoerd. Vervolgens werd 6 ml HCl en 2 ml HNO₃ toegevoegd. De microgolfoven werd opgewarmd naar 160°C in 20 minuten en gedurende 20 min. bij deze temperatuur gehouden. Vervolgens werden de digestieoplossingen afgekoeld tot kamertemperatuur en aangelengd tot 50 ml met ultrapuur water. Voorafgaandelijk aan de ICP-AES analyse werd geen filtratie uitgevoerd.

Reinigingsprocedure: Elke destructiebuis werd tussen elke destructiereeks gereinigd met 6 ml HCl en 2 ml HNO₃. De microgolfoven werd opgewarmd naar 160°C in 20 minuten en gedurende 20 min. bij deze temperatuur gehouden. Vervolgens werden de destructieoplossingen afgekoeld tot kamertemperatuur.

Praktische uitvoering verwarmbare destructieblok: Een homogeen substaal (afvalwater) van 25 ml werd afgewogen in een polypropyleen digestiebuis van 50 ml, waaraan een dopering (100 µg/l) van de verschillende elementen (uitgezonderd B) werd uitgevoerd. Vervolgens werd 6 ml HCl en 2 ml HNO₃ toegevoegd. De digestiebuis werd afgesloten met ofwel een (witte) schroefdop die ½ slag werd losgedraaid na vastdraaien (methode 4) ofwel een plastic horlogeglas (methode 3), ofwel een glazen bolcondensor (methode 2). Aansluitend werden de destructiebuizen in de verwarmingsblok geplaatst. De oplossingen werden opgewarmd naar 105°C en gedurende 2 uur bij deze temperatuur gehouden. Vervolgens werden de digestieoplossingen afgekoeld tot

kamertemperatuur en aangelengd tot 50 ml met ultrapuur water. Voorafgaandelijk aan de ICP-AES analyse werd een filtratie uitgevoerd.

Reinigingsprocedure: De digestiebuizen en de witte deksels zijn voor éénmalig gebruik en dienen bijgevolg niet gereinigd te worden. De bolkoelers worden overnacht in een zuurbad met 10% HNO_3 geplaatst, vervolgens worden ze nog een ½ u in een ultrasoonbad bij kamertemperatuur geplaatst. De horlogeglazen worden gespoeld met ultra puur water.

Er werden ook, per methode, 2 onafhankelijke controlemonsters met een concentratie van 100 g/l aan bovenstaande elementen en 2 blanco monsters gedestruueerd.

De gedestruueerde monsters werden vervolgens geanalyseerd met ICP-AES voor de bepaling van de 24 elementen. De ICP-AES metingen werden uitgevoerd met een Optima 3000 DV (Perkin Elmer) ICP-AES systeem in axiale meetrichting.



Figuur 2 Verwarmbare destructieblok met controller

2.2. RESULTATEN PER ELEMENT

Per element werd de volgende verwerking uitgevoerd:

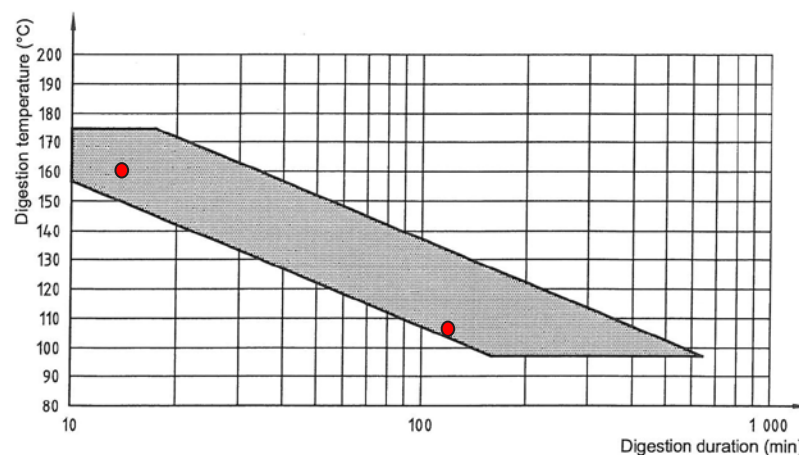
- De bekomen meetresultaten van de 19 geanalyseerde afvalwaters en de 2 onafhankelijke controlemonsters (QC1 en QC2, met destructie) werden grafisch uitgezet, waarbij per monster de 4 methoden naast elkaar zijn weergegeven.
- Per monster werd de % variatiecoëfficiënt ($\% \text{CV}_R$) berekend van de 4 meetresultaten bekomen met de 4 methoden, wat een beeld geeft van de spreiding indien de verschillende methoden werden toegepast.
- Uit de % variatiecoëfficiënt van de 19 geanalyseerde afvalwaters werd een gepoolde CV_R berekend (= gemiddelde waarde van alle CV_R).
- Per monster werd het % verschil berekend tussen de methode met destructieblok (Methode 2, 3 en 4, resp.) en de referentiemethode (Methode 1, microgolfoven). Uit deze getallen (berekend bij de 19 geanalyseerde afvalwaters) werd het minimum, het maximum, de gemiddelde waarde en de standaarddeviatie van deze % verschillen berekend.

2.2.1. ALUMINIUM

In Figuur 4 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Al en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Al in de oorspronkelijke monsters aanwezig is (alle meetwaarden liggen boven de spike waarde van

100 µg/l). Bij vergelijking van de 4 methoden kan worden vastgesteld dat bij toepassing van de microgolfoven (Methode 1) de bekomen meetwaarden voor een aantal monsters beduidend hoger liggen in vergelijking met de methoden met destructieblok. Dit komt ook tot uiting bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 1). De meetresultaten van de verschillende destructieprocedures met destructieblok (Methode 2, 3 en 4) daarentegen geven vergelijkbare resultaten.

De verschillen in resultaten tussen de microgolf en de destructieblok kunnen mogelijks worden toegeschreven aan de vorm van het aanwezige Al in de afvalwaters en het feit dat de destructie met de microgolf (hogere temperatuur) efficiënter is dan deze met de destructieblok. In ISO 15587-1 (aqua regia digestie) is immers in het toepassingsgebied aangegeven dat niet alle elementen (bv. aanwezig onder vorm van refractaire verbindingen zoals SiO_2 , TiO_2 en Al_2O_3) volledig worden vrijgezet. Niettegenstaande de methode met de microgolf en de methoden met de destructieblok qua tijd en temperatuur zijn uitgevoerd conform de specificaties beschreven in ISO 15587-1 worden toch verschillen in resultaten vastgesteld (Microgolf: 15 minuten bij 160°C en destructieblok: 120 minuten bij 105°C, zie Figuur 3).

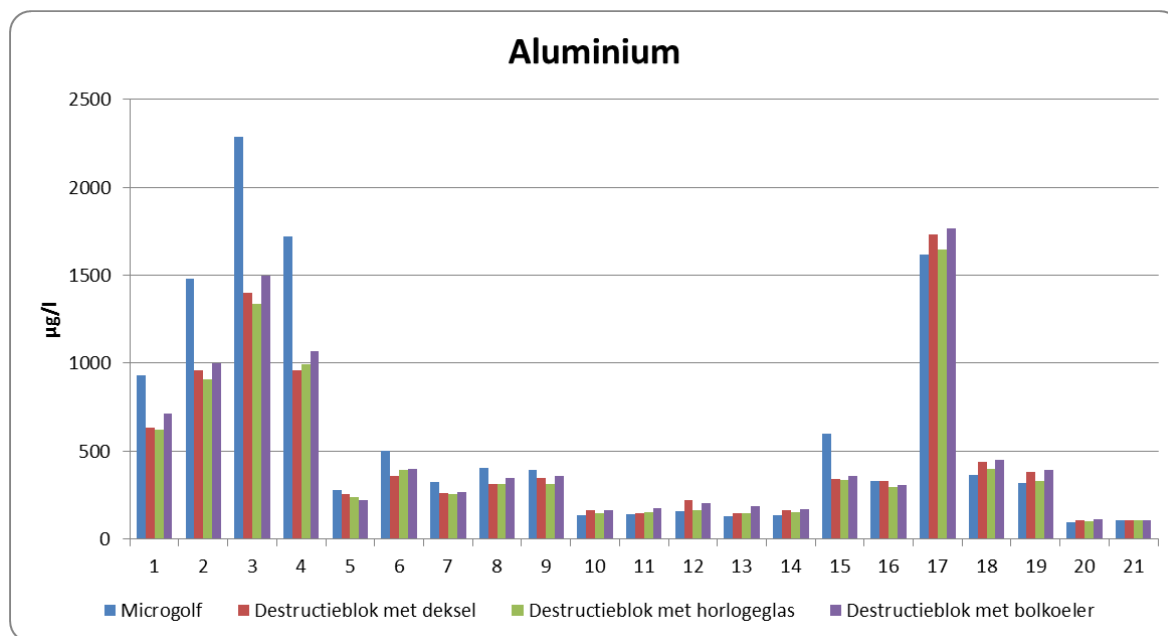


Figuur 3 Ontsluitingstemperaturen i.f.v. ontsluitingstijd

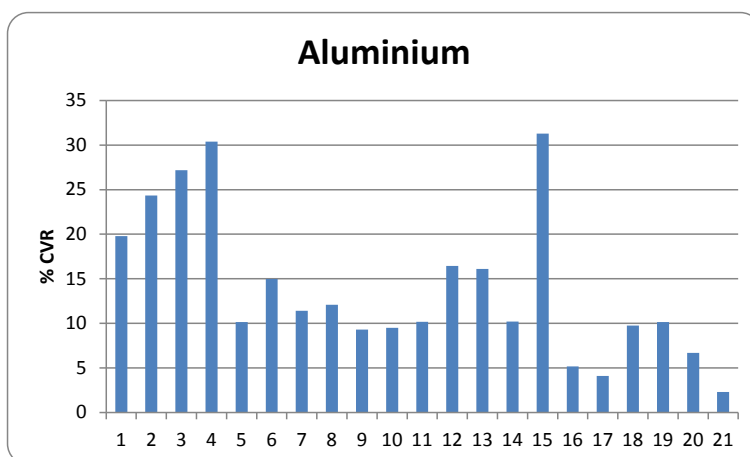
Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Al meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 5) zijn de % CV_R waarden van de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 7%. Bij 14 afvalwaters ligt de spreiding tussen de 4 onafhankelijke meetresultaten beneden 10 à 15%, terwijl bij 5 afvalwaters deze oploopt tot zelfs 30%. Deze hoge % CV_R waarden zijn toe te schrijven aan de verhoogde waarde met de microgolfoven destructie in vergelijking met de destructieblok. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 15%.

Tabel 1 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Al

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-57	34	-11	29
% verschil Meth3-Meth1	-57	14	-16	25
% verschil Meth4-Meth1	-50	37	-6	28



Figuur 4 Al meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 5 % CV_R van de 4 Al meetresultaten per monster

2.2.2. ANTIMOON

In Figuur 6 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Sb en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Sb niet significant aanwezig is in de oorspronkelijke monsters en bijgevolg enkel de spike waarde van 100 µg/l wordt gemeten.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Sb meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 7) zijn alle % CV_R waarden van de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 5%. Bij alle afvalwaters ligt de spreiding tussen de 4 onafhankelijke meetresultaten beneden 10%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 4.8%.

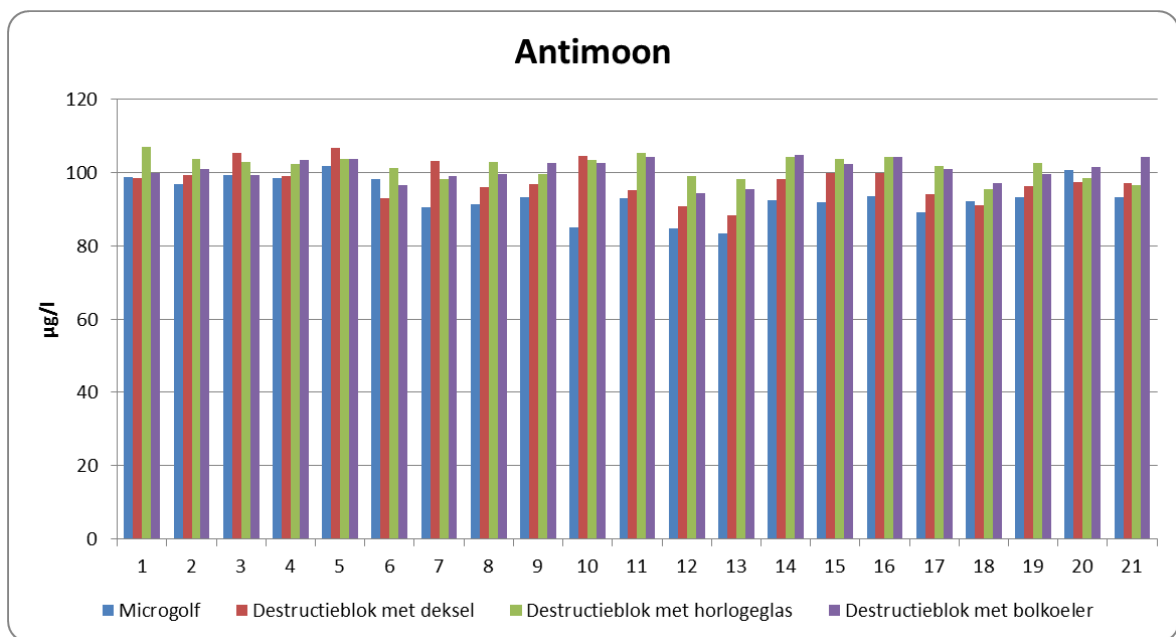
Niettegenstaande kan worden vastgesteld dat bij toepassing van de microgolfoven (Methode 1) voor een aantal monsters de gemeten waarden 10 tot 15% afwijken van de gedopeerde waarde.

Deze afwijking kan eerder worden toegeschreven aan de ICP-AES analyse (lage gevoeligheid) dan aan de uitgevoerde destructiemethode. Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 2) wordt immers vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 10% met een standaarddeviatie van max. 5.5%.

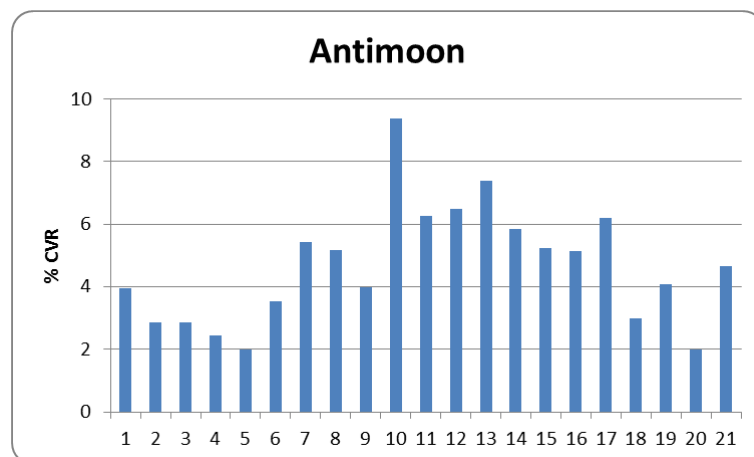
Bij toepassing van de ontsluiting met destructieblok (semi-open systeem) wordt geen vervluchtiging van antimoon vastgesteld.

Tabel 2 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Sb

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-5.7	21	4.9	5.5
% verschil Meth3-Meth1	1.9	10	9.4	5.0
% verschil Meth4-Meth1	-1.8	19	7.9	5.3



Figuur 6 Sb meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 7 % CV_R van de 4 Sb meetresultaten per monster

2.2.3. ARSEEN

In Figuur 8 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element As en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat hoofdzakelijk As aanwezig is van de dopering (100 µg/l). Enkel bij een aantal monsters is een laag gehalte aan As (< 25 µg/l) origineel aanwezig. Tussen de verschillende resultaten, onafhankelijk van de destructiemethode, is er een grote mate van overeenkomst.

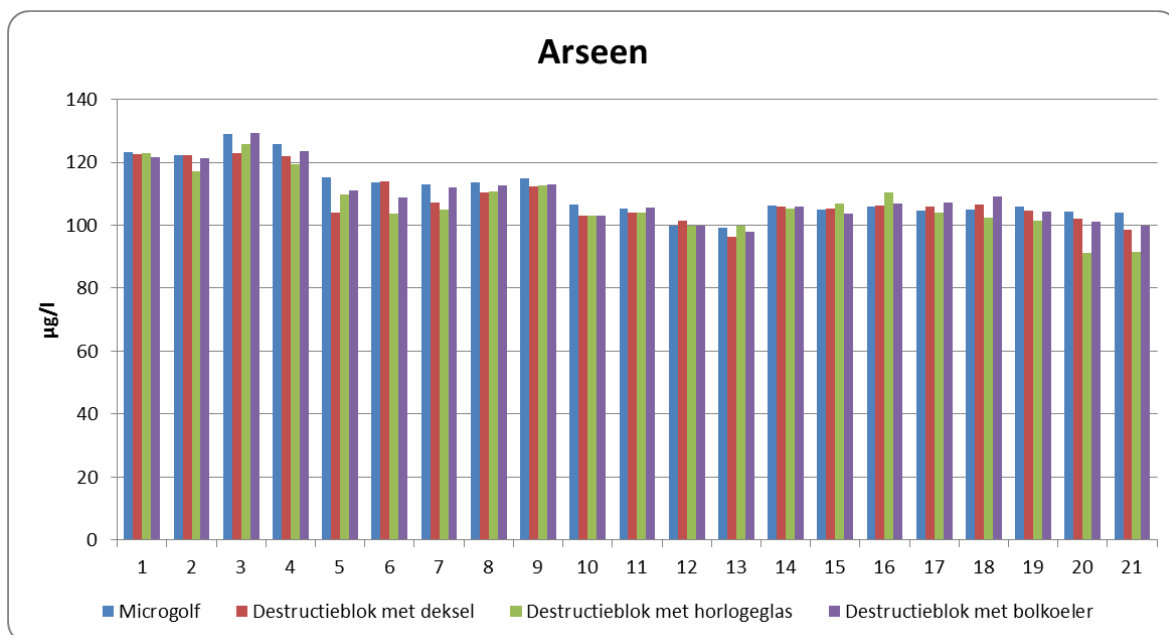
Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 As meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 9) zijn alle % CV_R waarden van de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 6%. Bij alle afvalwaters ligt de spreiding tussen de 4 onafhankelijke meetresultaten beneden 5%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 1.9%.

Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 3) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 3% met een standaarddeviatie van max. 3.1%.

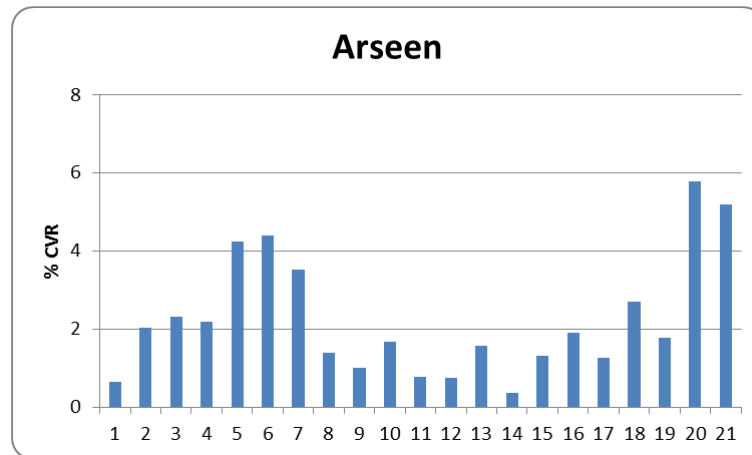
Bij toepassing van de ontsluiting met destructieblok (semi-open systeem) wordt geen vervluchtiging van arseen vastgesteld.

Tabel 3 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor As

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-10	1.3	-1.8	2.9
% verschil Meth3-Meth1	9.1	4.2	-2.4	3.1
% verschil Meth4-Meth1	-4.3	3.8	-0.8	1.9



Figuur 8 As meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 9 % CV_R van de 4 As meetresultaten per monster

2.2.4. BARIUM

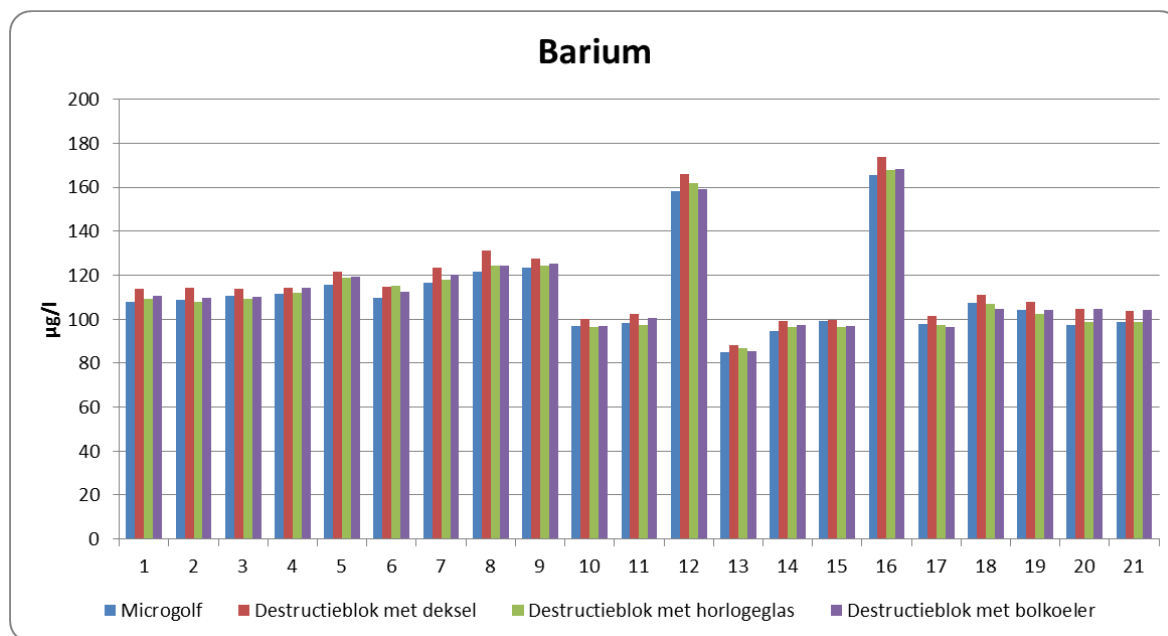
In Figuur 10 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Ba en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Ba in een aantal monsters origineel aanwezig is, bij een 10-tal monsters wordt enkel de gedopeerde waarde van 100 µg/l teruggevonden. Tussen de verschillende resultaten, onafhankelijk van de destructiemethode, is er een grote mate van overeenkomst.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Ba meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 11) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 4%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 2.1%.

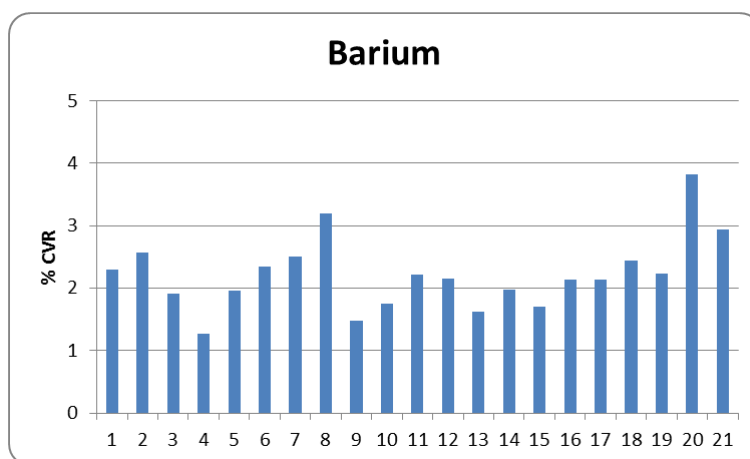
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 4) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 5% met een standaarddeviatie van max. 1.8%.

Tabel 4 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Ba

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	0.8	7.4	4.1	1.4
% verschil Meth3-Meth1	-2.7	5.1	0.6	1.8
% verschil Meth4-Meth1	-2.6	3.1	1.0	1.8



Figuur 10 Ba meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 11 % CV_R van de 4 Ba meetresultaten per monster

2.2.5. BERYLLIUM

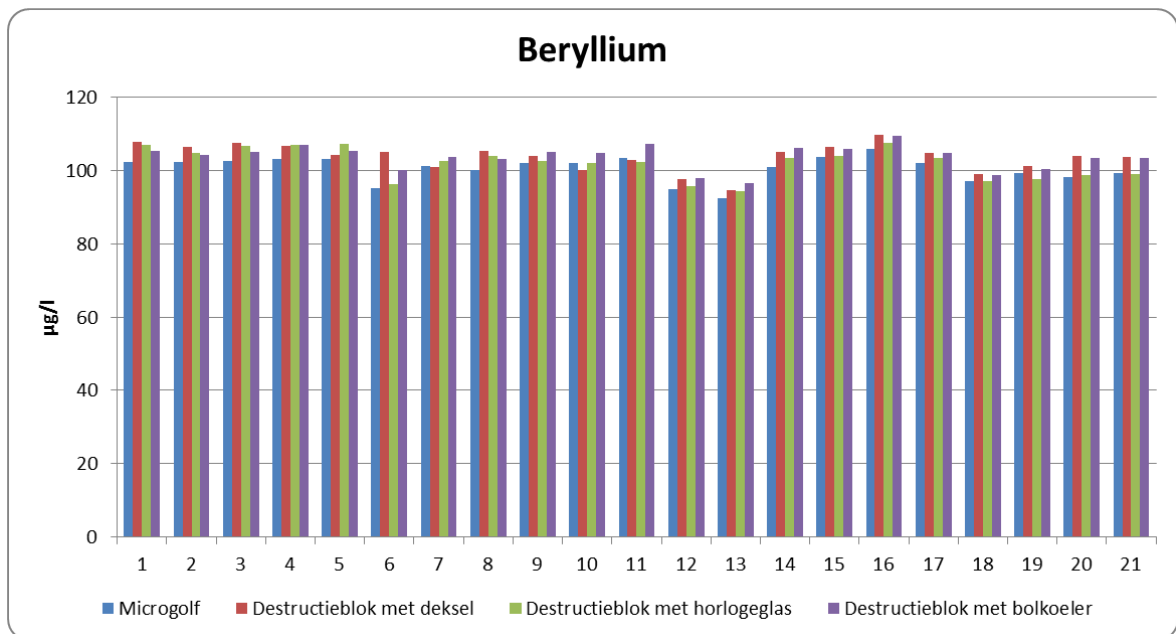
In Figuur 12 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Be en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Be niet significant aanwezig is in het originele monster en dat enkel de gedopeerde waarde van 100 µg/l wordt teruggevonden. Tussen de verschillende resultaten, onafhankelijk van de destructiemethode, is er een grote mate van overeenkomst.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Be meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 13) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 5%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 1.8%.

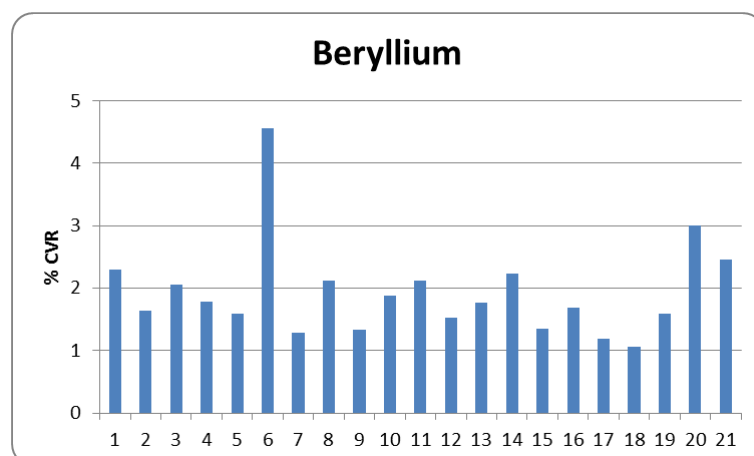
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 5) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 3% met een standaarddeviatie van max. 2.6%.

Tabel 5 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Be

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-1.9	10	2.8	2.6
% verschil Meth3-Meth1	-1.6	4.4	1.6	1.8
% verschil Meth4-Meth1	1.3	5.2	3.0	1.1



Figuur 12 Be meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 13 % CV_R van de 4 Be meetresultaten per monster

2.2.6. BOOR

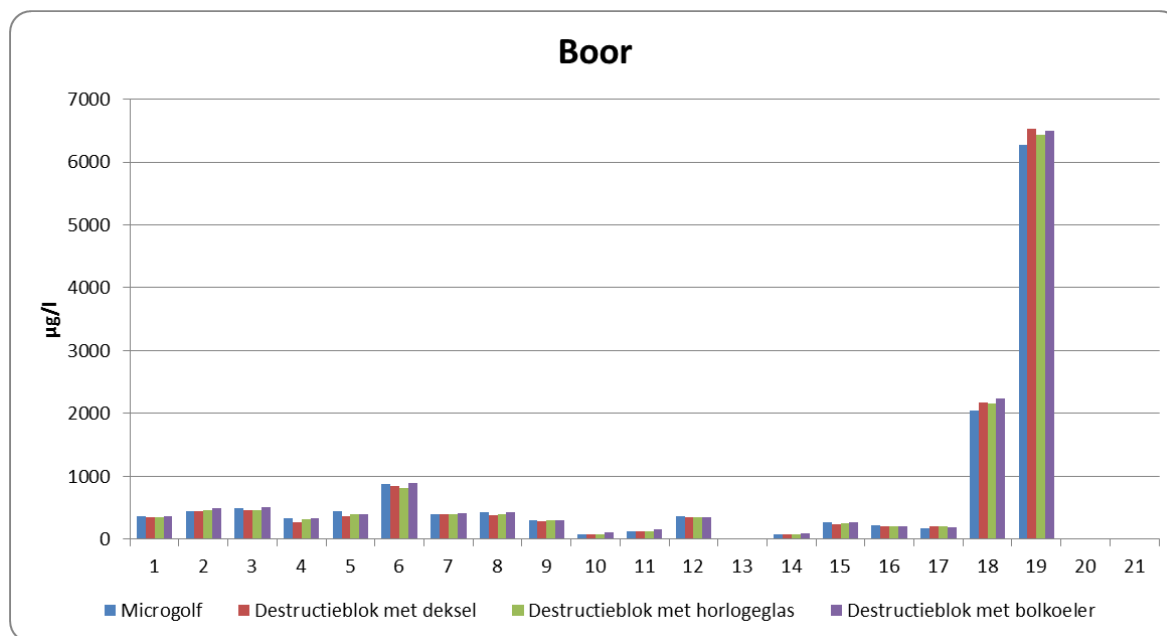
In Figuur 12 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters weergegeven voor het element B en dit voor de 4 methoden. Er werd geen dopering van boor uitgevoerd, het gemeten gehalte is het gehalte aanwezig in het originele monster. Tussen de verschillende resultaten, onafhankelijk van de destructiemethode, is er een grote mate van overeenkomst.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 B meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 14) zijn de % CV_R waarden van de afvalwaters, met uitzondering van monster 10, beneden de 10%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 5.9%. Bij monster 10 loopt de spreiding op tot 20%, echter de gemeten concentratie aan B is relatief laag en bedraagt ± 100 µg/l (rapportage-eis VLAREM II bijlage 4.2.5.2. < 200 µg/l).

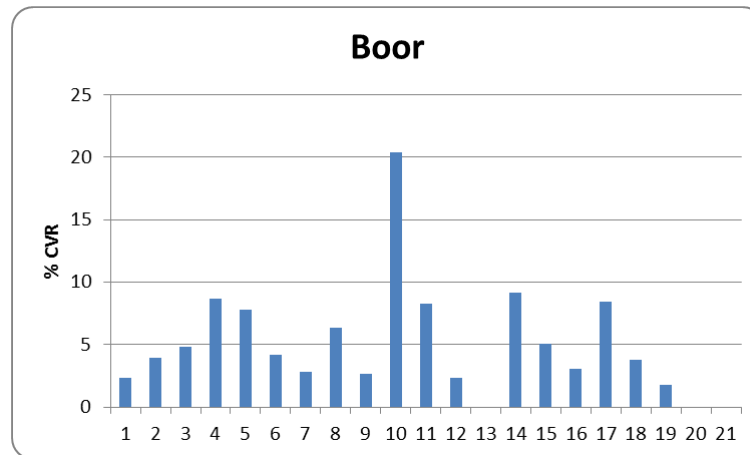
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 6) worden ad hoc een aantal grotere afwijkingen vastgesteld (tot 20%), echter het gemiddelde verschil is kleiner is dan 5% met een standaarddeviatie van max. 10%.

Tabel 6 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor B

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-20	19	-4,8	9,1
% verschil Meth3-Meth1	-12	17	-1,8	6,9
% verschil Meth4-Meth1	-12	36 (bij 100 µg/l)	4,5	9,9



Figuur 14 B meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 15 % CV_R van de 4 B meetresultaten per monster

2.2.7. CADMIUM

In Figuur 16 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Cd en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Cd niet significant aanwezig is in het originele monster en dat enkel de gedopeerde waarde van 100 µg/l wordt teruggevonden. Tussen de verschillende resultaten, onafhankelijk van de destructiemethode, is er een grote mate van overeenkomst.

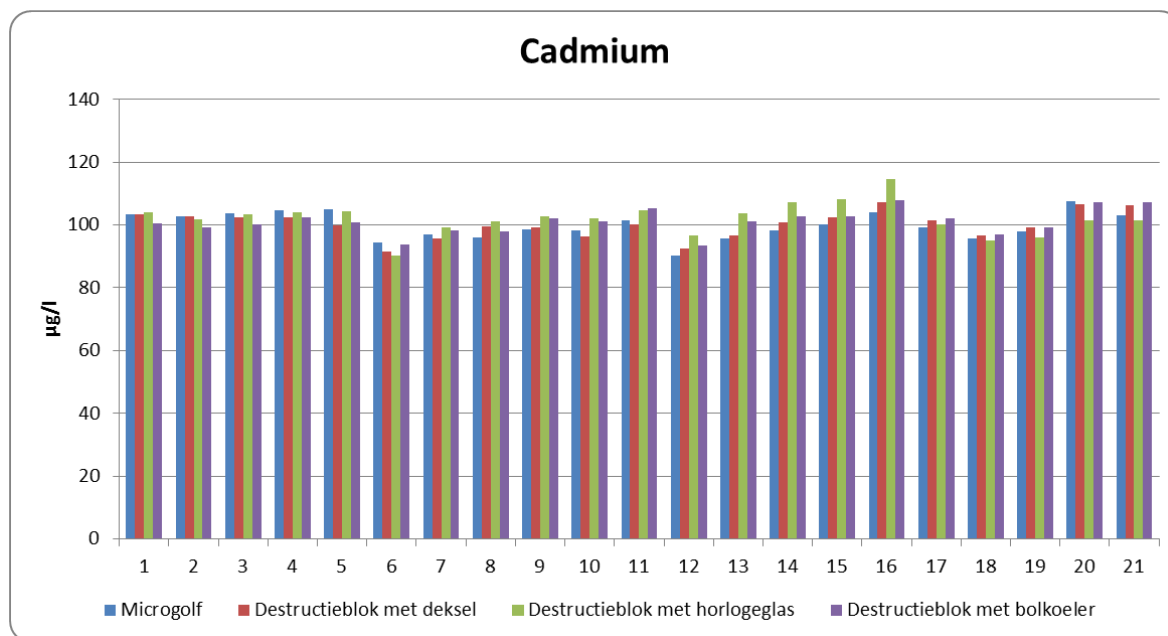
Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Cd meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 17) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 5%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 2.3%.

Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 5) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 3% met een standaarddeviatie van max. 4.1%.

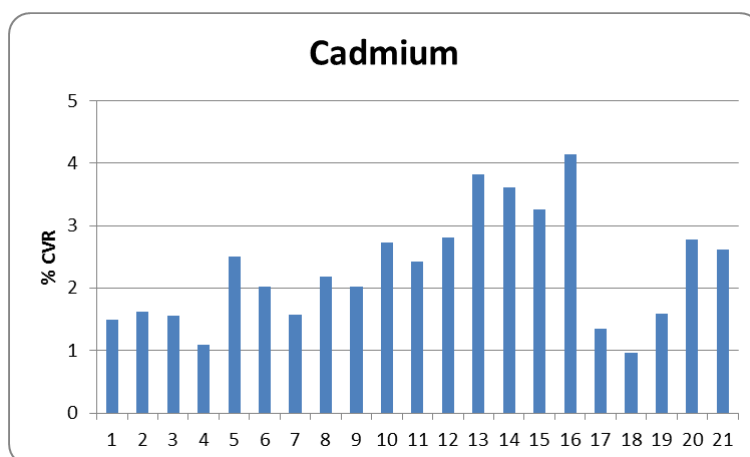
Bij toepassing van de ontsluiting met destructieblok (semi-open systeem) wordt geen vervluchtiging van cadmium vastgesteld.

Tabel 7 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Cd

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-5.1	3.6	0.1	2.3
% verschil Meth3-Meth1	-4.3	9.8	2.7	4.1
% verschil Meth4-Meth1	-4.0	5.4	1.1	3.0



Figuur 16 Cd meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 17 % CV_R van de 4 Cd meetresultaten per monster

2.2.8. CHROOM

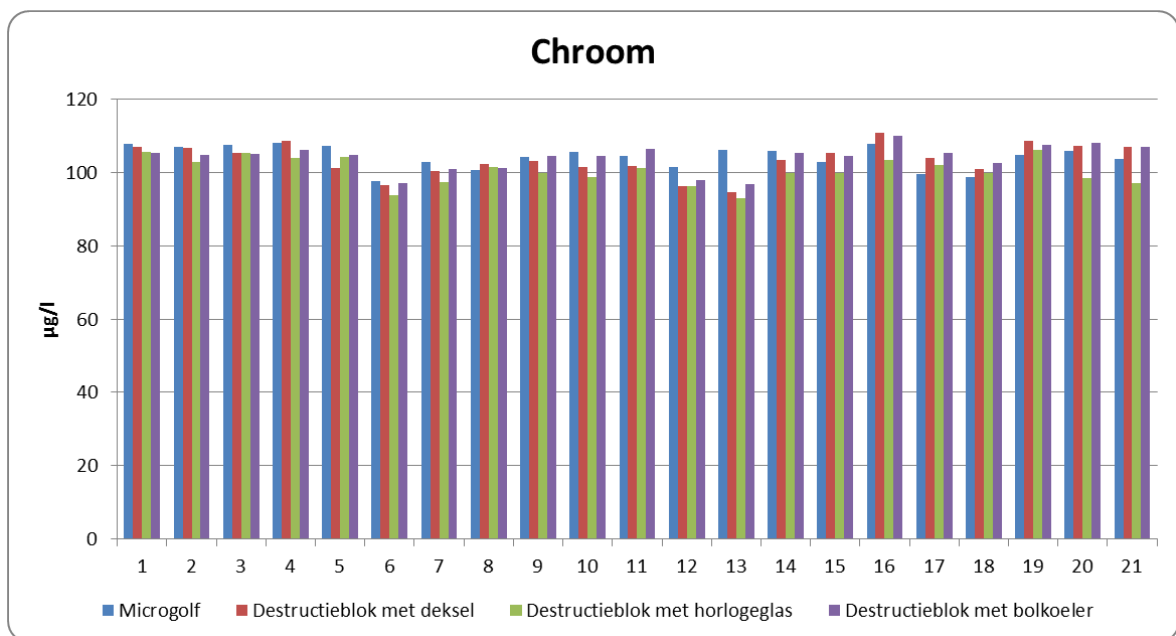
In Figuur 18 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Cr en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Cr niet significant aanwezig is in het originele monster en dat enkel de gedopeerde waarde van 100 µg/l wordt teruggevonden. Tussen de verschillende resultaten, onafhankelijk van de destructiemethode, is er een grote mate van overeenkomst.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Cr meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 17) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 6%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 2.2%.

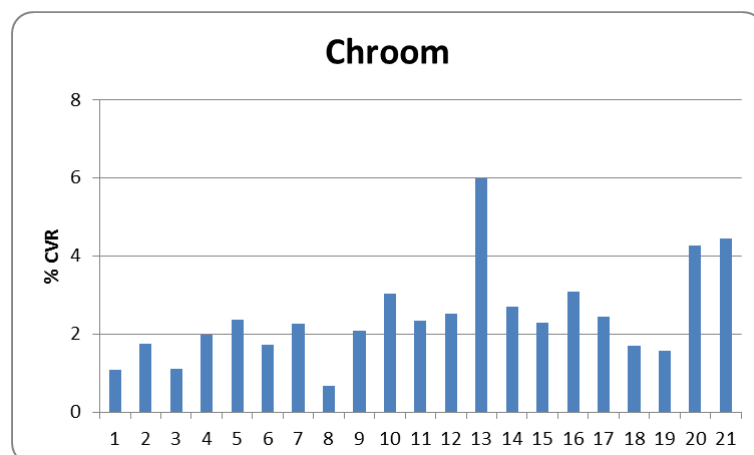
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 8) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 4% met een standaarddeviatie van max. 3.8%.

Tabel 8 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Cr

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-11	4.3	-1.2	3.8
% verschil Meth3-Meth1	-13	2.5	-3.4	3.5
% verschil Meth4-Meth1	-9	5.7	-0.5	3.2



Figuur 18 Cr meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 19 % CV_R van de 4 Cr meetresultaten per monster

2.2.9. KOBALT

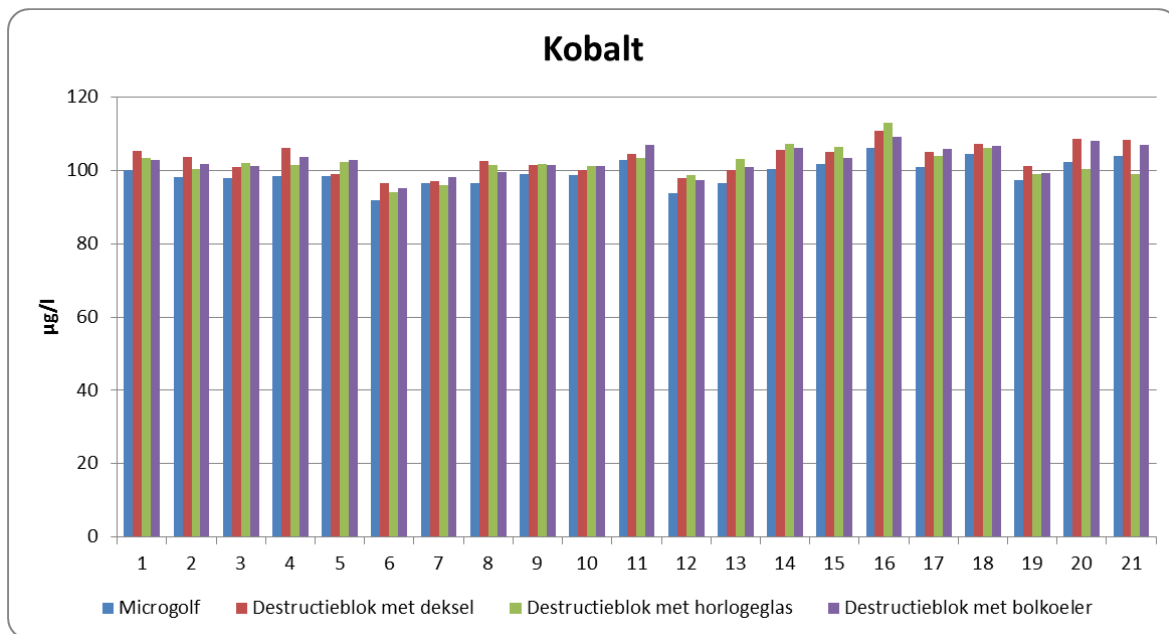
In Figuur 20 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Co en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Co niet significant aanwezig is in het originele monster en dat enkel de gedopeerde waarde van 100 µg/l wordt teruggevonden. Tussen de verschillende resultaten, onafhankelijk van de destructiemethode, is er een grote mate van overeenkomst.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Co meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 17) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 4%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 2.1%.

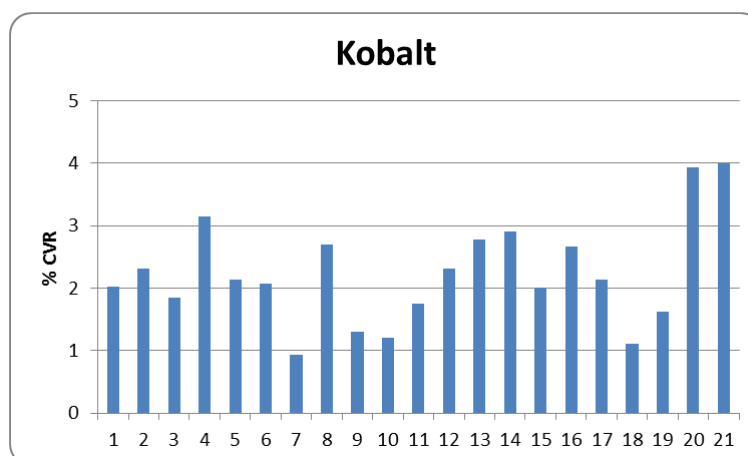
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 9) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 4% met een standaarddeviatie van max. 2.0%.

Tabel 9 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Co

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	0.6	7.4	3.7	1.8
% verschil Meth3-Meth1	-0.5	6.7	3.4	2.0
% verschil Meth4-Meth1	1.6	5.6	3.4	1.2



Figuur 20 Co meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 21 % CV_R van de 4 Co meetresultaten per monster

2.2.10. IJZER

In Figuur 22 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Fe en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Fe in alle originele monsters aanwezig is.

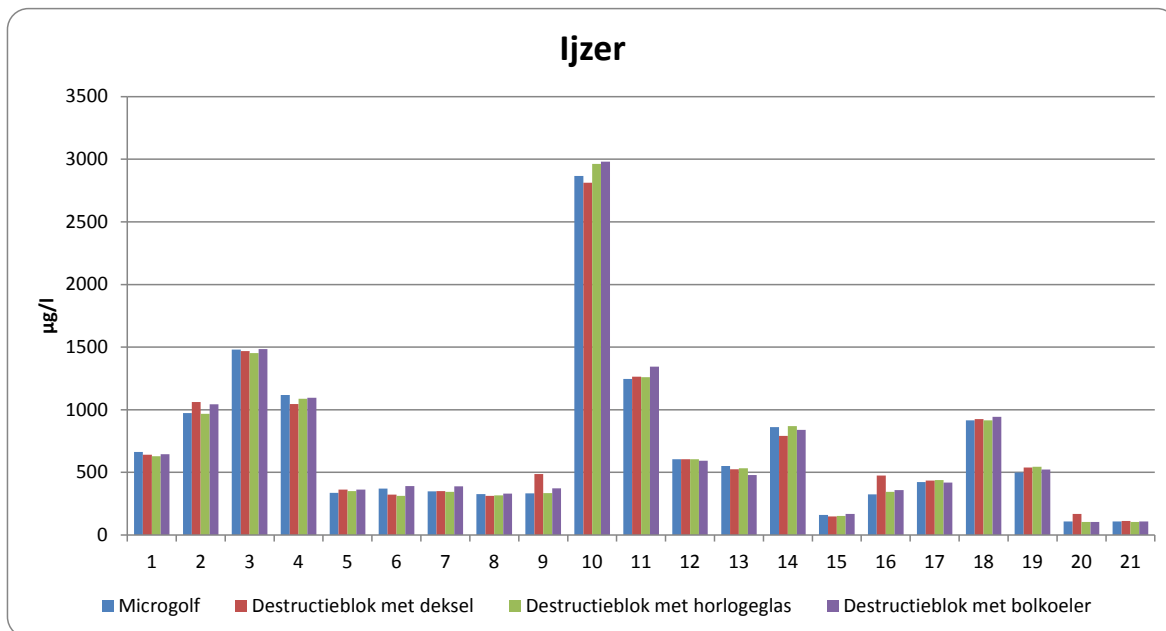
Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Fe meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 23) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 25%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 5.3%.

Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 10) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 3% met een standaarddeviatie van max. 14%.

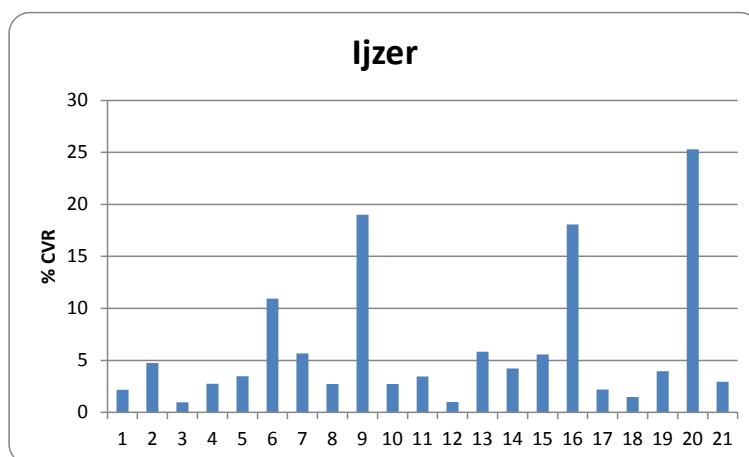
Bij gebruik van de destructieblok met bolkoeler werden bij 3 monsters (Monster 5, 12, 19) voor Fe uitschieters vastgesteld. Bij hermeting (destructie+meting) werden Fe gehalten bekomen die op een vergelijkbaar niveau lagen met deze bekomen bij de andere toegepaste destructiemethoden. Mogelijks treedt er een contaminatie op bij het reinigen van de bolkoelers. Deze werden in een verdund HNO₃ (10%) zuurbad overnacht gereinigd. Het reinigingsproces is een aandachtspunt bij toepassing van deze methodiek. Bij het element Zn werd eveneens bij 1 monster een uitschieter gedetecteerd.

Tabel 10 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Fe

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-14	37	2.8	14
% verschil Meth3-Meth1	-17	8.8	-0.7	5.4
% verschil Meth4-Meth1	-14	11	2.8	6.1



Figuur 22 Fe meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 23 % CV_R van de 4 Fe meetresultaten per monster

2.2.11. KOPER

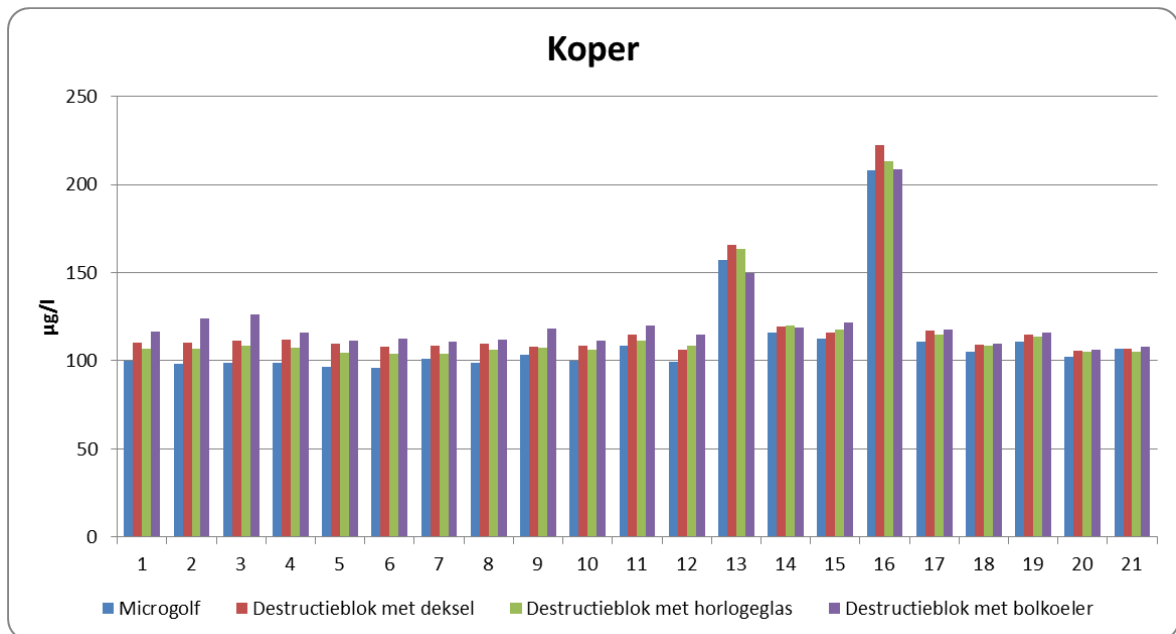
In Figuur 24 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Cu en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Cu slechts beperkt aanwezig is in de originele monsters.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Cu meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 25) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 11%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 5.0%.

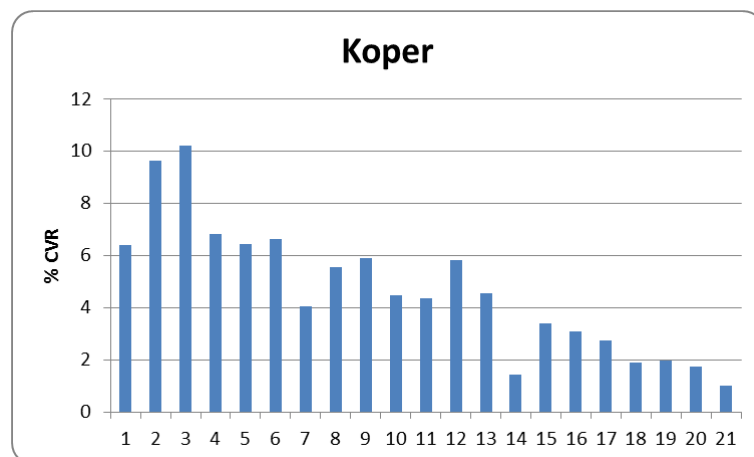
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 11) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 11% met een standaarddeviatie van max. 7.4%.

Tabel 11 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Cu

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	3.0	12	7.6	3.4
% verschil Meth3-Meth1	2.3	9.2	5.5	2.5
% verschil Meth4-Meth1	-4.7	24	11	7.4



Figuur 24 Cu meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden

Figuur 25 % CV_R van de 4 Cu meetresultaten per monster

2.2.12. Lood

In Figuur 26 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Pb en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Pb niet significant aanwezig is in het originele monster en dat enkel de gedopeerde waarde van 100 µg/l wordt teruggevonden. Tussen de verschillende resultaten, onafhankelijk van de destructiemethode, is er een grote mate van overeenkomst.

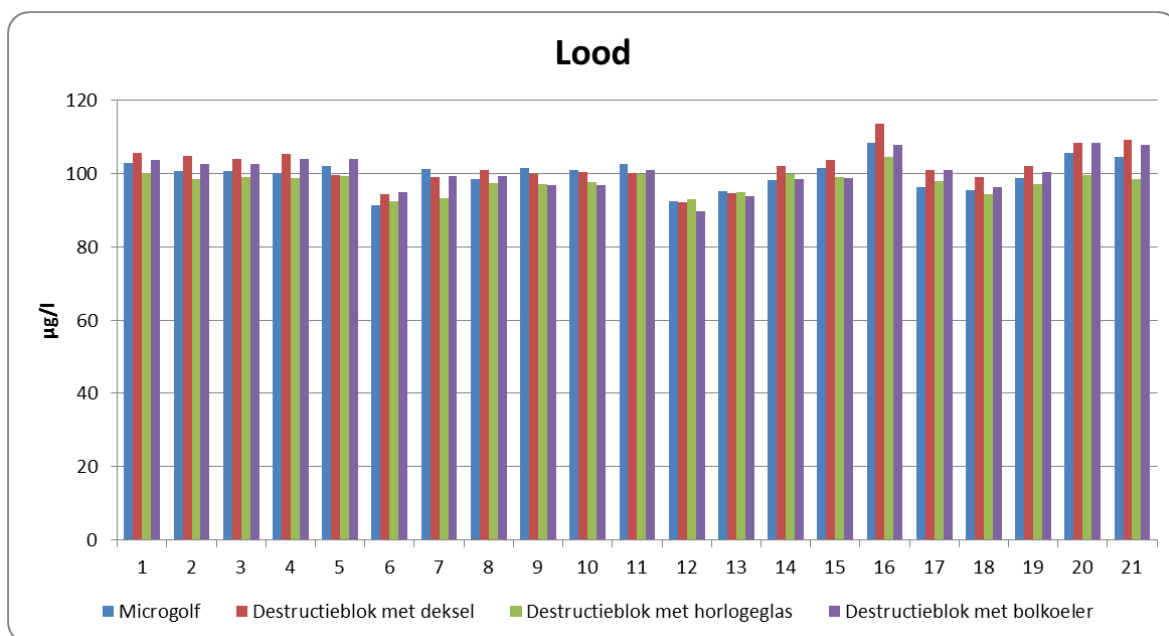
Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Pb meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 17) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 5%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 2.1%.

Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 12) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 2% met een standaarddeviatie van max. 2.7%.

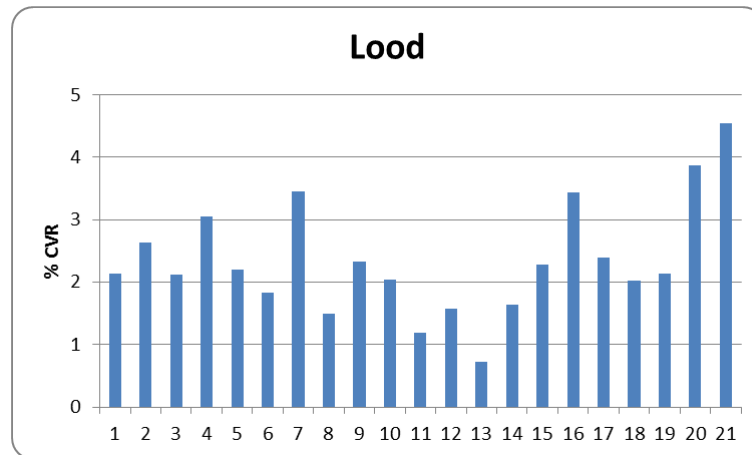
Bij toepassing van de ontsluiting met destructieblok (semi-open systeem) wordt geen vervluchtiging van lood vastgesteld.

Tabel 12 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Pb

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-2.5	5.0	1.7	2.7
% verschil Meth3-Meth1	-8.1	1.8	-1.8	2.3
% verschil Meth4-Meth1	-4.7	4.9	0.1	2.7



Figuur 26 Pb meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 27 % CV_R van de 4 Pb meetresultaten per monster

2.2.13. MANGAAN

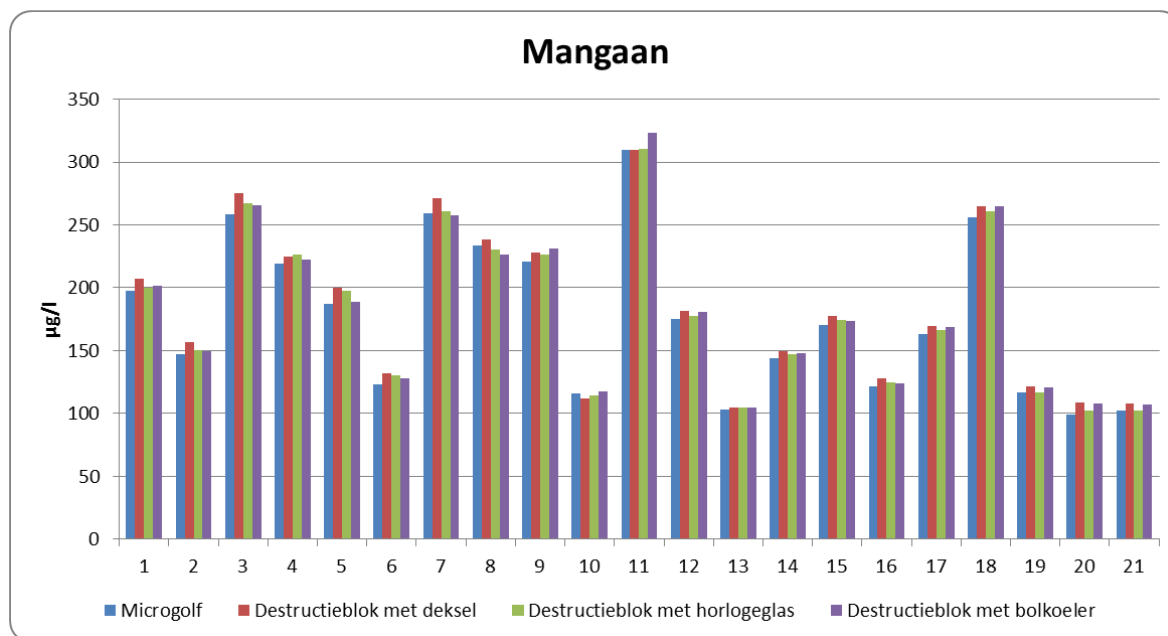
In Figuur 28 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Mn en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Mn aanwezig is in een aantal originele monsters, bij een beperkt aantal wordt enkel de gedopeerde waarde van 100 $\mu\text{g/l}$ teruggevonden. Tussen de verschillende resultaten, onafhankelijk van de destructiemethode, is er een grote mate van overeenkomst.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Mn meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 29) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 5%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 2.0%.

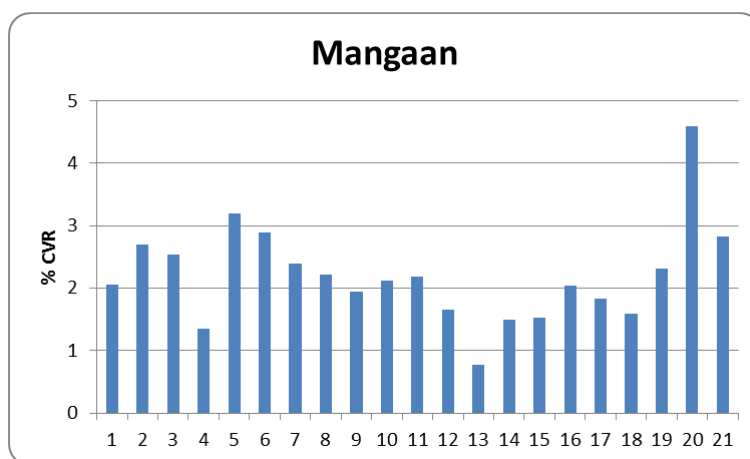
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 13) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 4% met een standaarddeviatie van max. 2.5%.

Tabel 13 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Mn

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-3.7	6.6	3.6	2.5
% verschil Meth3-Meth1	-1.4	5.5	1.8	1.8
% verschil Meth4-Meth1	-3.3	4.6	2.1	1.9



Figuur 28 Mn meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 29 % CV_R van de 4 Mn meetresultaten per monster

2.2.14. MOLYBDEEN

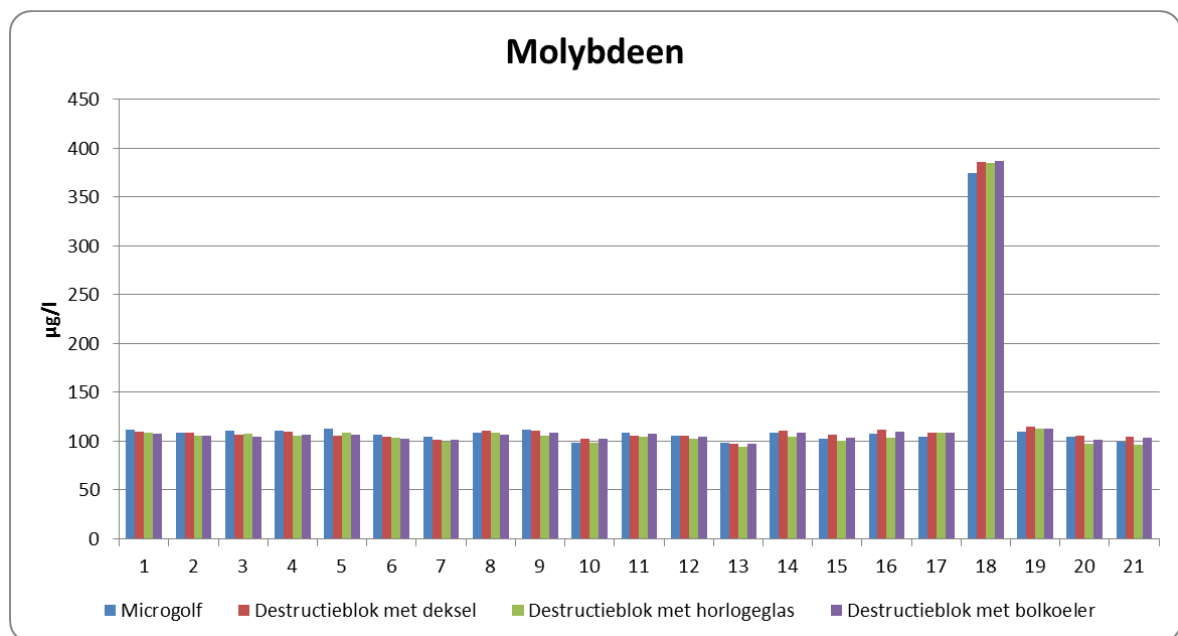
In Figuur 30 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Mo en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Mn slechts in 1 monster origineel aanwezig is, bij de andere monsters wordt enkel de gedopeerde waarde van 100 µg/l teruggevonden. Tussen de verschillende resultaten, onafhankelijk van de destructiemethode, is er een grote mate van overeenkomst.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Mo meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 31) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 5%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 2.1%.

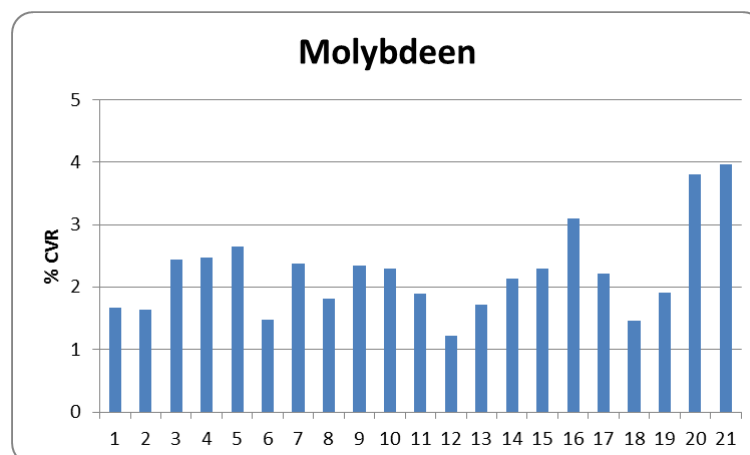
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 14) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 3% met een standaarddeviatie van max. 3.2%.

Tabel 14 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Mn

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-6.0	4.7	0.3	3.2
% verschil Meth3-Meth1	-5.7	4.2	-2.1	2.9
% verschil Meth4-Meth1	-5.9	4.5	-1.1	3.2



Figuur 30 Mo meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 31 % CV_R van de 4 Mo meetresultaten per monster

2.2.15. NIKKEL

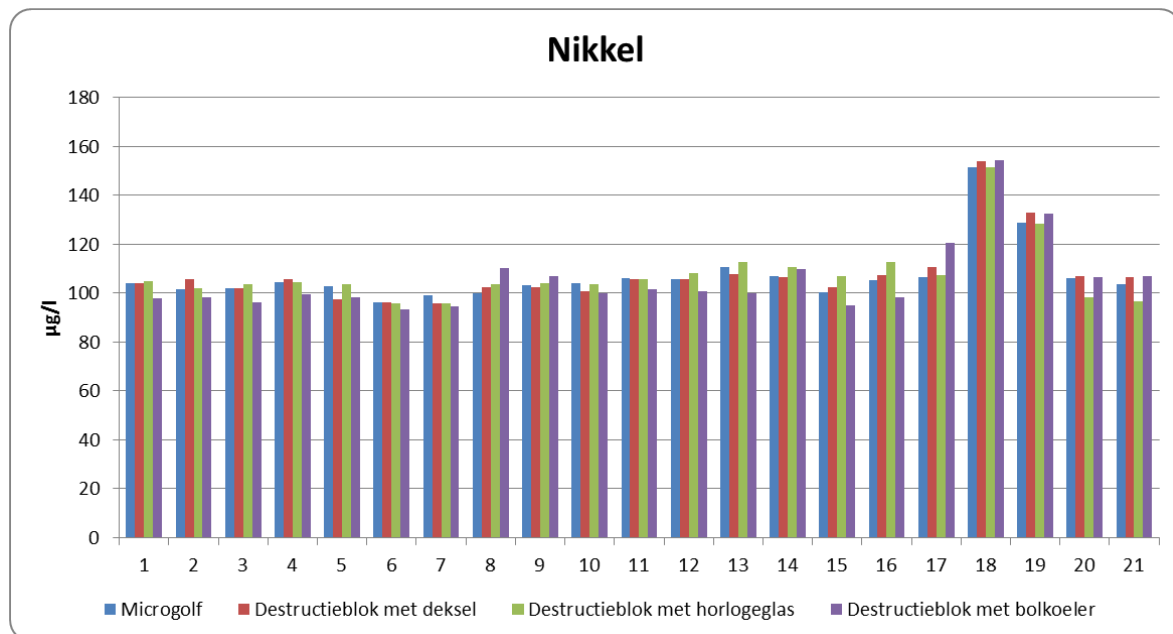
In Figuur 32 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Ni en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Ni slechts in 2 monsters origineel aanwezig is, bij de andere monsters wordt enkel de gedopeerde waarde van 100 µg/l teruggevonden. Tussen de verschillende resultaten, onafhankelijk van de destructiemethode, is er een grote mate van overeenkomst.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Ni meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 33) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 6%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 3.0%.

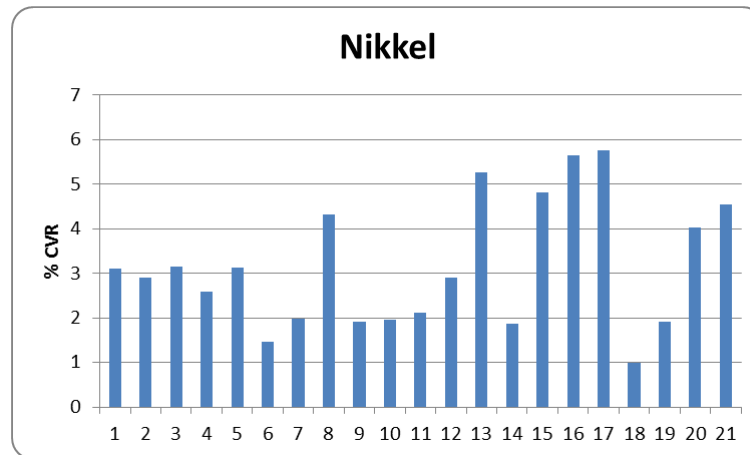
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 15) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 2% met een standaarddeviatie van max. 5.8%.

Tabel 15 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Ni

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-5.4	4.0	0.2	2.5
% verschil Meth3-Meth1	-3.4	6.6	1.3	2.4
% verschil Meth4-Meth1	-10	12	-1.8	5.8



Figuur 32 Ni meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 33 % CV_R van de 4 Ni meetresultaten per monster

2.2.16. SELEEN

In Figuur 34 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Se en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Se niet significant aanwezig is in de originele monsters en dat enkel de gedopeerde waarde van 100 $\mu\text{g/l}$ teruggevonden wordt. Tussen de verschillende resultaten, onafhankelijk van de destructiemethode, is er een grote mate van overeenkomst.

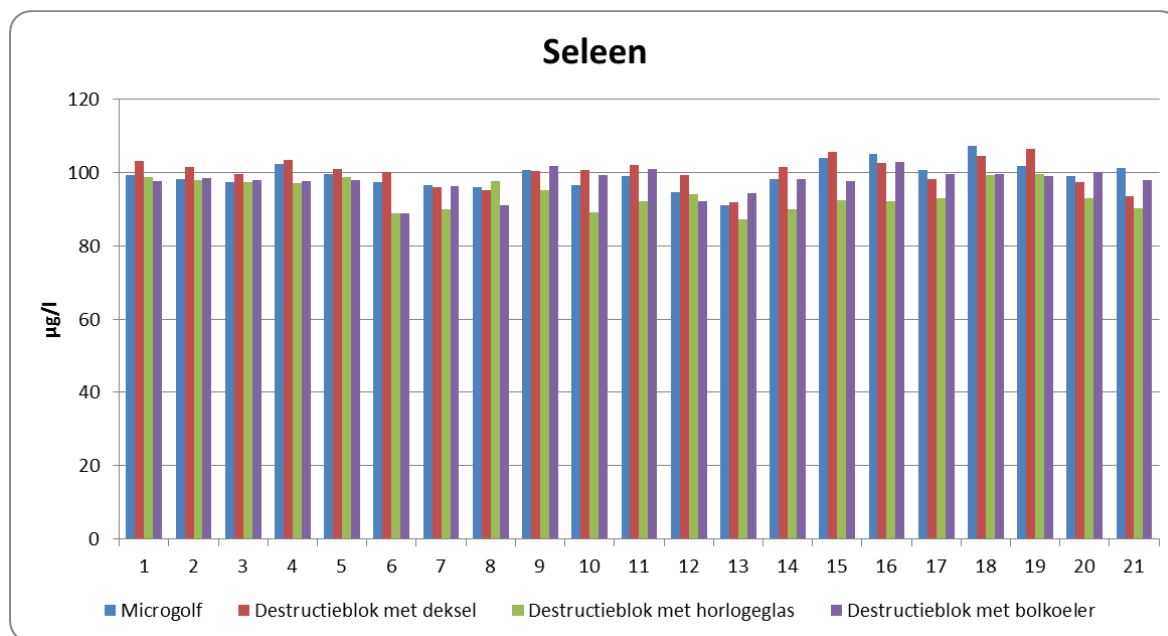
Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Se meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 35) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 7%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 3.6%.

Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 16) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 6% met een standaarddeviatie van max. 4.3%.

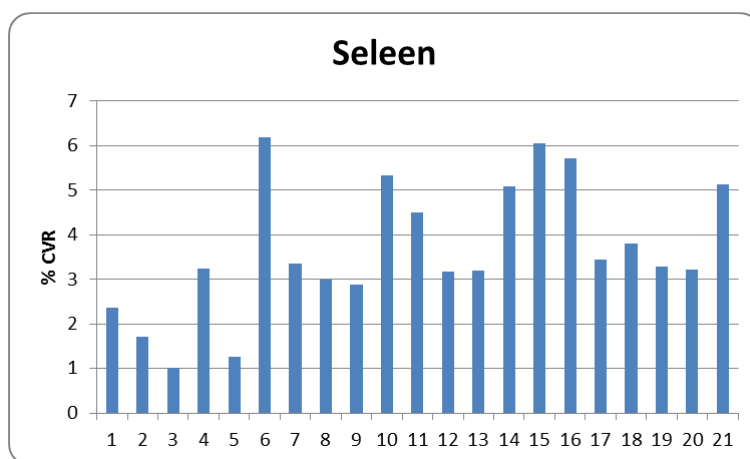
Bij toepassing van de ontsluiting met destructieblok (semi-open systeem) wordt geen vervluchtiging van seleen vastgesteld.

Tabel 16 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Se

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-2.7	4.8	1.4	2.4
% verschil Meth3-Meth1	-13	2.0	-5.2	4.3
% verschil Meth4-Meth1	-8.9	3.6	-1.8	3.4



Figuur 34 Se meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 35 % CV_R van de 4 Se meetresultaten per monster

2.2.17. TELLURIUM

In Figuur 36 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Te en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Te niet significant aanwezig is in de originele monsters en dat enkel de gedopeerde waarde van 100 µg/l teruggevonden wordt.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Te meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 37) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 12%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 6.0%.

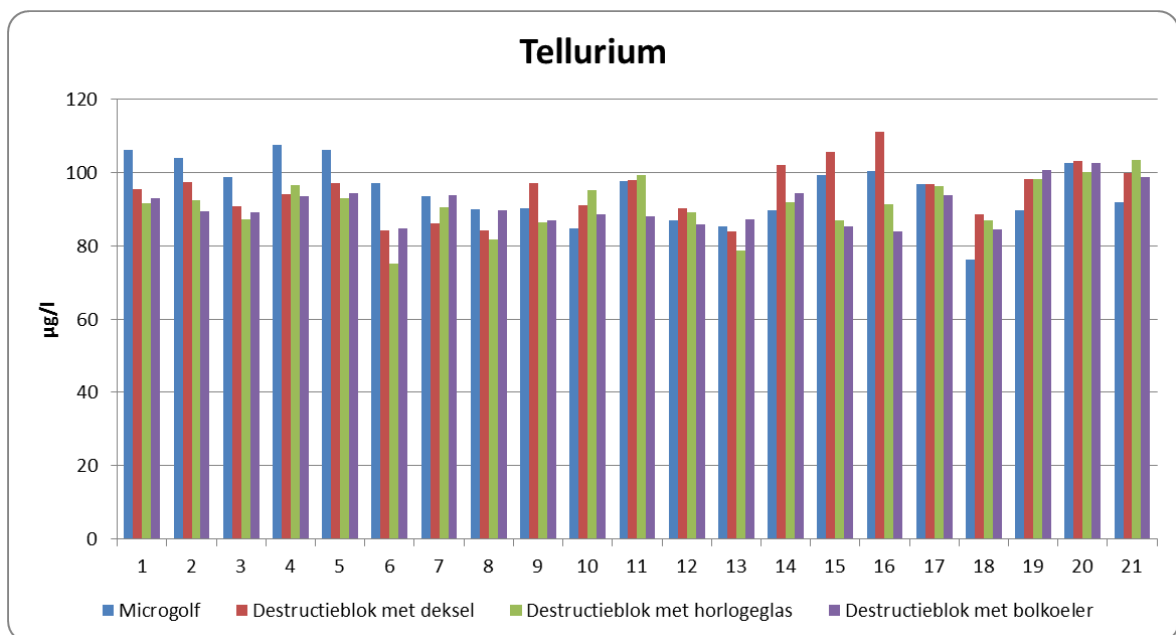
Voor een aantal monsters wordt vastgesteld dat de gemeten waarden tot 20% kan afwijken van de gedopeerde waarde (Figuur 36). Deze afwijking wordt niet bij een welbepaalde destructiemethode

vastgesteld, maar wel over de verschillende destructiemethoden heen. Bijgevolg mag deze afwijking eerder worden toegeschreven aan de ICP-AES analyse (lage gevoeligheid) dan aan de uitgevoerde destructiemethode.

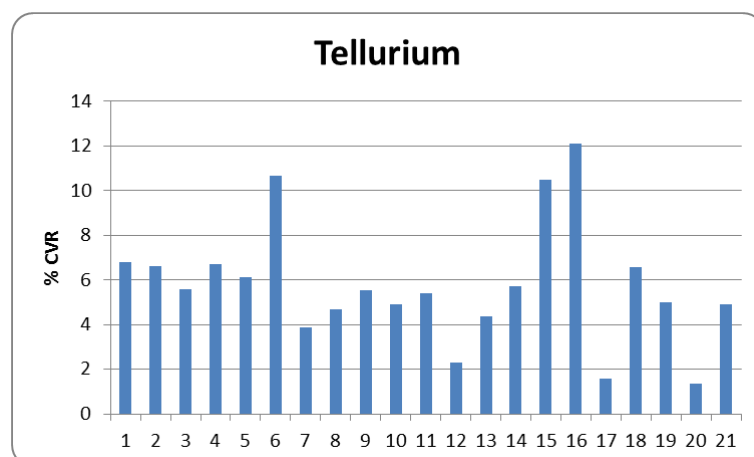
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 17) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 6% met een standaarddeviatie van max. 10%.

Tabel 17 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Te

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-14	15	-0.4	9.2
% verschil Meth3-Meth1	-26	13	-5.1	10
% verschil Meth4-Meth1	-18	11	-5.1	9.2



Figuur 36 Te meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 37 % CV_R van de 4 Te meetresultaten per monster

2.2.18. THALLIUM

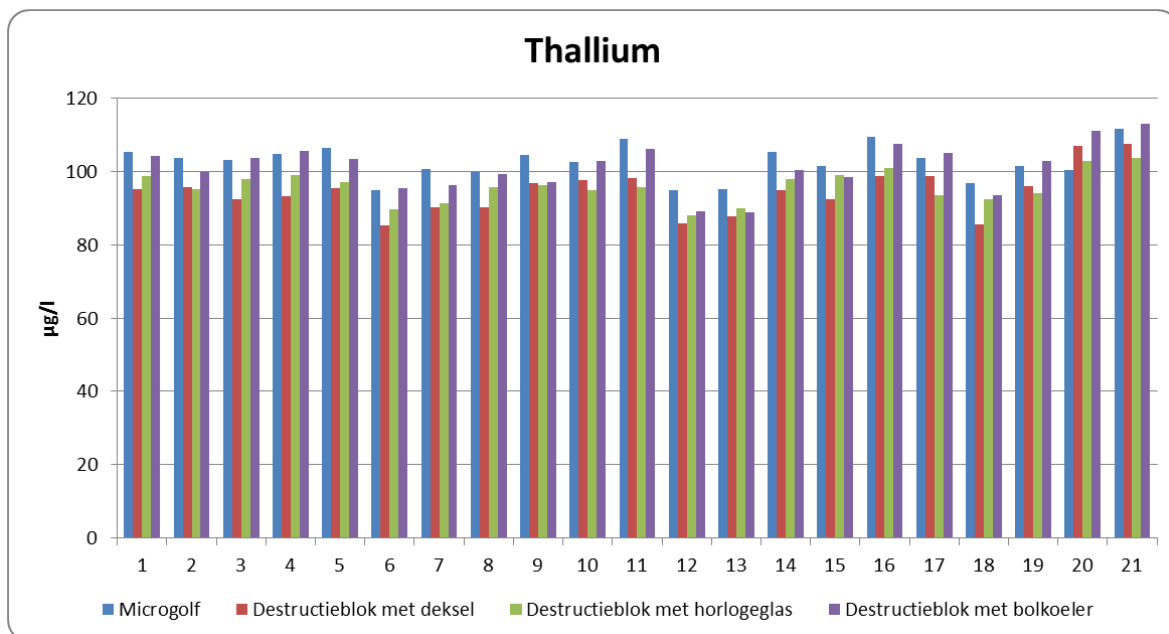
In Figuur 38 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Tl en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Tl niet significant aanwezig is in de originele monsters en dat enkel de gedopeerde waarde van 100 µg/l teruggevonden wordt.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Tl meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 39) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 7%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 4.8%.

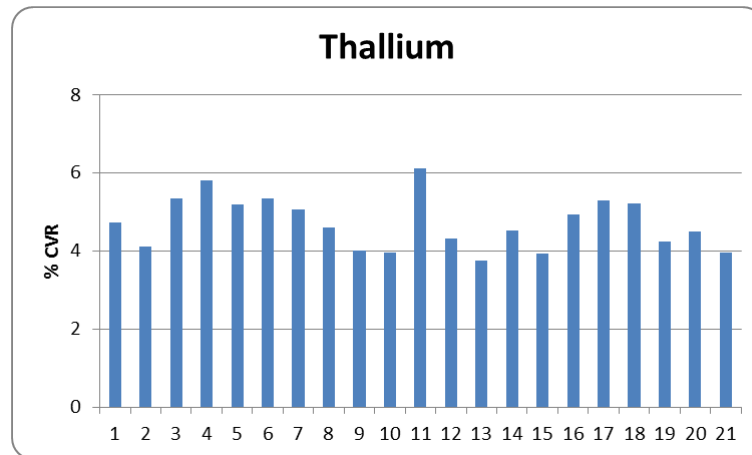
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 18) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 9% met een standaarddeviatie van max. 2.9%.

Tabel 18 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Tl

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-13	-4.7	-9.4	2.3
% verschil Meth3-Meth1	-13	-2.3	-7.3	2.4
% verschil Meth4-Meth1	-7.5	1.4	-2.3	2.9



Figuur 38 Tl meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 39 % CV_R van de 4 Tl meetresultaten per monster

2.2.19. TIN

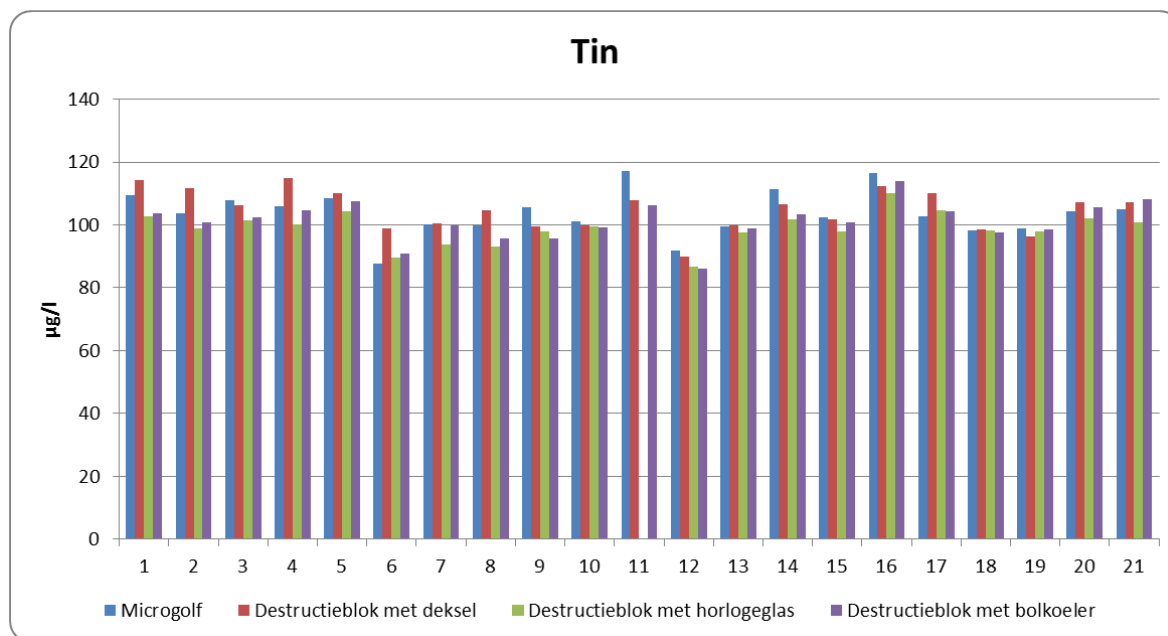
In Figuur 40 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Sn en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Tl niet significant aanwezig is in de originele monsters en dat enkel de gedopeerde waarde van 100 $\mu\text{g/l}$ teruggevonden wordt.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Sn meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 41) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 6%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 3.3%.

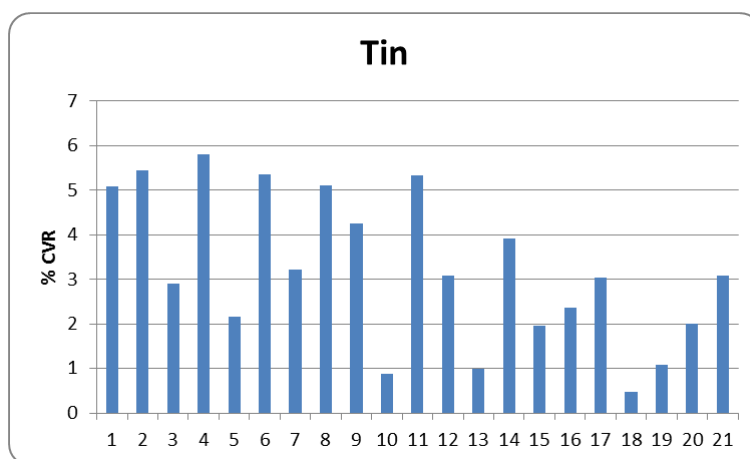
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 19) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 4% met een standaarddeviatie van max. 5.2%.

Tabel 19 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Sn

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-8.2	12	0.8	5.2
% verschil Meth3-Meth1	-8.8	2.1	-4.0	3.2
% verschil Meth4-Meth1	-9.8	3.3	-2.9	3.6



Figuur 40 Sn meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 41 % CV_R van de 4 Sn meetresultaten per monster

2.2.20. TITANIUM

In Figuur 42 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Ti en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Ti slechts minimaal in de oorspronkelijke monsters aanwezig is. Veelal wordt de spike waarde van 100 µg/l teruggevonden. Bij vergelijking van de 4 methoden kan worden vastgesteld dat bij toepassing van de microgolfoven (Methode 1) de bekomen meetwaarden van monster 2, 3 en 4 hoger liggen in vergelijking met de methoden met destructieblok. De meetresultaten van de verschillende destructieprocedures met destructieblok (Methode 2, 3 en 4) daarentegen geven vergelijkbare resultaten.

De verschillen in resultaten tussen de microgolf en de destructieblok kunnen, naar analogie met Al, mogelijks worden toegeschreven aan de vorm van het aanwezige Ti in de afvalwaters en het feit dat de destructie met de microgolf (hogere temperatuur) efficiënter is dan deze met de

destructieblok. In ISO 15587-1 (aqua regia digestie) is immers in het toepassingsgebied aangegeven dat niet alle elementen (bv. aanwezig onder vorm van refractaire verbindingen zoals SiO_2 , TiO_2 en Al_2O_3) volledig worden vrijgezet. Niettegenstaande de methode met de microgolf en de methoden met de destructieblok qua tijd en temperatuur zijn uitgevoerd conform de specificaties beschreven in ISO 15587-1 worden toch verschillen in resultaten vastgesteld (Microgolf: 15 minuten bij 160°C en destructieblok: 120 minuten bij 105°C).

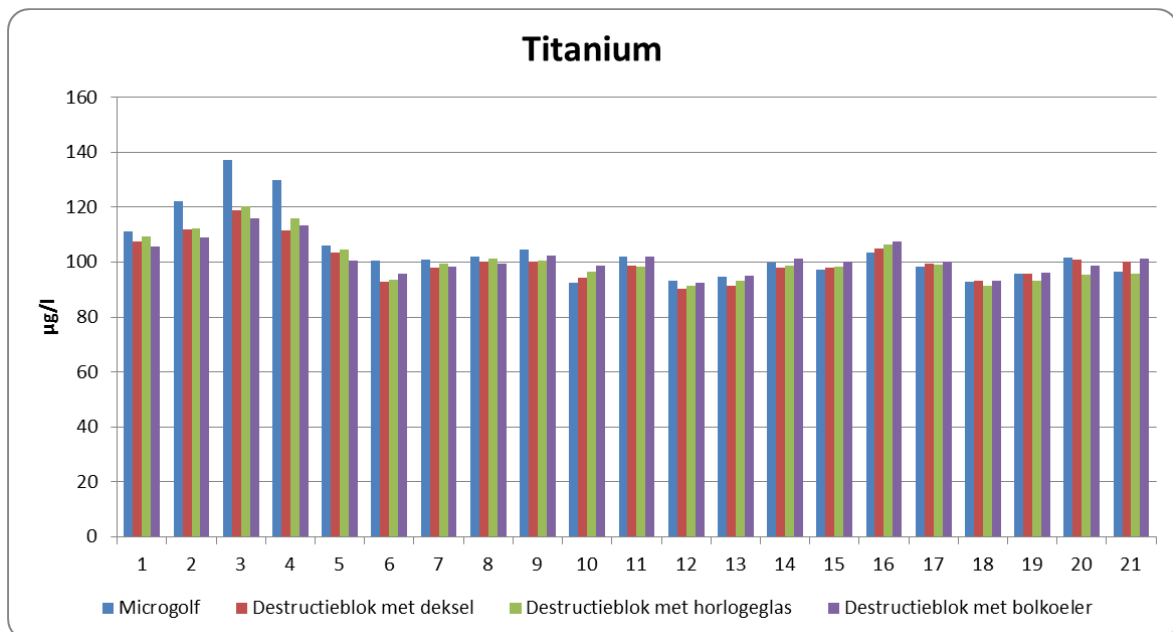
In ISO 11885:2007⁴ is een speciale ontsluitingsmethode opgenomen voor de bepaling van Sn en Ti in water. Bijkomend werd in 2009 een VITO Studie uitgevoerd omtrent de bepaling van Sn en Ti in afvalwater en deze studie bevestigde dat de aqua regia ontsluiting kan resulteren in onvolledige rendementen voor Sn en Ti indien deze elementen in oxidevorm aanwezig zijn⁵.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Ti meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 43) zijn de % CV_R waarden van de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 8%. Voor de monsters 2, 3 en 4 is de CV_R gesitueerd tussen 4 en 8%, terwijl voor alle andere afvalwater en QCs deze zelfs lager is dan 4%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 2.5%.

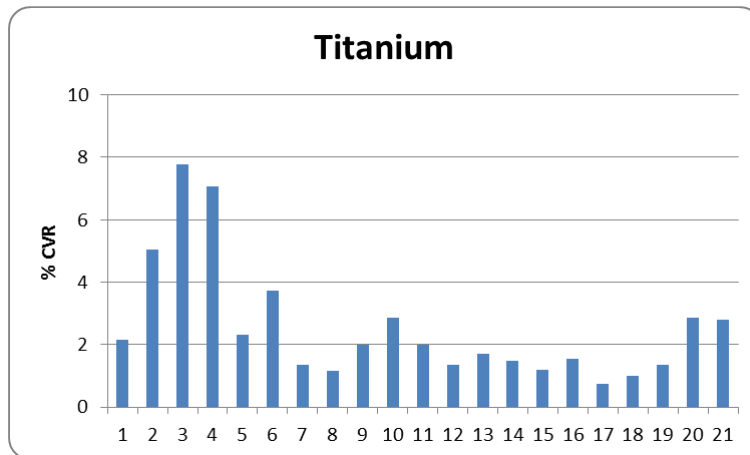
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 20) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 4% met een standaarddeviatie van max. 6.0%.

Tabel 20 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Ti

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-15	1.8	-3.6	4.9
% verschil Meth3-Meth1	-13	4.1	-2.8	4.4
% verschil Meth4-Meth1	-17	6.6	-2.6	6.0



Figuur 42 Ti meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 43 % CV_R van de 4 Ti meetresultaten per monster

2.2.21. TOTAAL P

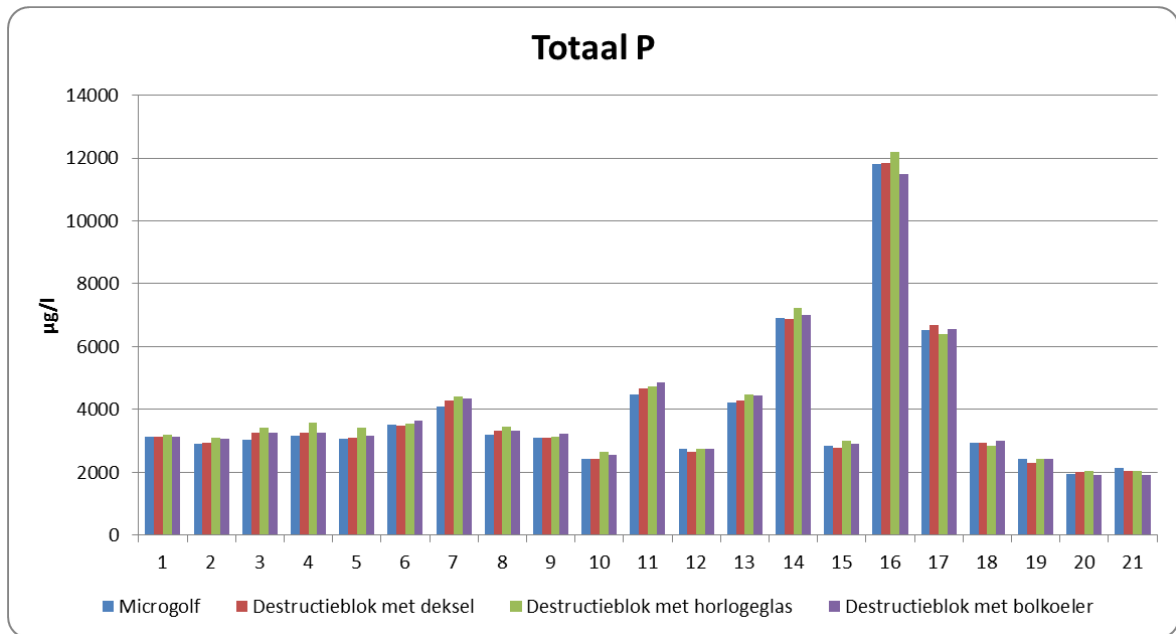
In Figuur 44 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element totaal P en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat fosfor in de originele monsters aanwezig is. Aan alle monsters werd een spike van 2000 $\mu\text{g/l}$ toegevoegd.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 totaal P meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 45) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 6%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 3.0%.

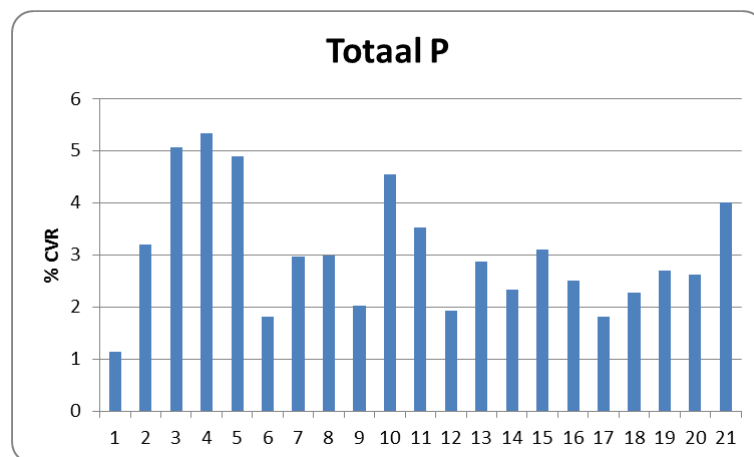
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 21) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 5% met een standaarddeviatie van max. 4.5%.

Tabel 21 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemeth. voor totaal P

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-5.5	7.2	0.8	2.9
% verschil Meth3-Meth1	-3.8	12	4.7	4.5
% verschil Meth4-Meth1	-2.8	8.5	3.1	2.9



Figuur 44 Totaal P meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 45 % CV_R van de 4 totaal P meetresultaten per monster

2.2.22. VANADIUM

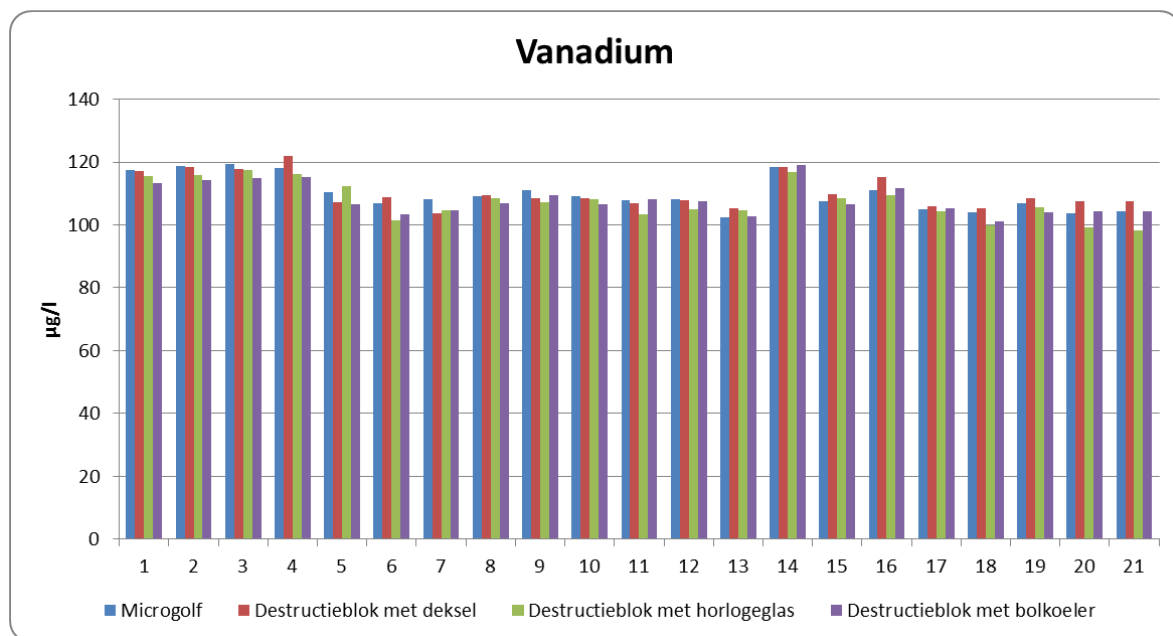
In Figuur 46 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element V en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat V in sommige originele monsters in beperkte hoeveelheid aanwezig is. Aan alle monsters werd een spike van 100 µg/l toegevoegd.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 V meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 47) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 4%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 1.7%.

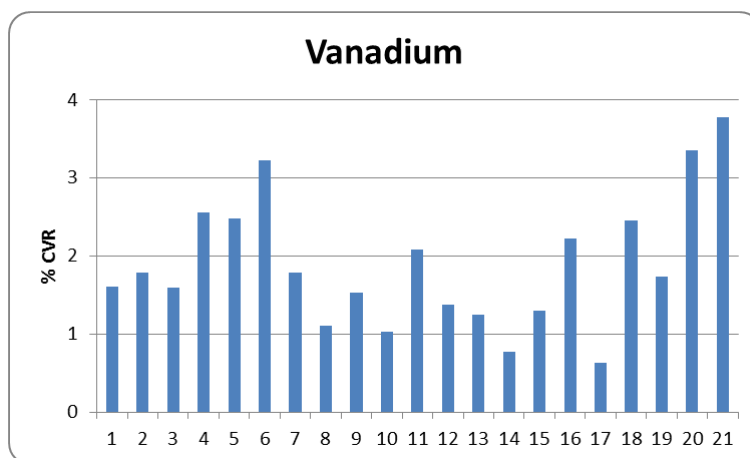
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 22) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 2% met een standaarddeviatie van max. 2.1%.

Tabel 22 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor V

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-4.0	3.8	0.2	2.1
% verschil Meth3-Meth1	-5.3	2.0	-1.7	2.0
% verschil Meth4-Meth1	-3.8	0.7	-1.8	1.6



Figuur 46 V meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 47 % CV_R van de 4 V meetresultaten per monster

2.2.23. ZILVER

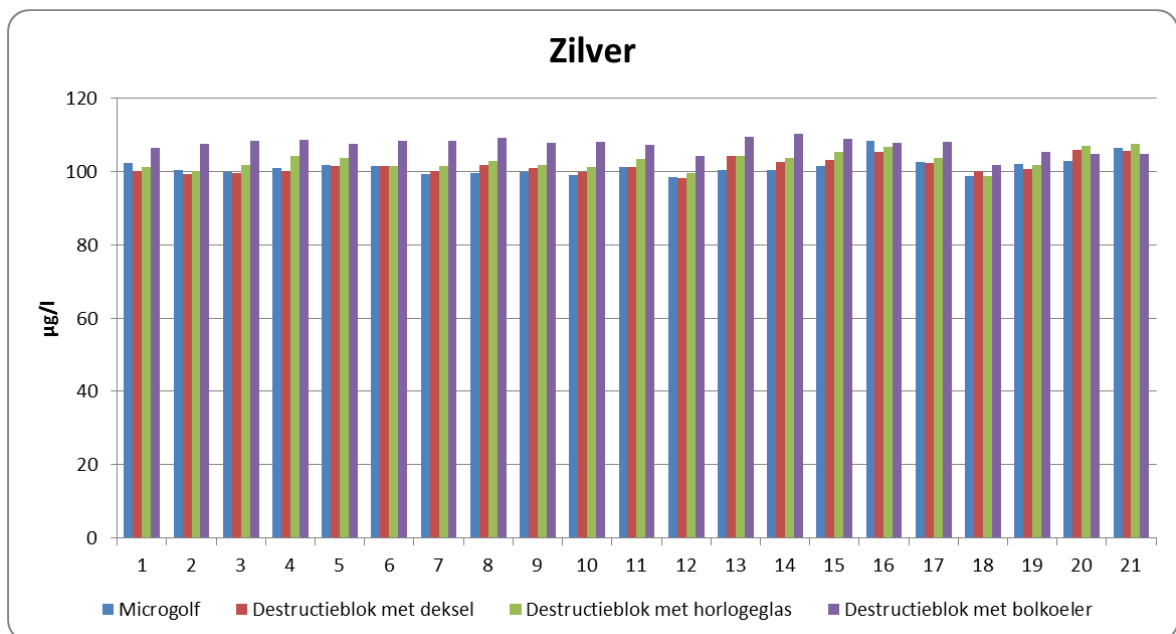
In Figuur 48 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Ag en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Ag niet in de monsters aanwezig is, enkel de gedopeerde waarde van 100 µg/l wordt teruggevonden.

Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Ag meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 49) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 5%. De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 3.1%.

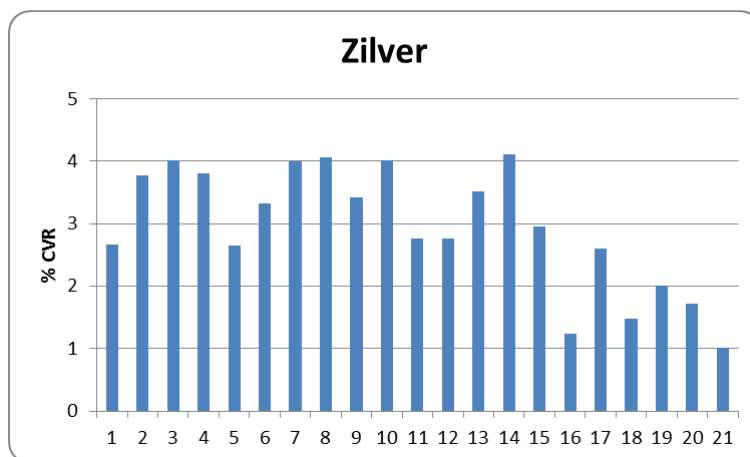
Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 23) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 7% met een standaarddeviatie van max. 2.6%.

Tabel 23 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Ag

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-2.8	3.5	0.2	1.6
% verschil Meth3-Meth1	-1.7	3.6	1.4	1.6
% verschil Meth4-Meth1	-0.7	9.4	6.3	2.6



Figuur 48 Ag meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 49 % CV_R van de 4 Ag meetresultaten per monster

2.2.24. ZINK

In Figuur 50 zijn de meetresultaten van de verschillende monsters en QCs (monsters 20 en 21) weergegeven voor het element Zn en dit voor de 4 methoden. Uit de resultaten valt af te leiden dat Zn in de helft van de originele monsters reeds aanwezig was, bij een aantal monsters wordt enkel de gedopeerde waarde van 100 µg/l teruggevonden.

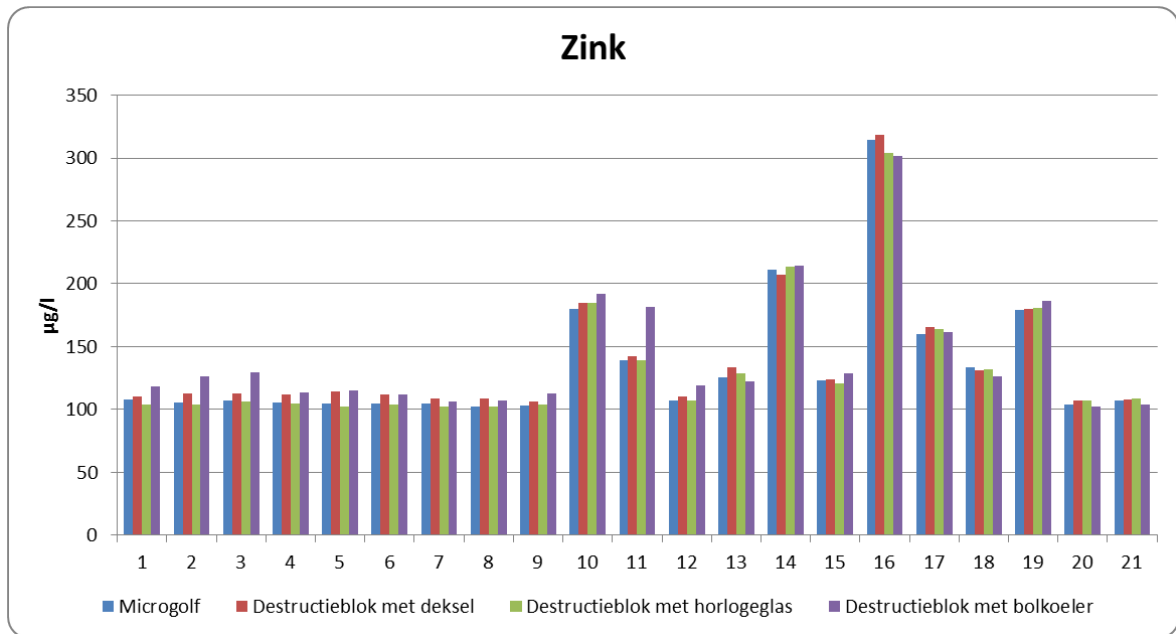
Bij het berekenen van de % CV_R van de 4 Zn meetresultaten bekomen met de 4 destructiemethoden per monster (Figuur 51) zijn alle % CV_R waarden van de afvalwaters en de 2 onafhankelijke QC monsters (monster 20 en 21) beneden de 10%, met uitzondering monster 11 (14%). De gepoolde CV_R waarde van de 19 afvalwaters bedraagt 4.5%.

Bij de berekening van de % verschillen van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 24) wordt vastgesteld dat het gemiddelde verschil kleiner is dan 7% met een standaarddeviatie van max. 8.0%.

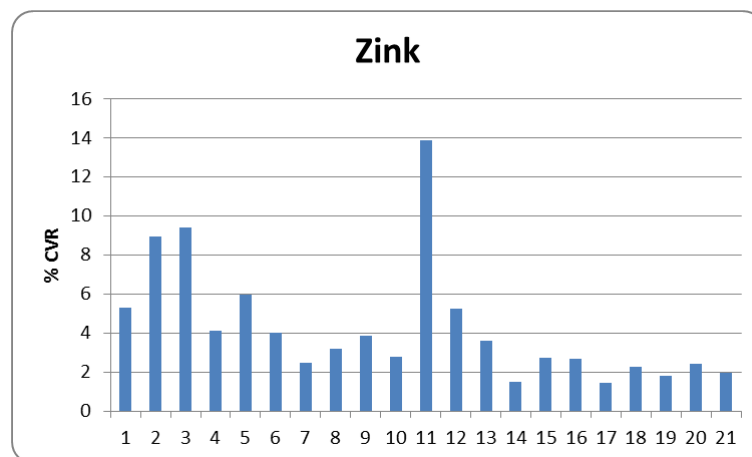
Bij toepassing van methode 4 (destructieblok met bolkoeler) werden voor Zn bij een aantal monsters hogere Zn waarden genoteerd in vergelijking met de resultaten van methode 1 (microgolf). Er werd 1 uitschieter gedetecteerd wat resulteert in de hoge % maximum waarde van 27% bij vergelijking van methode 4 met methode 1 (microgolf). Bij 2 andere monsters werden afwijkingen van ± 18% vastgesteld. Mogelijks treedt er, naar analogie met Fe, een contaminatie op bij het reinigen van de bolkoelers. Deze werden in een verdund HNO₃ (10%) zuurbad overnacht gereinigd. Het reinigingsproces is een aandachtspunt bij toepassing van deze methodiek.

Tabel 24 % Verschil tussen de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode voor Zn

	Min (%)	Max (%)	Gemidd (%)	Stdev (%)
% verschil Meth2-Meth1	-1.8	8.5	3.3	2.8
% verschil Meth3-Meth1	-3.7	2.9	-0.5	1.9
% verschil Meth4-Meth1	-5.4	27	6.6	8.0



Figuur 50 Zn meetresultaten van de 19 afvalwaters bekomen met de 4 destructiemethoden



Figuur 51 % CV_R van de 4 Zn meetresultaten per monster

2.3. ALGEMENE BESPREKING RESULTATEN

Voor het in routine uitvoeren van elementanalyses zou de inzetbaarheid van de verwarmbare destructieblok leiden tot een aanzienlijke vereenvoudiging van de digestieprocedure alsook resulteren in een verhoogde graad van automatisatie en sample throughput. Deze destructie omvat een semi-open digestie, waarbij men wegwerpbare ontsluitingsrecipiënten gebruikt die bovendien het overbrengen van de ontsluitingsvloeistof naar glazen maatkolven overbodig maken. Dit heeft bovendien als voordeel dat het risico op contaminatie verlaagt.

Het inzetten van alternatieve methoden is mogelijk indien vergelijkbare resultaten worden bekomen met de referentiemethode (= microgolfdigestie). In deze studie werd nagegaan dat voor de verschillende digestiemethoden vergelijkbare gehalten worden bekomen tussen de verschillende methoden, en dat er geen vervluchtiging optreedt van welbepaalde elementen.

Voor deze evaluatie werden gedopeerde afvalwaters met aqua regia ontsloten volgens de volgende methoden:

- Methode 1: Microgolfovenontsluiting: in 15 min. opwarmen naar 160°C, 15 min. 160°C
- Methode 2: Verwarmbare destructieblok met glazen bolcondensor: 2u, 105°C
- Methode 3: Verwarmbare destructieblok met plastic horlogeglas: 2u, 105°C
- Methode 4: Verwarmbare destructieblok met witte schroefdop (na vastdraaien, ½ slag losdraaien): 2u, 105°C

Alle gedestruëerde monsters werden geanalyseerd met ICP-AES.

De bekomen meetresultaten van de 19 geanalyseerde afvalwaters en de 2 onafhankelijke controlemonsters (QC1 en QC2, met destructie) werden per element verwerkt als volgt:

- De bekomen meetresultaten van de 19 geanalyseerde afvalwaters en de 2 onafhankelijke controlemonsters (QC1 en QC2, met destructie) werden grafisch uitgezet, waarbij per monster de 4 methoden naast elkaar zijn weergegeven.
- Per monster werd de % variatiecoëfficiënt (% CV_R) berekend van de 4 meetresultaten bekomen met de 4 methoden, wat een beeld geeft van de spreiding indien de verschillende methoden werden toegepast.
- Uit de % variatiecoëfficiënt van de 19 geanalyseerde afvalwaters werd een gepoolde CV_R berekend (= gemiddelde waarde van alle CV_R). De precisie kan berekend worden als 2 x gepoolde CV_R. Bijkomend werd het 90 percentiel (P90) berekend van de precisie berekend.
- Per monster werd het % verschil (relatief) berekend tussen de methode met destructieblok (Methode 2, 3 en 4, resp.) en de referentiemethode (Methode 1, microgolfoven). Uit deze getallen (berekend bij de 19 geanalyseerde afvalwaters) werd het minimum, het maximum, de gemiddelde waarde en de standaarddeviatie van deze % bias berekend (zie resultaten per element). Bijkomend werd het 90 percentiel (P90) berekend van de % bias berekend.

In Tabel 25 is per element een samenvatting gegeven van de precisie (2 x gemiddelde CV_R waarde en 2 x P90 percentiel) en de % bias (relatief) tussen Methode X (2, 3 en 4) en Methode 1 (gemiddelde % bias en P90 van de % bias), bekomen uit de analyse van 19 afvalwaters. Indien de precisie > 20% of de juistheid > 10%, werd de meetwaarde oranje gemarkeerd.

Tabel 25 Precisie en % bias (relatief) tussen Methode X (2, 3 en 4) en Methode 1, bekomen uit de analyse van 19 afvalwaters

Element	Precisie (%)		% bias(relatief) Meth2-Meth1		% bias(relatief) Meth3-Meth1		% bias (relatief) Meth4-Meth1	
	2 x % CV _R pooled	2 x % CV _R P90	% bias Gemidd.	% bias P90	% bias Gemidd.	% bias P90	% bias Gemidd.	% bias P90
Aluminium	30	56	-11	-49	-16	-53	-6.2	-43
Antimoon	10	13	4.9	9.1	9.4	16	7.9	13
Arseen	3.8	7.3	-1.8	-4.8	-2.4	5.6	-0.8	-3.8
Barium	4.2	5.0	4.1	5.4	0.6	2.7	1.0	2.9
Beryllium	3.7	4.5	2.8	5.1	1.6	3.8	3.0	4.5
Boor	12	18	-4.8	-18	-1.8	12	4.5	4.5
Cadmium	4.5	7.3	0.1	3.2	2.7	8.1	1.1	4.1
Chroom	4.5	6.1	-1.2	-5.4	-3.4	-6.1	-0.5	-4.3
Kobalt	4.1	5.6	3.7	5.6	3.4	6.4	3.4	4.9
Ijzer	12	33	2.8	19	-0.7	-6.6	2.8	-11
Koper	10	15	7.6	12	5.5	8.5	11	17
Lood	4.3	6.3	1.7	4.7	-1.8	-3.8	0.1	4.3

Element	Precisie (%)		% bias(relatief) Meth2-Meth1		% bias(relatief) Meth3-Meth1		% bias (relatief) Meth4-Meth1	
	2 x % CV _R pooled	2 x % CV _R P90	% bias Gemidd.	% bias P90	% bias Gemidd.	% bias P90	% bias Gemidd.	% bias P90
Mangaan	4.1	5.5	3.6	6.2	1.8	3.7	2.1	4.0
Molybdeen	4.1	5.0	0.3	-4.6	-2.1	-5.1	-1.1	-4.6
Nikkel	5.3	10	0.2	-3.8	1.3	4.2	-1.8	-6.1
Seleen	7.2	12	1.4	4.2	-5.2	-9.6	-1.8	-6.4
Tellurium	12	21	-0.4	14	-5.1	-14	-5.1	-15
Thallium	10	11	-9.4	-11	-7.3	-9.8	-2.3	-6.5
Tin	6.6	11	0.8	8.1	-4.0	-7.2	-2.9	-7.8
Titanium	5.0	11	-3.6	-9.8	-2.8	-9.1	-2.6	-12
Totaal P	6.0	10	0.8	4.5	4.7	11	3.1	5.9
Vanadium	3.4	5.0	0.2	4.5	-1.7	-4.2	-1.8	-3.7
Zilver	6.2	8.1	0.2	2.4	1.4	3.4	6.3	8.9
Zink	9.0	18	3.3	6.3	-0.5	-3.0	6.6	18

Indien precisie > 20% of de juistheid > 10%, werd de meetwaarde oranje gemarkeerd.

Evaluatie van de precisie

Conform de vooropgestelde prestatie-eisen van bijlage 4.2.5.2 van Vlare II dient de precisie (2 x CV_R) kleiner te zijn dan 20%. Bij evaluatie van de precisie, berekend uit de gemiddelde waarde van de CV_R, kan men afleiden dat, met uitzondering van Al, deze steeds lager ligt dan de vooropgestelde waarde van 20%. Bij evaluatie van de precisie, berekend uit de P90 waarde van de CV_R, kan men afleiden dat voor de elementen Al, Fe en Te deze hoger ligt dan de vooropgestelde waarde van 20%.

Voor het *elementen Al* wordt bij vergelijking van de 4 methoden onderling vastgesteld dat bij toepassing van de microgolfoven (Methode 1) de bekomen meetwaarden voor een aantal monsters beduidend hoger liggen in vergelijking met de methoden met destructieblok. Dit komt ook tot uiting bij de berekening van de % bias van de 3 methoden met destructieblok en de referentiemethode (zie Tabel 25). De meetresultaten van de verschillende destructieprocedures met destructieblok (Methode 2, 3 en 4) daarentegen geven vergelijkbare resultaten. De verschillen in resultaten tussen de microgolf en de destructieblok kunnen mogelijks worden toegeschreven aan de vorm van het aanwezige Al in de afvalwaters en het feit dat de destructie met de microgolf (hogere temperatuur) efficiënter is dan deze met de destructieblok. In ISO 15587-1 (aqua regia digestie) is immers in het toepassingsgebied aangegeven dat niet alle elementen (bv. aanwezig onder vorm van refractaire verbindingen zoals SiO₂, TiO₂ en Al₂O₃) volledig worden vrijgezet. Niettegenstaande de methode met de microgolf en de methoden met de destructieblok qua tijd en temperatuur zijn uitgevoerd conform de specificaties beschreven in ISO 15587-1 worden toch verschillen in resultaten vastgesteld (Microgolf: 15 minuten bij 160°C en destructieblok: 120 minuten bij 105°C, zie Figuur 3 op pagina 5). Deze resultaten tonen aan dat de aqua regia destructie voor de elementen Al (en Ti) geen totaalontsluiting is, maar wel operationeel gedefinieerd is.

Voor het *element Fe* bedraagt de precisie berekend uit de gemiddelde CV_R waarden 12%, dus lager dan de eis van 20%. Bij berekening van de precisie uit de P90 waarde bedraagt deze waarde 33% en overschrijdt ze de eis van 20%. De verhoogde waarde voor precisie is toe te schrijven aan 2 uitschieters voor Fe die werden bekomen bij toepassing van de methode met destructieblok (met deksel). De afwijkende waarden die werden bekomen, zijn niet toe te schrijven aan de

destructiemethode of de analysemethode, maar zijn hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door contaminaties die zijn opgetreden tijdens het analyseproces.

Voor het *element Te* bedraagt de precisie berekend uit de gemiddelde CV_R waarden 12%, dus lager dan de eis van 20%. Bij berekening van de precisie uit de P90 waarde bedraagt deze waarde 21% en wordt de eis van 20% licht overschreden. De hogere waarde voor de precisie kan toegeschreven worden aan de relatief lagere gevoeligheid van de ICP-AES analyse voor dit element.

Evaluatie van de juistheid

Voor de evaluatie van de juistheid werd de % bias (relatief) berekend van de 3 methoden met de destructieblok t.o.v. de methode met de microgolf (=referentiemethode). Conform de vooropgestelde eis van bijlage 4.2.5.2 van Vlarem II dient de juistheid kleiner te zijn 10%. Bij evaluatie van de juistheid, berekend uit de gemiddelde waarde van de % bias, kan men afleiden dat, met uitzondering van Al en Cu, deze steeds lager ligt dan de vooropgestelde waarde van 10%. Bij evaluatie van de juistheid, berekend uit de P90 waarde van de % bias, kan men afleiden dat voor de elementen Al, Sb, B, Fe, Cu, Te, Tl, Ti, totaal P en Zn deze hoger ligt dan de vooropgestelde waarde van 10%.

Voor de *elementen Al en Ti* zijn de afwijkingen tussen de methoden toe te schrijven aan een onvolledige destructie van een aantal monsters. Zoals reeds beschreven bij de evaluatie van de precisie, is de destructie van Al en ook Ti operationeel gedefinieerd. Voor de bepaling van Ti dient immers cfr WAC/III/B een specifieke digestiemethode (meer rigoreuze) toegepast te worden indien eveneens TiO_2 dient bepaald te worden.

Bij het *element Sb, Te en Tl* werden een aantal afwijkingen van de P90 waarde hoger dan 10% vastgesteld. Deze afwijkingen kunnen toegeschreven worden aan de analytische meetfout van de ICP-AES analyse (relatief lagere gevoeligheid voor deze elementen).

Voor het *element B* werden 2 afwijkingen van de P90 waarde hoger dan 10% vastgesteld. Deze afwijkingen werden vastgesteld bij monsters met een concentratie van $\pm 100 \mu\text{g/l}$. Deze concentratie ligt een factor 10 lager dan de normwaarde ($1000 \mu\text{g/l}$). Op het concentratieniveau van de normwaarde werden geen afwijkingen van meer dan 10% waargenomen.

Voor de *elementen Fe, Cu en Zn* zijn de afwijkingen van meer dan 10% toe te schrijven aan een aantal uitschieters, mogelijks veroorzaakt door contaminatie. Tijdens het volledige analyseproces en specifiek bij het reinigen van recipiënten dient de nodige aandacht besteed te worden om contaminatie te vermijden.

Voor het *element totaal P* wordt bij een P90 waarde een overschrijding van 10% vastgesteld. Hiervoor is geen specifieke reden waarneembaar.

Algemene opmerkingen

Wat betreft de mogelijkheid tot **vervluchtiging** van bepaalde elementen, zijn er geen indicaties dat bij deze afvalwaters bepaalde elementen zijn vervluchtigd tijdens de destructie. Volgende elementen zijn van nature aanwezig in (een aantal) afvalwaters: Al, As, Ba, B, Fe, Cu, Mn, Mo, Ni, Ti, P, V en Zn. Van de andere elementen (Sb, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Se, Te, Tl, Sn, Ag) wordt enkel de gedopeerde waarde teruggevonden. Voor alle elementen worden vergelijkbare waarden teruggevonden voor de verschillende ontsluitingsmethoden.

Bij het gebruik van de verwarmbare destructieblok met **glazen bolcondensor** worden sporadisch hogere meetwaarden (oa. voor Fe, Zn) vastgesteld. Het reinigen van de recipiënten in een verdund HNO_3 zuurbad leidt er toe dat er contaminatie kan optreden.

Op basis van de bekomen resultaten kan men besluiten dat op het getest concentratieniveau de 4 toegepaste methoden met aqua regia digestie resulteren in vergelijkbare resultaten voor de elementen As, Ba, Be, B, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Te, Tl, V, totaal P, Ag en Zn. Voor deze monsters kan er voldaan worden aan de eis van precisie (20%) en juistheid (10%) cfr de prestatie-eisen in bijlage 4.2.5.2 van VLAREM II. Belangrijk hierbij is dat contaminatie van elementen zoals Cu, Fe en Zn dient vermeden te worden. Voor de elementen Sb, Te, Tl kan de lage gevoeligheid van de ICP-AES analyse voor deze elementen een invloed hebben op de juistheid en de precisie.

Voor de elementen Al en Ti is de aqua regia methode cfr ISO 15587-1 een operationeel gedefinieerde methode. Toepassen van een verschillende ontsluitingstemperatuur en/of -tijd kan resulteren in verschillende analyseresultaten, afhankelijk van de aanwezigheid van Al_2O_3 en/of TiO_2 in het afvalwater. Dit werd op een aantal afvalwater monsters vastgesteld en bevestigd dat voor de bepaling van de totaal gehalten (incl. TiO_2 , Al_2O_3 ?, SnO_2) een specifieke digestie cfr WAC/III/B/002 bijlage E dient te worden toegepast. Voor de parameter Al_2O_3 is bijkomend onderzoek vereist om dit te onderbouwen.

Deze studie bevestigt dat het gebruik van de verwarmbare digestieblok kan resulteren in een snellere geautomatiseerde digestiemethode die eenvoudig is in gebruik. Zowel het gebruik van een glazen bolcondensor, een plastic horlogeglas, als een (witte) schroefdop zijn mogelijk. Bij hergebruik van de recipiënten (bolcondensor/ horlogeglas) is, naar analogie met de destructiebuizen van de microgolfdigestie, het risico op contaminatie van Fe, Cu en Zn bij het reinigingsproces een aandachtspunt.

HOOFDSTUK 3. BESLUIT

Voor de evaluatie van een snelle geautomatiseerde ontsluitingsmethode (verwarmbare destructieblok) t.o.v. de referentiemethode (microgolfoven) voor de bepaling van elementen in afvalwaters werden vergelijkende metingen uitgevoerd.

Voor deze evaluatie werden 17 afvalwater gedopeerd en onderworpen aan verschillende aqua regia ontsluitingsmethoden voor de bepaling van de volgende 24 elementen: Al, Sb, As, Ba, Be, B, Cd, Cr, Co, Fe, Cu, Pb, Mn, Mo, Ni, Se, Te, Tl, Sn, Ti, Totaal P, V, Ag en Zn.

Als ontsluitingsmethode werd enerzijds de referentiemethode met de microgolfoven (WAC/III/B/002) toegepast, en anderzijds de digestie met de verwarmbare destructieblok en dit binnen de technische specificaties opgenomen in WAC/III/B/002 (NBN ISO 15587-1). Bij toepassing van de verwarmbare destructieblok werden de wegwerpbare recipiënten bij de digestie voorzien van ofwel een glazen bolcondensor, ofwel een plastic horlogeglas, ofwel een witte schroefdorp (vastdraaien en een ½ slag losdraaien).

Op basis van de bekomen resultaten kan men besluiten dat op het geteste concentratieniveau de 4 toegepaste methoden met aqua regia digestie resulteren in vergelijkbare resultaten voor de elementen As, Ba, Be, B, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, Te, Tl, V, totaal P, Ag en Zn. Voor deze monsters kan er voldaan worden aan de eis van precisie (20%) en juistheid (10%) cfr de prestatie-eisen in bijlage 4.2.5.2 van VLAREM II. Belangrijk hierbij is dat contaminatie van elementen zoals Cu, Fe en Zn en Fe dient vermeden te worden. Voor de elementen Sb, Te, Tl kan de lage gevoeligheid van de ICP-AES analyse voor deze elementen een invloed hebben op de juistheid en de precisie. De toegepaste digestiemethode (microgolf vs destructieblok) is hier niet de bepalende factor.

Voor de elementen Al en Ti is de aqua regia methode cfr ISO 15587-1 een operationeel gedefinieerde methode. Toepassen van een verschillende ontsluitingstemperatuur en/of -tijd kan resulteren in verschillende analyseresultaten, afhankelijk van de aanwezigheid van Al_2O_3 en/of TiO_2 in het afvalwater. Dit werd op een aantal afvalwater monsters vastgesteld en bevestigd dat voor de bepaling van de totaal gehalten (incl. TiO_2 , Al_2O_3 ?, SnO_2) een specifieke digestie cfr WAC/III/B/002 bijlage E dient te worden toegepast. Voor de parameter Al_2O_3 is bijkomend onderzoek vereist om dit te onderbouwen.

Deze studie bevestigt dat het gebruik van de verwarmbare digestieblok kan resulteren in een snellere geautomatiseerde digestiemethode die eenvoudig is in gebruik. Zowel het gebruik van een glazen bolcondensor, een plastic horlogeglas, als een (witte) schroefdop zijn mogelijk. Bij hergebruik van de recipiënten (bolcondensor/horlogeglas) is, naar analogie met de destructiebuizen van de microgolfdigestie, het risico op contaminatie van Fe, Cu en Zn bij het reinigingsproces een aandachtspunt.

LITERATUURLIJST

-
- ¹ M.E. Tatro, O. Mansur, D. Lemire, W. Wilkinson, *Evaluation of a Block Digestor for Preparing Environmental Samples for Trace Metal Analysis*, Spectroscopy, 1999.
- ² NBN EN ISO 15587-1: 2002 Water - Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water - Deel 1 : Aqua regia ontsluiting (ISO 15587-1:2002).
- ³ NBN EN ISO 15587-2: 2002 Water - Ontsluiting voor de bepaling van geselecteerde elementen in water - Deel 2 : Ontsluiting met salpeterzuur (ISO 15587-2:2002).
- ⁴ NBN EN ISO 11885:2007 Water quality - Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).
- ⁵ C. Vanhoof, W. Brusten, K. Duyssens, K. Tirez, *Bepaling van Sn en Ti in afvalwater*, VITO Rapport 2010/MANT/R/004.