

Eindrapport

Anorganische analyses van bodemverbeterende middelen – interlaboratorium ringtest

C. Vanhoof, Groep AN en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de OVAM:
2013/SCT/R/354

November 2013



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

De analysemethoden voor de matrix *compost*, beschreven in CMA hoofdstuk 4, zijn in 2011 en 2012 geëvalueerd en aangepast zodat deze eveneens toepasbaar zijn voor alle monsters horende onder de matrix *bodemverbeterende middelen*. Naar aanleiding van een aantal significante aanpassingen aan deze CMA methoden was het noodzakelijk om een interlaboratorium ringtest te organiseren om de laboratoria de kans te geven zich eigen te maken aan de vernieuwde methoden voor bodemverbeterende middelen. Voor deze interlaboratorium ringtest werden 5 monsters (vaste en pasteuze digestaten, 1 L per monster) verdeeld aan de deelnemende laboratoria. Volgende parameters werden geëvalueerd: ammonium, totaal N, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn. Volgende conclusies/aanpassingen werden afgeleid uit deze proefronde:

Bij de bepaling van de **volumedichtheid** werden praktische problemen vastgesteld bij een plasticine-achtig monster, resulterend in volgende beslissingen:

- Voor de bepaling van de volumedichtheid wordt het toepassingsgebied van CMA/2/IV/24 aangepast. De uitgeschreven procedure zal van toepassing zijn voor alle vaste en pasteuze monsters.
- In de komende periode zullen meetresultaten van de volumedichtheid verzameld worden van de plasticine-achtige monsters om na te gaan in hoeverre met één vastgelegde dichtheid kan gewerkt worden.

De bepaling van **totaal N** in vaste en pasteuze monsters (andere dan GFT- en groencompost) kan met voldoende betrouwbaarheid gemeten worden cfr de methoden beschreven in CMA/2/IV/4.

Volgende aanvullingen aan CMA/2/IV/4 zijn nodig:

- Bepaling van nitraat en nitriet (of TON) kan voor pasteuze en vaste stoffen, andere dan GFT- en groencompost, ook uitgevoerd worden op het 1M KCl extract.
- Toevoeging van de rapporteringseenheid voor totaal N i.e. gewichts% N in vers materiaal

De bepaling van **ammonium-N** in vaste en pasteuze monsters (andere dan GFT- en groencompost) kan met voldoende betrouwbaarheid gemeten worden indien de voorgeschreven methoden worden toegepast.

Aandachtspunten zijn:

- Drogen bij 70°C met wijnsteenzuur (cfr CMA/5/B.1 § 4.2.1)
- Correcte berekening van het resultaat (cfr CMA/2/IV/7 § 2.2)

De bepaling van **elementen** in vaste en pasteuze monsters (andere dan GFT- en groencompost) kan met voldoende betrouwbaarheid gemeten worden mits volgende aanpassingen:

- Voor de bepaling van Hg zal de refluxmethode met HNO₃, H₂SO₄ en H₂O₂ niet meer weerhouden worden in CMA/2/IV/6.
- Voor de bepaling van de zware metalen zal de verassingsmethode met HNO₃ digestie niet meer weerhouden blijven. Enkel voor de bepaling van nutriënten (P, K, Ca, Mg) blijft de verassingsmethode met HNO₃ digestie behouden. Conform BAM zal de verassing worden uitgevoerd bij 550°C, 4 uur ipv 450°C, 6 uur.
- Voor de bepaling van alle elementen (zware metalen en nutriënten) wordt de aqua regia destructie methode met de refluxopstelling of met de verwarmbare destructieblok weerhouden in CMA/2/IV/6.
- Bij toepassing van de destructie met een verwarmbare destructieblok kunnen grotere meetspreidingen bij duplo analyses optreden. Binnen de werkgroep BVM werd afgesproken om voor de bepaling van elementen de deeltjesgrootte van het monster

steeds te verkleinen tot < 0.5 mm, wat de reproduceerbaarheid van de analyseresultaten ten goede komt.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	III
Lijst van tabellen	IV
Lijst van figuren	V
HOOFDSTUK 1. Inleiding	7
HOOFDSTUK 2. Interlaboratorium ringtest	9
2.1. <i>Organisatie van de interlaboratorium ringtest</i>	9
2.2. <i>Bepaling van het vochtgehalte en de dichtheid</i>	11
2.3. <i>Resultaten van de interlaboratorium ringtest voor de N-parameters</i>	13
2.3.1. resultaten totaal N	13
2.3.2. resultaten ammonium-N	15
2.4. <i>Resultaten van de interlaboratorium ringtest voor de element analyses</i>	17
2.4.1. Element: arseen	17
2.4.2. Element cadmium	18
2.4.3. Element chroom	19
2.4.4. Element koper	21
2.4.5. Element lood	22
2.4.6. Element nikkel	24
2.4.7. Element zink	25
2.4.8. Bespreking resultaten	27
HOOFDSTUK 3. Besluit	29
Literatuurlijst	31

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Vochtgehalte en dichtheid van de monsters	12
Tabel 2 Resultaten voor totaal N in bodemverbeterende middelen	14
Tabel 3 Resultaten voor ammonium-N in bodemverbeterende middelen	16
Tabel 4 Resultaten voor ammonium-N (Labo 4, 5 en 6)	16
Tabel 5 Alle resultaten voor het element arseen	17
Tabel 6 Alle resultaten voor het element cadmium	18
Tabel 7 Alle resultaten voor het element chroom	19
Tabel 8 Cr resultaten na aqua regia destructie	19
Tabel 9 Alle resultaten voor het element koper	21
Tabel 10 Cu resultaten na verwijdering van resultaten Labo 4-1	22
Tabel 11 Alle resultaten voor het element lood	23
Tabel 12 Pb resultaten na verwijdering van uitschieters	24
Tabel 13 Alle resultaten voor het element nikkel	24
Tabel 14 Ni resultaten na verwijdering van resultaten Labo 4-1	25
Tabel 15 Alle resultaten voor het element zink	26
Tabel 16 Zn resultaten na verwijdering van resultaten Labo 1-4 en Labo 4-1	27

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Meetcilinders met de diverse monsters bij de volumedichtheidsbepaling	12
Figuur 2 Resultaten totaal N	15
Figuur 3 Resultaten ammonium-N	16
Figuur 4 Cr resultaten na aqua regia destructie (gemidd.(n=2) ± stdev)	20
Figuur 5 Cu resultaten na verwijdering resultaten Labo 4-1 (gemidd.(n=2) ± stdev)	22
Figuur 6 Pb resultaten (gemidd.(n=2) ± stdev)	23
Figuur 7 Ni resultaten (gemidd.(n=2) ± stdev)	25
Figuur 8 Zn resultaten (gemidd.(n=2) ± stdev)	26

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Voor de analyse van de anorganische parameters van digestaten werd in eerste instantie verwezen naar de CMA^a methoden voor compost. Echter gezien de grote diversiteit in eindstromen voor de digestaten, was het noodzakelijk om zowel de te analyseren parameters als de analysemethoden (monstervoorbehandeling, destructie en analyse) in functie van de matrix te evalueren en bij te sturen waar nodig.

In een eerste fase (2011) werden op een 10-tal digestaat monsters (eindproducten) de CMA methoden voor compost alsook een aantal aangepaste methoden toegepast¹. Tijdens het onderzoek kwam eveneens naar voor dat een verdere harmonisatie tussen de methoden voor vloeibare en vast mest (beschreven in BAM^b, VLM) en bodemverbeterende middelen (beschreven in CMA, OVAM) wenselijk is. Deze harmonisatie is tevens ingegeven door het in werking treden van VLAREL sinds januari 2011. De verwachte integratie van de erkenningen voor de analyse van afvalstoffen en voor de analyse van mest is gerealiseerd door de VLAREL-wijziging dd 1 maart 2013 en BS 23 april 2013. De erkenning voor anorganische parameters op mest en op afvalstoffen/andere materialen vallen respectievelijk onder pakket M-M2 en A.2.1.

Om een verdere harmonisatie tussen het BAM en het CMA uit te voeren en maximaal in te spelen op bestaande Europese normmethoden werd in een tweede fase (2012) nog bijkomend onderzoek uitgevoerd voor compost en digestaten naar:

- (1) Evaluatie van het gebruik van destructieblok voor de ontsluiting van compost ter bepaling van metalen en P
- (2) Evaluatie van totaal N bepaling volgens verbrandingsmethode (Dumas methode) op compost
- (3) Evaluatie invloed van voorbehandeling (vers – met wijnsteenzuur gedroogd) en extractiemethode (H₂O – KCl) op de bepaling van ammonium voor digestaten en compost.

Op basis van deze onderzoeken² werd hoofdstuk IV “Meststof - bodemverbeterende middelen” van het compendium (CMA) volledig gereviseerd³. Voor een groot deel van de te analyseren parameters zijn de aanpassingen aan de overeenkomstige CMA methode(n) beperkt en hebben deze aanpassingen bijgevolg geen significante impact op de uiteindelijke uitvoering. Aanpassingen zijn oa. een duidelijke omschrijving van de matrixtypes (vast/pasteus/vloeibaar met een droge stofgehalte kleiner of groter dan 2%/compost). Verder zijn de belangrijkste wijzigingen die opgenomen zijn in het CMA:

- Vloeibare monsters met een droge stofgehalte < 2% dienen geanalyseerd te worden als matrix afvalwater. Voor de bepaling van de relevante parameters wordt verwezen naar het WAC^c.
- Bepaling van pH (CMA/2/IV/13): de extractie van het monster is gewijzigd en aangepast aan de Europese normmethode (EN 15933:2012⁴ en EN 13037:2011⁵): extractie van minimaal 20 ml monster met water in 1:5 verhouding (volume fracties), 1 uur mechanisch schudden, 1 à 3 uur stabilisatie, pH meting van de bovenstaande vloeistof.

^a CMA: Compendium voor Monsterneming en Analyse in uitvoering van het materialen decreet en het bodemsaneringsdecreet.

^b BAM: Bemonsterings- en analysemethodes voor mest, bodem en veevoeder in het kader van het mestdecreet.

^c WAC: Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water.

- Bepaling van ammonium en totaal N:
 - o matrixtype compost: geen wijzigingen aan uitvoering van de methodiek t.o.v. voorgaande CMA:
 - ammonium wordt bepaald op het verse monster na extractie in water (CMA/2/IV/6 en CMA/2/IV/7)
 - totaal N wordt bepaald op het monster gedroogd bij 70°C en verijnd tot < 1 mm (CMA/5/B.1 en CMA/2/IV/4).
 - o matrixtype vast/pasteus-steekvast:
 - monsters dienen voorafgaandelijk aan de analyse gedroogd te worden met wijnsteenzuur en verijnd tot < 1 mm (cfr BAM/deel 4/02).
 - ammonium wordt bepaald in een 1M KCl extract (cfr BAM/deel 4/05)
 - totaal N wordt bepaald met de Dumas methode of de gewijzigde Kjeldahl-N methode
 - o matrixtype vloeibaar met droge stofgehalte > 2%/waterig pasteus
 - ammonium: verdunnen 1:100 met water, filtratie en meting van ammonium (cfr BAM/deel 3/05)
 - totaal N: analyse van vers monster met toepassing van gewijzigde Kj-N methode
- Bepaling van elementen: een nieuwe ontsluitingsmethode met aqua regia gebruikmakend van een verwarmbare destructieblok werd toegevoegd (CMA/2/IV/6)

Voor de parameters ammonium/nitraat en totaal N in vaste en pasteuze digestaten wijzigt de methodiek van monstervoorbehandeling en analyse significant tov de vroegere CMA methoden voor compost. Voor vaste en pasteuze monsters andere dan compost, dient het analysemonster gedroogd te worden met wijnsteenzuur (CMA/5/B.1). Voor de bepaling van nitraat- en ammoniumstikstof (CMA/2/IV/7) wordt een extractie bij kamertemperatuur met 1M KCl uitgevoerd. In het CMA (Ministerieel goedgekeurde versie van 19 februari 2013) is opgenomen dat de bereidingswijze en de bijhorende analyses pas van kracht worden na de uitvoering van de proefronde in 2013, de positieve evaluatie van deze methodiek en de schriftelijke mededeling door OVAM. In afwachting van voormelde OVAM-mededeling gebeurt de monstervoorbehandeling en analyses zoals voor compost.

Voor de elementanalyses is een bijkomende destructiemethode opgenomen in CMA/2/IV/6 i.e. digestie met aqua regia met een verwarmbare destructieblok. De erkende laboratoria beschikken momenteel nog niet over de nodige validatiegegevens/expertise voor het uitvoeren van deze methode.

Bijgevolg werd in 2013 een interlaboratorium ringtest georganiseerd om also de laboratoria de kans te geven zich aan te passen aan deze nieuwe of vernieuwde methoden. Tevens werd aan de laboratoria de mogelijkheid gegeven om de prestatiekenmerken van de nieuwe methoden af te leiden op basis van de gedistribueerde ringtestmonsters. Voor deze interlaboratorium ringtest werden 5 monsters (vaste en pasteuze digestaten, 1 L per monster) verdeeld aan de deelnemende laboratoria. Volgende parameters werden geëvalueerd: ammonium, totaal N, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn.

HOOFDSTUK 2. INTERLABORATORIUM RINGTEST

2.1. ORGANISATIE VAN DE INTERLABORATORIUM RINGTEST

Voor de interlaboratorium ringtest werden 5 verschillende monsters aangeboden aan de deelnemende laboratoria. De monsters werden verdeeld op 25 juni 2013 aan 7 laboratoria die hun deelname hadden bevestigd. Van 5 laboratoria (+ VITO) werden uiteindelijk analyseresultaten ontvangen:

- AL-West B.V.
- Bodemkundige Dienst van België (BDB)
- FLVVG
- OWS NV
- Servaco NV
- VITO

Voor de parameters **ammonium/nitraat en totaal N in vaste en pasteuze digestaten** wijzigt de methodiek van monstervoorbehandeling en analyse significant tov de vroegere CMA methoden voor compost. Voor vaste en pasteuze monsters andere dan compost, dient het analysemonster gedroogd te worden met wijnsteenzuur (CMA/5/B.1). Voor de bepaling van nitraat- en ammoniumstikstof (CMA/2/IV/7) wordt een extractie bij kamertemperatuur met 1M KCl uitgevoerd.

Voor de **elementanalyses** is een bijkomende destructiemethode opgenomen in CMA/2/IV/6 i.e. digestie met aqua regia met een verwarmbare destructieblok.

Bijgevolg werd gevraagd om volgende parameters te bepalen:

- ammonium, totaal N (monster drogen met wijnsteenzuur, extractie met 1 M KCl)
- As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn

De methoden die relevant zijn voor deze proefronde zijn:

- CMA/5/B.1 Monstervoorbehandeling – Meststof en bodemverbeterend middel
- CMA/2/IV/4 Totaal stikstof
- CMA/2/IV/6 Bereiden van extracten en analyseoplossingen
- CMA/2/IV/7 Ammonium- en totaalstikstof
- CMA/2/IV/19 Elementen

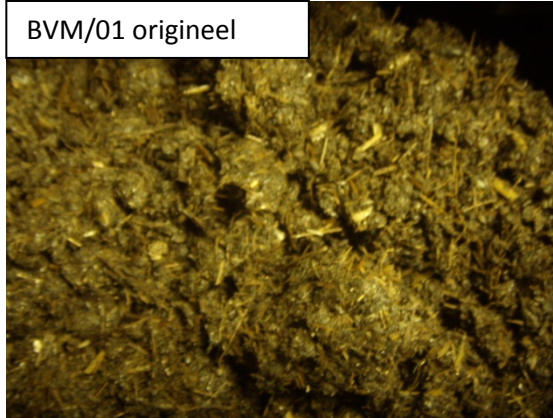
De methoden zijn raadpleegbaar op de VITO website (<http://www.emis.vito.be/cma-2013>).

De 5 monsters die werden verdeeld tijdens deze interlaboratorium ringtest, hebben de volgende samenstelling/oorsprong:

- 2013/BVM/01: Dikke fractie digestaat na scheiding van mesofiele vergisting van energiegewassen en OBA^d.

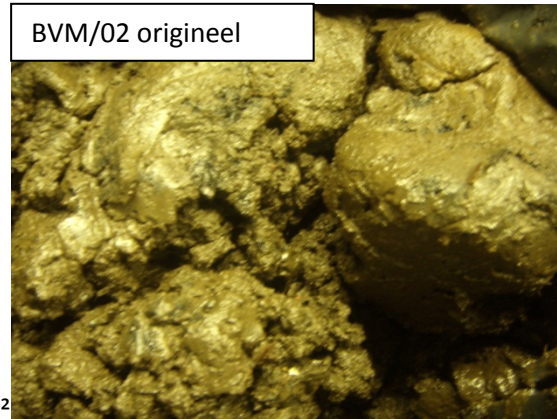
^d OBA: organisch biologische afvalstof

BVM/01 origineel



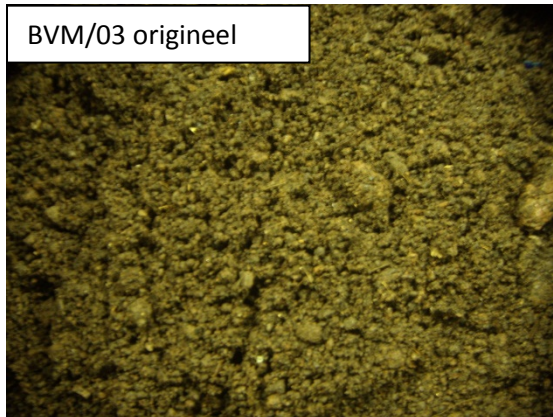
- 2013/BVM/02: Dikke fractie digestaat na scheiding van thermofiele vergisting van mest, energiegewassen en OBA.

BVM/02 origineel

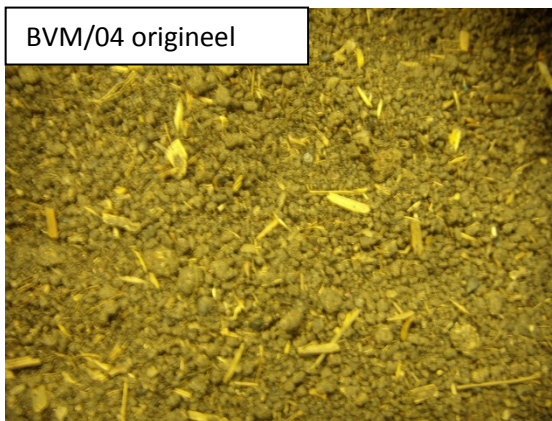


- 2013/BVM/03: Dikke fractie digestaat na scheiding van thermofiele vergisting van energiegewassen, mest OBA.

BVM/03 origineel



- 2013/BVM/04: Ingedroogde dikke fractie digestaat na scheiding van thermofiele vergisting van energiegewassen, mest en OBA.



- 2013/BVM/05: Dikke fractie digestaat na scheiding van mesofiele vergisting van energiegewassen en OBA.



2.2. BEPALING VAN HET VOCHTGEHALTE EN DE DICHTHEID

Het vochtgehalte werd bepaald volgens CMA/2/IV/1. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 1.

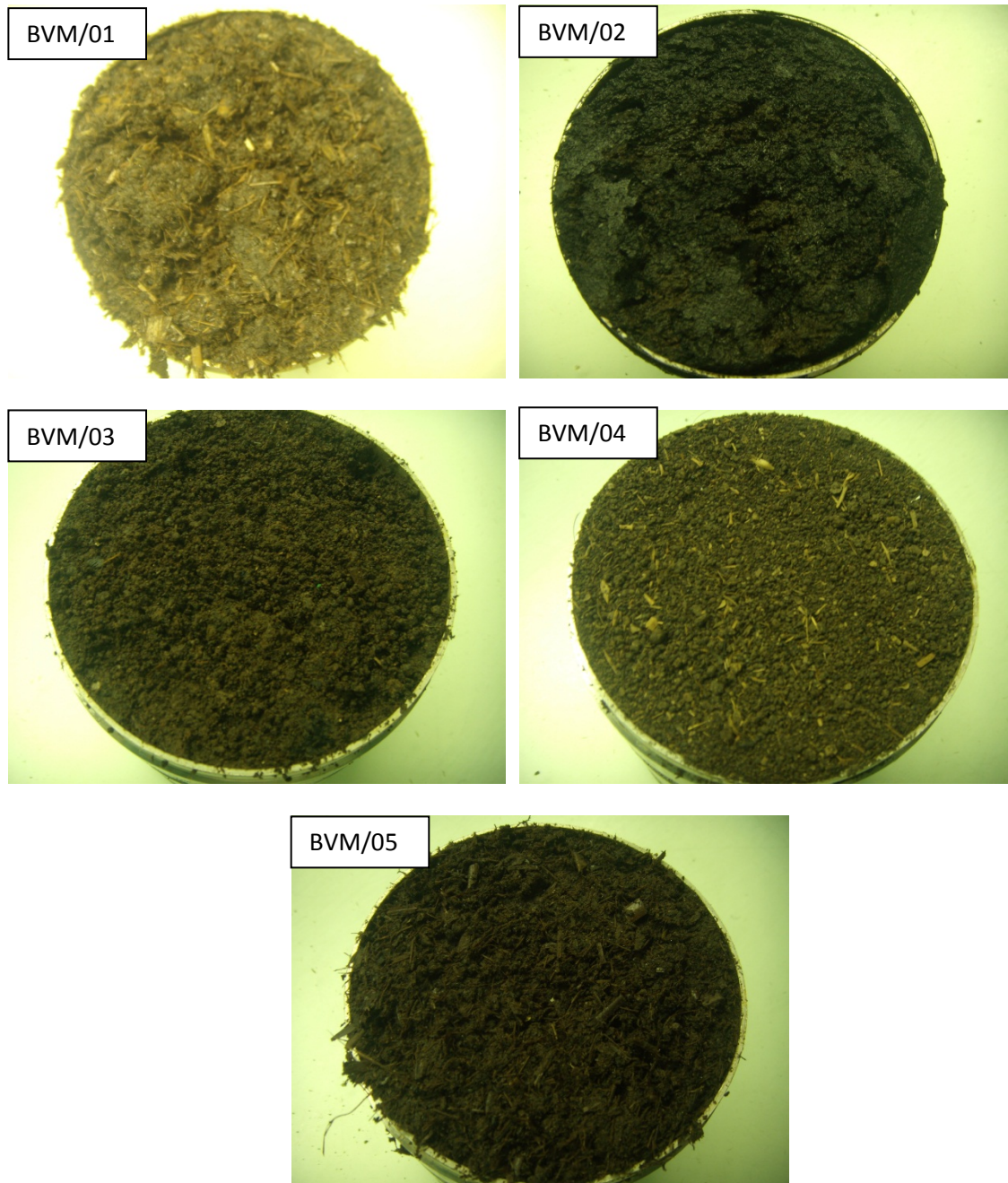
Bij de berekeningen die dienen uitgevoerd te worden bij de ammonium bepaling, is het noodzakelijk om de dichtheid van het monster te kennen. In CMA/2/IV/24 *Volumedichtheid* is een procedure beschreven die van toepassing is voor vaste en pasteuze (steekvaste) monsters. Voor pasteuze (niet-steekvaste) en vloeibare monsters met een droge stof gehalte van > 2% wordt een gravimetrische dichtheidsbepaling (100 ml monster afwegen tot op 0.1 g nauwkeurig) voorgeschreven.

De dichtheid van alle monsters werd bepaald volgens de procedure voor vaste en pasteuze (steekvaste) monsters (i.e. volgens de uitgeschreven procedure in CMA/2/IV/24). Voor alle monsters is de praktische uitvoering van deze procedure mogelijk (zie Figuur 1), echter de samenstelling van het monster BVM/02 is zeer pasteus (plasticine-achtig) wat de dichtheidsbepaling bemoeilijkt. De gravimetrische bepaling is eveneens moeilijk uitvoerbaar omdat het nemen van 100 ml niet evident is. Afhankelijk van de manier waarop het gecompacteerd wordt, kan de dichtheid oplopen van 0.74 tot 1.09 kg/l.

Aan de deelnemende laboratoria werd de dichtheid van de 5 monsters zoals beschreven in Tabel 1, meegedeeld. Deze waarden werden toegepast bij de berekening van het ammonium gehalte van deze monsters.

Tabel 1 Vochtgehalte en dichtheid van de monsters

	Vochtgehalte in %	Dichtheid cfr CMA/2/IV/24
BVM/01	74.6 %	0.46 kg/l
BVM/02	72.4 %	0.74 kg/l
BVM/03	63.2 %	0.62 kg/l
BVM/04	25.8 %	0.54 kg/l
BVM/05	65.8 %	0.46 kg/l



Figuur 1 Meetcilinders met de diverse monsters bij de volumedichtheidsbepaling

Tijdens de werkgroep Bodemverbeterende middelen van 5 november 2013 werd de problematiek besproken van de dichtheidsbepaling van plasticine-achtige stromen. Door Vlaco werd aangegeven dat deze type monsters uitzonderlijk zijn. Er werd afgesproken dat de dichtheid van pasteuze monsters steeds wordt uitgevoerd volgens de methode beschreven in CMA/2/IV/24 (i.e. compostmethode). Het toepassingsgebied zal in de betreffende CMA methode worden aangepast. In de komende periode zullen meetresultaten verzameld worden van de plasticine-achtige monsters om na te gaan in hoeverre met één vastgelegde dichtheid kan gewerkt worden.

Besluit:

- Voor de bepaling van de volumedichtheid wordt het toepassingsgebied van CMA/2/IV/24 aangepast. De uitgeschreven procedure zal van toepassing zijn voor alle vaste en pasteuze monsters.
- In de komende periode zullen meetresultaten verzameld worden van de plasticine-achtige monsters om na te gaan in hoeverre met één vastgelegde dichtheid kan gewerkt worden.

2.3. RESULTATEN VAN DE INTERLABORATORIUM RINGTEST VOOR DE N-PARAMETERS

Voor de bepaling van de N-parameters dienen de monsters (vaste en pasteuze monsters, andere dan GFT- en groencompost) gedroogd te worden bij 70°C na toevoegen van wijnsteenzuur (CMA/5/B.1). Aansluitend worden de monsters verfijnd tot < 1 mm.

Opmerking: Tijdens de werkgroepvergadering van 5 november 2013 werd beslist om OBA-compost niet in te delen bij 'compost', maar bij 'vaste en pasteuze monsters'. Het is de bedoeling dat OBA compost eveneens met wijnsteenzuur wordt behandeld, gezien OBA-compost door aanwezigheid van mest eveneens een relevante hoeveelheid ammonium kan bevatten. In alle relevante CMA procedures dient deze opsplitsing aangepast te worden.

2.3.1. RESULTATEN TOTAAL N

Van 6 laboratoria (incl. VITO) werden resultaten ontvangen. Door alle laboratoria werden de monsters in duplo gedestruëerd en gemeten. De toegepaste methoden in combinatie met het laboratorium zijn hieronder beschreven:

- Labo 1-1: Kj-N bepaling + TON (methode 1)
- Labo 2-2: Kj-N bepaling (methode 2)
- Labo 3-3: Dumas methode (methode 3)
- Labo 4-1: Kj-N bepaling + TON (methode 1)
- Labo 5-3: Dumas methode (methode 3)
- Labo 6-4: Totaal N destructie met titrimetrische bepaling (methode 4)

De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 2 en Figuur 2. Per monster werd de gemiddelde waarde en de % variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. De % variatiecoëfficiënt (CV_R) van de duplo analyses werd berekend per laboratorium. Verschillende methoden werden door de laboratoria toegepast resulterend in een % variatiecoëfficiënt van maximaal 13 %. Niettegenstaande de aanvaardbare meetspreiding van 13 %, wordt waargenomen dat de resultaten van Labo 2-2 voor de monsters BVM/01, BVM/02 en BVM/04 lager liggen in vergelijking met de andere laboratoriumresultaten. Het laboratorium heeft de Kjeldahl-N methode toegepast, in principe dient ook de bijdrage van TON (totaal geoxideerde stikstof) in rekening gebracht te worden. Echter bij

deze 5 monsters is de bijdrage aan TON verwaarloosbaar t.o.v. de Kj-N en dit kan bijgevolg niet de reden zijn van de verlaagde waarden.

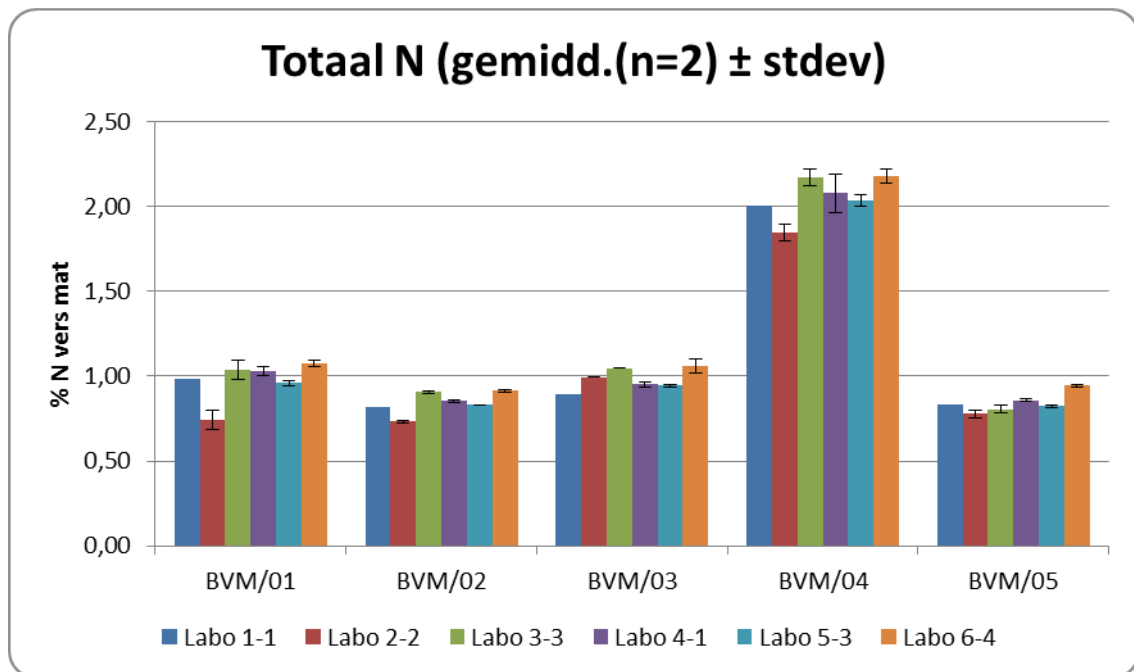
Bij laboratorium 1 werd de TON bepaling uitgevoerd op het waterige extract; bij laboratorium 4 werd (in overleg met VITO) deze uitgevoerd op het KCl extract (zelfde extract als voor de ammonium bepaling). In voorgaande studies¹ werd reeds aangetoond dat voor de bepaling van TON het extractiemedium (H₂O of 1M KCl) geen significante invloed heeft op het uiteindelijke analyseresultaat. In het CMA/2/IV/4 dient een aanvulling te komen dat TON ook kan bepaald worden op het 1M KCl extract.

De meetspreiding op de duplo analyses is voor alle laboratoria kleiner dan 4 %.

Tabel 2 Resultaten voor totaal N in bodemverbeterende middelen

	% N vers mat	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05	% CVR duplo
Labo 1-1	<i>Meting 1*</i>	<i>0,87</i>	<i>0,78</i>	<i>0,87</i>	<i>1,99</i>	<i>0,80</i>	
	Meting 2	0,99	0,82	0,89	2,00	0,83	
Labo 2-2	Meting 1	0,78	0,74	0,99	1,81	0,80	3,8
	Meting 2	0,70	0,73	0,99	1,88	0,76	
Labo 3-3	Meting 1	1,02	0,92	1,06	2,18	0,83	2,5
	Meting 2	1,06	0,90	1,04	2,16	0,78	
Labo 4-1	Meting 1	1,05	0,86	0,96	2,00	0,85	2,9
	Meting 2	1,01	0,85	0,94	2,16	0,87	
Labo 5-3	Meting 1	0,95	0,83	0,94	2,06	0,83	1,1
	Meting 2	0,97	0,83	0,95	2,01	0,82	
Labo 6-4	Meting 1	1,09	0,91	1,03	2,15	0,94	2,2
	Meting 2	1,06	0,92	1,09	2,21	0,95	
	gemidd.	0,97	0,85	0,99	2,06	0,84	
	stdev	0,12	0,07	0,06	0,13	0,06	
	% CVR	12,6	7,89	5,97	6,33	7,00	

*Intake te hoog, meting buiten specs → niet meegenomen bij verwerking data



Figuur 2 Resultaten totaal N

Besluit: De bepaling van totaal N in vaste en pasteuze monsters (andere dan GFT- en groencompost) kan met voldoende betrouwbaarheid gemeten worden cfr de methoden beschreven in CMA/2/IV/4.

Volgende aanvullingen aan CMA/2/IV/4 zijn nodig:

- Bepaling van nitraat en nitriet (of TON) kan voor pasteuze en vaste stoffen, andere dan GFT- en groencompost, ook uitgevoerd worden op het 1M KCl extract.
- Toevoeging van de rapporteringseenheid voor totaal N i.e. gewichts% N in vers materiaal

2.3.2. RESULTATEN AMMONIUM-N

Van 5 laboratoria (incl. VITO) werden resultaten ontvangen. Door alle laboratoria werden de monsters in duplo gedestruerd en gemeten. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 3 en Figuur 3. Per monster werd de gemiddelde waarde en de % variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. De % variatiecoëfficiënt (CV_R) van de duplo analyses werd berekend per laboratorium.

Bij evaluatie van de analyseresultaten werd waargenomen dat de resultaten van Labo 1 systematisch significant lager lagen dan de resultaten van de andere deelnemende laboratoria. Bij navraag over de toegepaste methodiek werd vastgesteld dat een afwijkende monstervoorbehandeling werd toegepast i.e. het monster werd gedroogd bij 40°C zonder toevoeging van wijnsteenzuur. Dit resulteert in een vervluchtiging van de aanwezige ammonium-N. Conform CMA/5/B.1 §4.2.1 dienen deze type monsters gedroogd te worden bij 70°C na toevoeging van wijnsteenzuur. Bij de verwerking van de dataset werd bijgevolg de analyseresultaten van Labo 1 niet weerhouden.

Op basis van de dataset bekomen van 4 laboratoria werd een % variatiecoëfficiënt bekomen tussen 18 en 58 %, wat hoog ligt voor deze parameter.

Afwijkende resultaten worden ook vastgesteld bij Labo 2. De mogelijke oorzaak ligt in een foutieve berekening van het ammoniumgehalte en dient in onderling overleg met het laboratoria verder besproken te worden. Bij verwerking van de dataset van enkel labo 4, 5 en 6 (zie Tabel 4) wordt een % variatiecoëfficiënt bekomen tussen 5 en 21 %.

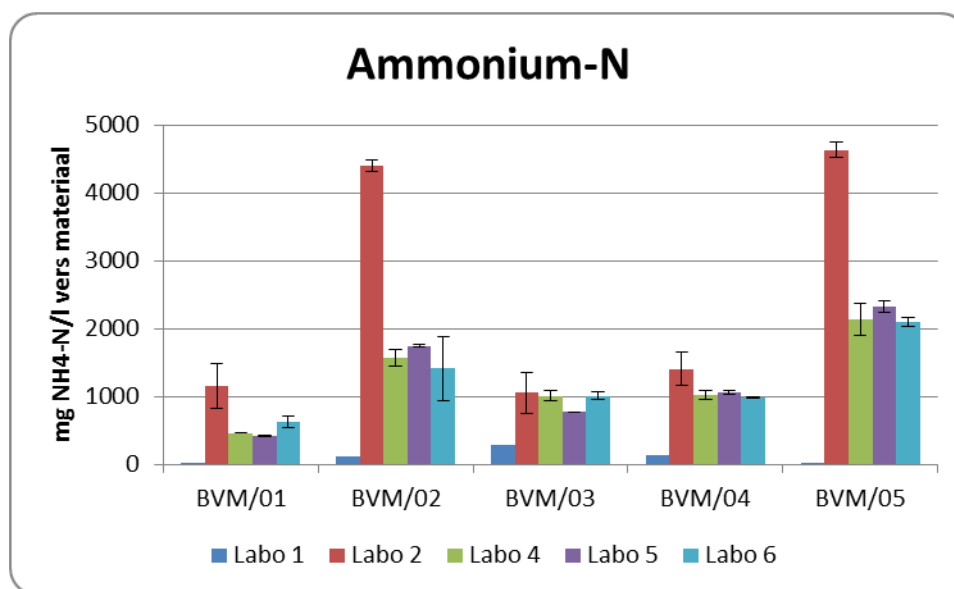
Tabel 3 Resultaten voor ammonium-N in bodemverbeterende middelen

	mg NH ₄ -N/l	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05	% CVR duplo
<i>Labo 1*</i>	<i>Meting 1</i>	<i>33</i>	<i>128</i>	<i>295</i>	<i>146</i>	<i>13</i>	
Labo 2	Meting 1	929	4470	847	1243	4724	19,6
	Meting 2	1397	4354	1276	1580	4557	
Labo 4	Meting 1	471	1668	966	1072	2310	7,4
	Meting 2	464	1491	1064	977	1973	
Labo 5	Meting 1	425	1743	776	1080	2386	2,3
	Meting 2	412	1760	770	1040	2268	
Labo 6	Meting 1	685	1077	1050	994	2062	16,5
	Meting 2	566	1755	978	979	2145	
	gemidd.	669	2290	966	1120	2803	
	stdev	341	1330	170	205	1143	
	% CVR	51	58	18	18	41	

*Resultaten niet weerhouden bij de verwerking van de data omwille van foutieve monstervoorbehandeling.

Tabel 4 Resultaten voor ammonium-N (Labo 4, 5 en 6)

mg NH ₄ -N/l	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05
gemidd.	504	1582	934	1023	2191
stdev	104	268	130	46	158
% CVR	21	17	14	4,5	7,2



Figuur 3 Resultaten ammonium-N

Besluit: De bepaling van ammonium-N in vaste en pasteuze monsters (andere dan GFT- en groencompost) kan met voldoende betrouwbaarheid gemeten worden indien de voorgeschreven methoden worden toegepast.

Aandachtspunten zijn:

- Drogen bij 70°C met wijnsteenzuur (cfr CMA/5/B.1 § 4.2.1)
- Correcte berekening van het resultaat (cfr CMA/2/IV/7 § 2.2)

2.4. RESULTATEN VAN DE INTERLABORATORIUM RINGTEST VOOR DE ELEMENT ANALYSEN

Van 5 laboratoria (incl. VITO) werden resultaten ontvangen. Door alle laboratoria werden de monsters in duplo gedestruëerd en gemeten. De toegepaste methoden in combinatie met het laboratorium zijn hieronder beschreven:

- Labo 1-4: microgolfdestructie (bij de inweeg werd rekening gehouden met hoog organische stof gehalte, aqua regia ontsluiting (methode 4 – geen CMA methode)
- Labo 2-3: aqua regia ontsluiting met destructieblok (methode 3 cfr CMA/2/IV/6 § 5.6)
- Labo 3-3: aqua regia ontsluiting met destructieblok (methode 3 cfr CMA/2/IV/6 § 5.6)
- Labo 4-1: verassen + HNO₃ destructie (methode 1 cfr CMA/2/IV/6 § 5.3)
- Labo 4-3: aqua regia ontsluiting met destructieblok (methode 3 cfr CMA/2/IV/6 § 5.6)
- Labo 5-1: verassen + HNO₃ destructie (methode 1 cfr CMA/2/IV/6 § 5.3)
- Labo 5-2: aqua regia ontsluiting met reflux (methode 2 cfr CMA/2/IV/6 § 5.5)
- Labo 5-3: aqua regia ontsluiting met destructieblok (methode 3 cfr CMA/2/IV/6 § 5.6)

In onderstaande tabellen werden per element de resultaten verwerkt. De gemiddelde waarde en de % variatiecoëfficiënt (CV_R) werden berekend per monster. De % variatiecoëfficiënt (CV_R) van de duplo analyses werd berekend per laboratorium in combinatie met 1 methode.

2.4.1. ELEMENT: ARSEEN

De resultaten (alle) bekomen voor het element arseen zijn weergegeven in Tabel 5. Per monster werd de gemiddelde waarde en de % variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. De % variatiecoëfficiënt (CV_R) van de duplo analyses werd berekend per laboratorium in combinatie met 1 methode. De % CV_R voor de 5 monsters varieert tussen 30 en 53 %. Echter het As gehalte is laag en de gemiddelde waarde is voor alle monsters kleiner dan 5 mg/kg ds (i.e. de eis van rapporteergrens). De % CV_R van de duplo analyses schommelt tussen 4 en 27 %.

Gezien het lage As gehalte is het moeilijk om éénduidige besluiten uit deze dataset af te leiden.

Tabel 5 Alle resultaten voor het element arseen

Arseen	mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05	% CV_R duplo
Labo 1-4	Meting 1	5,11	2,10	2,37	2,53	1,17	4,1
	Meting 2	4,74	2,10	2,35	2,68	1,28	
Labo 2-3	Meting 1	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	-
	Meting 2	<2.4	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	
Labo 3-3	Meting 1	7,35	4,03	3,47	3,49	3,93	4,8
	Meting 2	7,40	4,07	3,41	4,01	4,19	
Labo 4-1	Meting 1	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	-
	Meting 2	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	

Arseen	mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05	% CV _R duplo
Labo 4-3	Meting 1	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	-
	Meting 2	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	
Labo 5-1	Meting 1	2,8	2,4	2,0	2,2	1,6	27
	Meting 2	3,2	2,0	1,2	1,1	1,5	
Labo 5-2	Meting 1	4,3	2,1	1,4	2,0	1,7	14
	Meting 2	4,9	2,4	2,0	2,2	1,9	
Labo 5-3	Meting 1	4,6	2,8	2,1	1,9	1,6	5,8
	Meting 2	4,7	2,4	2,2	2,0	1,7	
	Gemidd.	4,91	2,64	2,26	2,41	2,04	
	N	10	10	10	10	10	
	stdev.	1,49	0,78	0,74	0,83	1,08	
	%CVR	30,4	29,7	32,6	34,2	53,0	

2.4.2. ELEMENT CADMIUM

De resultaten (alle) bekomen voor het element cadmium zijn weergegeven in Tabel 6. Per monster werd de gemiddelde waarde en de % variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. De % variatiecoëfficiënt (CV_R) van de duplo analyses werd berekend per laboratorium in combinatie met 1 methode. De % CV_R voor de 5 monsters varieert tussen 15 en 28 %. Echter naar analogie met het element As, is het Cd gehalte laag en de gemiddelde waarde is voor alle monsters kleiner dan 0.5 mg/kg ds (i.e. de eis van rapporteergrens). De % CV_R van de duplo analyses bedraagt maximaal 14 %, wat gezien het lage Cd gehalte aanvaardbaar is.

Tabel 6 Alle resultaten voor het element cadmium

Cadmium	mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05	% CV _R duplo
Labo 1-4	Meting 1	0,34	0,21	< 0.1	0,31	0,15	6.6
	Meting 2	0,34	0,20	0,12	0,33	0,18	
Labo 2-3	Meting 1	0,47	0,30	0,18	0,29	0,29	13
	Meting 2	0,50	0,31	0,26	0,34	0,30	
Labo 3-3	Meting 1	0,48	0,42	0,26	0,25	0,20	2,2
	Meting 2	0,46	0,42	0,27	0,24	0,20	
Labo 4-1	Meting 1	0,34	0,40	0,36	0,38	0,18	4,9
	Meting 2	0,37	0,38	0,37	0,34	0,19	
Labo 4-3	Meting 1	0,40	0,39	0,34	0,31	0,16	5,4
	Meting 2	0,40	0,40	0,34	0,34	0,19	
Labo 5-1	Meting 1	0,34	0,39	0,29	0,29	0,15	7,1
	Meting 2	0,35	0,41	0,35	0,32	0,16	
Labo 5-2	Meting 1	0,35	0,37	0,32	0,28	0,15	14
	Meting 2	0,37	0,28	0,35	0,37	0,16	
Labo 5-3	Meting 1	0,34	0,42	0,41	0,40	0,13	4,1
	Meting 2	0,35	0,43	0,40	0,39	0,12	
	Gemidd.	0,39	0,36	0,31	0,32	0,18	
	N	16	16	15	16	16	
	stdev.	0,06	0,07	0,08	0,05	0,05	
	%CVR	15,0	20,8	25,8	14,5	27,5	

2.4.3. ELEMENT CHROOM

De resultaten (alle) bekomen voor het element chroom zijn weergegeven in Tabel 7. Per monster werd de gemiddelde waarde en de % variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. De % variatiecoëfficiënt (CV_R) van de duplo analyses werd berekend per laboratorium in combinatie met 1 methode. De % CV_R voor de 5 monsters varieert tussen 35 en 50 %. Bij evaluatie van de data wordt vastgesteld dat de resultaten bekomen na verassing met HNO_3 destructie van Labo 4-1 systematisch en van Labo 5-1 voor sommige monsters lager liggen in vergelijking met de resultaten na aqua regia. Bijgevolg werd voor het element Cr bijkomend enkel de resultaten bekomen na aqua regia destructie verwerkt (zie Tabel 8). De meetspreidingen variëren nu tussen de 15 en 37 %.

Tabel 7 Alle resultaten voor het element chroom

Chroom	mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05	% CVR duplo
Labo 1-4	Meting 1	12,5	55,6	29,5	29,2	14,5	2,9
	Meting 2	12,9	55,7	31,7	28,8	15,3	
Labo 2-3	Meting 1	17,8	32,1	15,4	33,8	25,3	23
	Meting 2	29,1	29,7	25,6	39,1	25,1	
Labo 3-3	Meting 1	20,2	43,1	37,5	30,3	20,2	6,7
	Meting 2	22,2	48,6	35,4	31,8	22,9	
Labo 4-1	Meting 1	4,9	8,6	5,4	5,0	5,3	7,1
	Meting 2	4,4	8,3	5,4	4,3	5,9	
Labo 4-3	Meting 1	12,5	29,8	40,9	22,6	13,0	14
	Meting 2	11,2	34,1	62,4	23,6	12,6	
Labo 5-1	Meting 1	9,2	34,0	25,3	27,5	14,8	4,4
	Meting 2	10,2	33,3	24,0	25,8	14,0	
Labo 5-2	Meting 1	12,5	41,0	30,1	28,6	13,7	8,3
	Meting 2	12,6	43,0	37,6	29,6	15,6	
Labo 5-3	Meting 1	29,4	37,6	31,5	28,4	14,2	22
	Meting 2	18,2	61,9	31,3	28,4	13,5	
	Gemidd.	15,0	37,3	29,3	26,1	15,4	
	N	16	16	16	16	16	
	stdev.	7,4	14,9	13,7	9,2	5,7	
	%CVR	49,3	39,9	46,7	35,2	37,2	

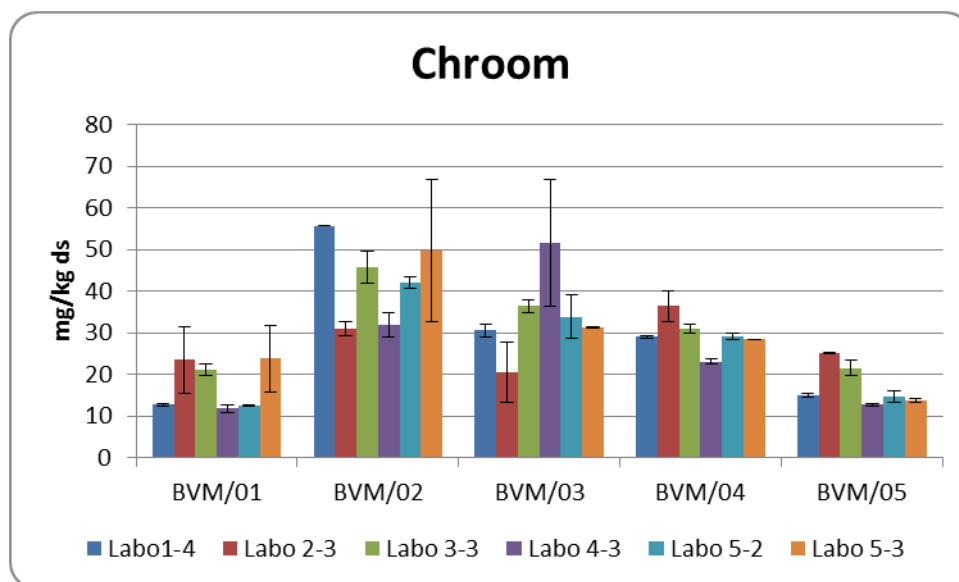
Tabel 8 Cr resultaten na aqua regia destructie

Chroom	mg/kg ds	2013/BVM/01	2013/BVM/02	2013/BVM/03	2013/BVM/04	2013/BVM/05
Labo 1-4	Meting 1	12,5	55,6	29,5	29,2	14,5
	Meting 2	12,9	55,7	31,7	28,8	15,3
Labo 2-3	Meting 1	17,8	32,1	15,4	33,8	25,3
	Meting 2	29,1	29,7	25,6	39,1	25,1
Labo 3-3	Meting 1	20,2	43,1	37,5	30,3	20,2
	Meting 2	22,2	48,6	35,4	31,8	22,9
Labo 4-3	Meting 1	12,5	29,8	40,9	22,6	13,0
	Meting 2	11,2	34,1	62,4	23,6	12,6
Labo 5-2	Meting 1	12,5	41,0	30,1	28,6	13,7

Chroom	mg/kg ds	2013/BVM/01	2013/BVM/02	2013/BVM/03	2013/BVM/04	2013/BVM/05
	Meting 2	12,6	43,0	37,6	29,6	15,6
Labo 5-3	Meting 1	29,4	37,6	31,5	28,4	14,2
	Meting 2	18,2	61,9	31,3	28,4	13,5
	Gemidd.	17,6	42,7	34,1	29,5	17,2
	N	12	12	12	12	12
	stdev.	6,5	10,8	11,1	4,3	4,8
	%CVR	37,1	25,4	32,6	14,5	28,2

In Figuur 4 zijn de Cr resultaten bekomen na aqua regia destructie weergegeven. Per monster wordt voor elk laboratorium in combinatie met een welbepaalde methode het gemiddelde van de duplo metingen $\pm$ standaarddeviatie weergegeven. Uit Figuur 4 en uit de CV_R berekeningen van de duplo analyses (Tabel 7 – afwijkende waarden zijn grijs gemarkeerd) kan afgeleid worden dat bij toepassing van de destructieblok er ad hoc spreidingen kunnen optreden bij de duplo metingen. De resultaten waar hogere spreidingen tussen duplo analyses zijn vastgesteld, zijn niet specifiek gerelateerd aan een welbepaald monster of een welbepaald laboresultaat, maar treden willekeurig op bij toepassing van de destructie met de destructieblok. Een zelfde bevinding werd vastgesteld bij het element Ni (zie verder).

Opmerking: De duplo analyseresultaten van monster BVM/03 van Labo 2-3 zijn voor alle elementen relatief hoog in vergelijking met de andere monsters/resultaten (zie verder).



Figuur 4 Cr resultaten na aqua regia destructie (gemidd.(n=2) $\pm$ stdev)

Een mogelijke reden kan de deeltjesgrootte van het monster zijn. Conform de CMA procedure werden deze monsters gedroogd en verfijnd tot een korrelgrootte < 1 mm. Bij toepassing van methode 1 (verassen + HNO_3 digestie) en methode 2 (reflux met aqua regia) bedraagt de intake van het monster 2 gram. Bij toepassing van methode 3 (destructieblok met aqua regia) is de intake slechts 1 gram. Mogelijks speelt de heterogeniteit van het monster een rol waardoor een intake van 1 gram een hogere variabiliteit introduceert. Het verkleinen van de deeltjesgrootte tot < 0.5 mm kan hieraan mogelijks een oplossing bieden. In EN 16179:2012 *Sludge, treated biowaste and*

*soil - Guidance for sample pretreatment*⁶ werd de relatie tussen de intake van het monster en de maximale deeltjesgrootte als volgt beschreven:

- Deeltjes < 1 mm → Intake > 2 g na drogen
- Deeltjes < 0.5 mm → Intake tussen 0.2 en 2 g na drogen

Deze methode schrijft voor dat bij een intake van 1 g droog monster de maximale deeltjesgrootte < 0.5 mm moet zijn.

PS: Het verfijnen tot een deeltjesgrootte van < 0.5 mm werd getest op 3 gedroogde monstertypes van deze ringtest en leverde geen praktische problemen op.

2.4.4. ELEMENT KOPER

De resultaten (alle) bekomen voor het element koper zijn weergegeven in Tabel 9. Per monster werd de gemiddelde waarde en de % variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. De % variatiecoëfficiënt (CV_R) van de duplo analyses werd berekend per laboratorium in combinatie met 1 methode. De % CV_R voor de 5 monsters schommelt rond 25 %. Bij verder evaluatie van de data kan worden waargenomen dat de resultaten van Labo 4-1 (verassen + HNO_3 digestie) systematisch lager liggen dan vergelijking met de andere resultaten. De resultaten van Labo 5-1, eveneens verassen + HNO_3 digestie, vertonen niet deze trend en zijn overeenkomstig de aqua regia destructie resultaten.

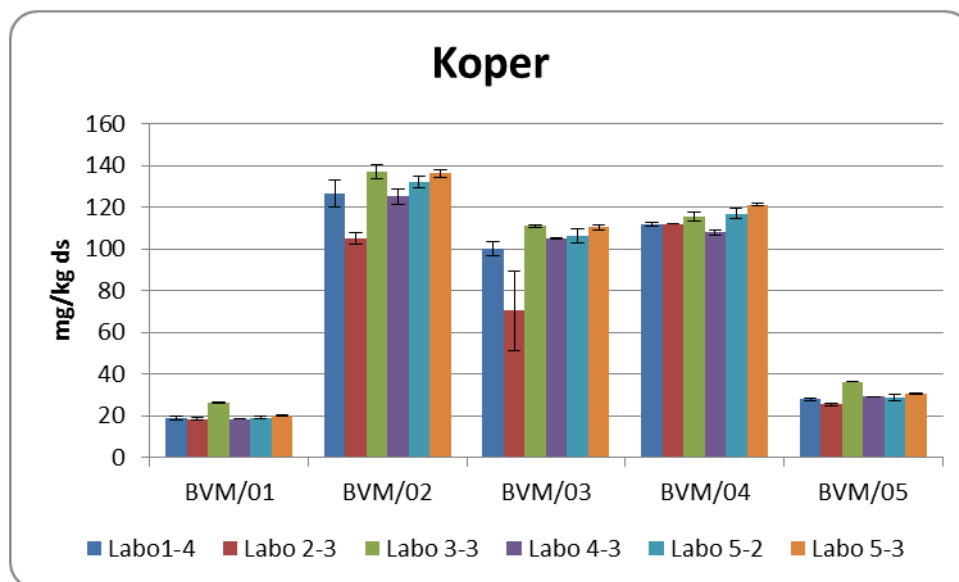
Tabel 9 Alle resultaten voor het element koper

Koper	mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05	% CVR duplo
Labo 1-4	Meting 1	19,3	131	102	111	27,5	3,2
	Meting 2	18,4	122	97,8	112	28,1	
Labo 2-3	Meting 1	19,0	107	57,0	112	25,0	12
	Meting 2	18,0	103	84,0	112	26,0	
Labo 3-3	Meting 1	26,5	134	111	114	36,3	1,5
	Meting 2	26,2	139	111	117	36,4	
Labo 4-1	Meting 1	10,8	47,1	40,1	37,5	14,0	9,1
	Meting 2	9,0	50,7	37,8	42,8	12,1	
Labo 4-3	Meting 1	18,6	123	105	107	29,1	1,5
	Meting 2	18,3	128	105	109	29,2	
Labo 5-1	Meting 1	15,2	117	92,1	110	26,4	7,0
	Meting 2	15,1	107	79,9	95,6	27,5	
Labo 5-2	Meting 1	18,5	130	104	115	27,8	3,5
	Meting 2	19,4	134	108	119	30,0	
Labo 5-3	Meting 1	20,3	137	109	121	30,7	1,2
	Meting 2	19,9	135	111	122	30,1	
Gemidd.		18,3	115	91,0	103	27,3	
N		16	16	16	16	16	
stdev.		4,49	28,3	24,9	25,5	6,39	
%CVR		24,6	24,5	27,4	24,6	23,5	

Indien de resultaten worden verwerkt zonder de resultaten van Labo 4-1 (zie Tabel 10 en Figuur 5), wordt een % CV_R bekomen tussen 6 en 17 %. Voor wat betreft de spreiding op de duplo analyses, wordt bij Labo 2-3 voor 1 monster een hogere spreiding waargenomen (systematisch voor alle elementen waargenomen). Daarnaast wordt bij toepassing van de verassingsmethode de hoogste spreiding bij de duplo analyses vastgesteld (bij beide laboratoria).

Tabel 10 Cu resultaten na verwijdering van resultaten Labo 4-1

Koper	mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05
Labo 1-4	Meting 1	19,3	131	102	111	27,5
	Meting 2	18,4	122	98	112	28,1
Labo 2-3	Meting 1	19,0	107	57,0	112	25,0
	Meting 2	18,0	103	84,0	112	26,0
Labo 3-3	Meting 1	26,5	134	111	114	36,3
	Meting 2	26,2	139	111	117	36,4
Labo 4-3	Meting 1	18,6	123	105	107	29,1
	Meting 2	18,3	128	105	109	29,2
Labo 5-1	Meting 1	15,2	117	92	110	26,4
	Meting 2	15,1	107	80	96	27,5
Labo 5-2	Meting 1	18,5	130	104	115	27,8
	Meting 2	19,4	134	108	119	30,0
Labo 5-3	Meting 1	20,3	137	109	121	30,7
	Meting 2	19,9	135	111	122	30,1
Gemidd.		19,5	125	98,4	113	29,3
N		14	14	14	14	14
stdev.		3,29	12,1	15,5	6,5	3,39
%CVR		16,9	9,7	15,8	5,8	11,6



Figuur 5 Cu resultaten na verwijdering resultaten Labo 4-1 (gemidd. (n=2) ± stdev)

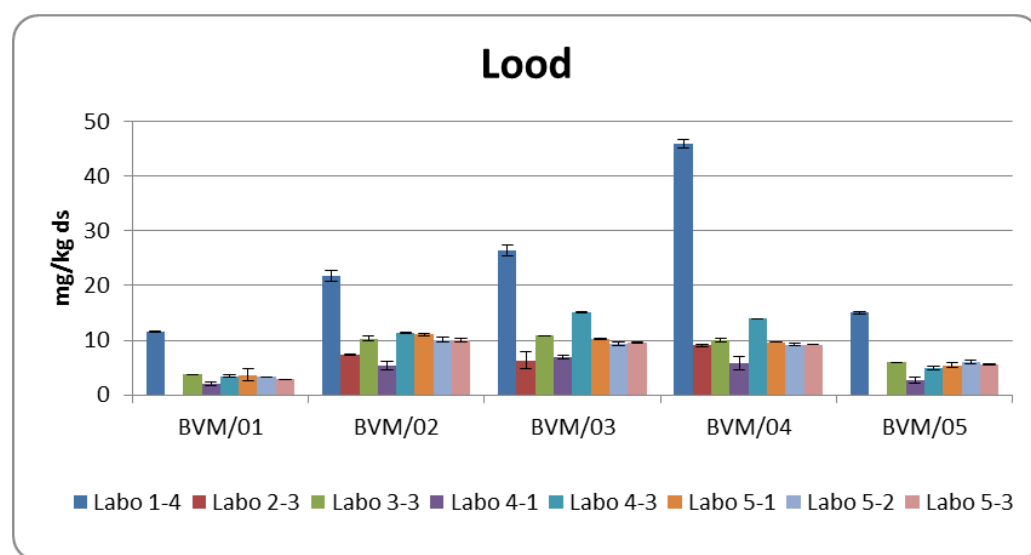
2.4.5. ELEMENT LOOD

De resultaten (alle) bekomen voor het element lood zijn weergegeven in Tabel 11 en Figuur 6. Per monster werd de gemiddelde waarde en de % variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. De % variatiecoëfficiënt (CV_R) van de duplo analyses werd berekend per laboratorium in combinatie met 1 methode. De % CV_R voor de 5 monsters varieert tussen de 43 en 89 %. Echter het gemiddelde gehalte voor de 5 verschillende monsters is steeds < 25 mg/kg ds (i.e. de eis van rapporteergrens).

Niettegenstaande kan een systematische overschatting worden vastgesteld bij de resultaten van Labo 1-4. Indien deze resultaten uit de dataset worden verwijderd, daalt de % CV_R naar ± 25 % voor alle monsters (zie Tabel 12). Naar analogie met het element Cu wordt bij de resultaten van Labo 4-1 ook voor Pb een systematische onderschatting vastgesteld. Indien deze data worden verwijderd bij de verwerking dalen met uitzondering van monster 3 (BVM/03) de meetspreidingen tot minder dan 18 % (zie Tabel 12).

Tabel 11 Alle resultaten voor het element lood

Lood	mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05	% CVR duplo
Labo 1-4	Meting 1	11,5	22,5	27,0	46,4	14,9	2,8
	Meting 2	11,6	21,0	25,7	45,4	15,1	
Labo 2-3	Meting 1	<5	7,30	5,20	8,90	<4.9	14
	Meting 2	<4.7	7,40	7,40	9,20	<4.7	
Labo 3-3	Meting 1	3,75	10,0	10,7	9,75	5,90	2,6
	Meting 2	3,62	10,6	10,8	10,2	5,94	
Labo 4-1	Meting 1	2,27	5,86	7,20	6,59	2,35	16
	Meting 2	1,81	4,83	6,65	4,98	3,08	
Labo 4-3	Meting 1	3,59	11,2	14,9	13,9	5,23	4,5
	Meting 2	3,23	11,3	15,2	13,9	4,76	
Labo 5-1	Meting 1	4,53	11,1	10,2	9,60	5,70	15
	Meting 2	2,83	10,9	10,3	9,61	5,08	
Labo 5-2	Meting 1	3,27	9,73	9,17	8,99	5,84	3,7
	Meting 2	3,30	10,4	9,61	9,32	6,32	
Labo 5-3	Meting 1	2,86	9,82	9,41	9,24	5,59	1,8
	Meting 2	2,83	10,2	9,65	9,19	5,42	
Gemidd.		4,35	10,9	11,8	14,1	6,51	
N		14	16	16	16	14	
stdev.		3,11	4,67	6,25	12,6	3,76	
%CVR		71,4	42,9	52,9	89,7	57,7	



Figuur 6 Pb resultaten (gemidd.(n=2) $\pm$ stdev)

Tabel 12 Pb resultaten na verwijdering van uitschieters

Verwijderen resultaten Labo 1-4

mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05
Gemidd.	3,2	9,3	9,8	9,5	5,1
N	12	14	14	14	12
stdev.	0,71	2,10	2,81	2,3	1,20
%CVR	22,6	22,5	28,8	24,2	23,5

Verwijderen resultaten Labo 1-4 en Labo 4-1

mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05
Gemidd.	3,4	10,0	10,2	10,1	5,6
N	10	12	12	12	10
stdev.	0,52	1,34	2,76	1,8	0,46
%CVR	15,5	13,4	27,0	17,6	8,3

Voor wat betreft de spreiding op de duplo analyses, wordt bij Labo 2-3 voor 1 monster een hogere spreiding waargenomen (systematisch voor alle elementen waargenomen). Daarnaast wordt bij toepassing van de verassingsmethode de hoogste spreiding bij de duplo analyses vastgesteld (bij beide laboratoria), analoog aan het element Cu.

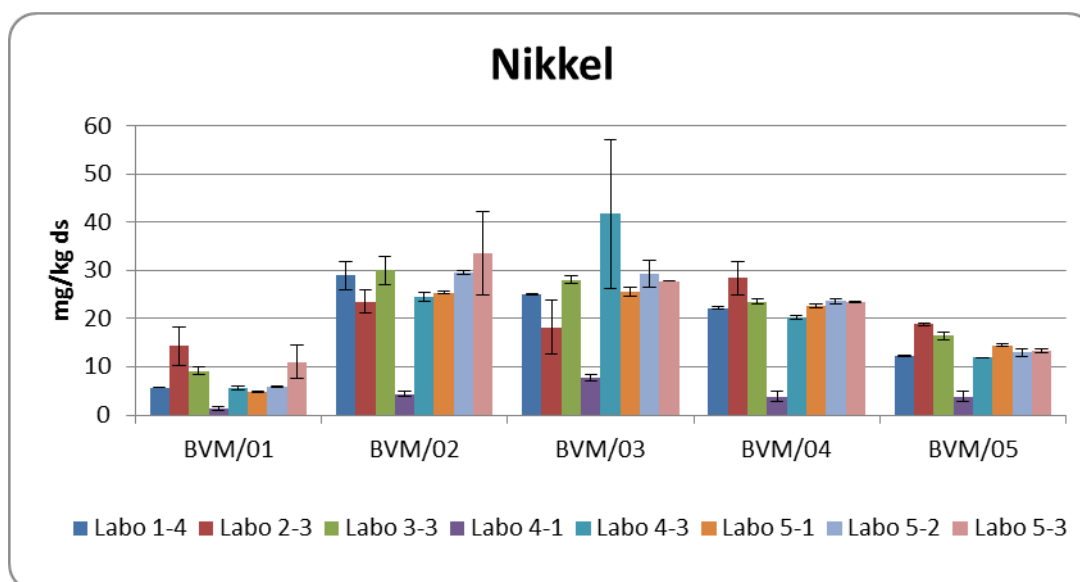
2.4.6. ELEMENT NIKKEL

De resultaten (alle) bekomen voor het element nikkel zijn weergegeven in Tabel 13 en Figuur 7. Per monster werd de gemiddelde waarde en de % variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. De % variatiecoëfficiënt (CV_R) van de duplo analyses werd berekend per laboratorium in combinatie met 1 methode. De % CV_R voor de 5 monsters varieert tussen 33 en 58 %. Naar analogie met chroom wordt bij evaluatie van de data vastgesteld dat de resultaten bekomen na verassing met HNO_3 destructie van Labo 4-1 systematisch lager liggen in vergelijking met de resultaten na aqua regia. Bij Labo 5-1 die ook de verassing toepassen, werd deze systematische onderschatting niet vastgesteld. Indien de resultaten worden verwerkt zonder de resultaten van Labo 4-1 (zie Tabel 14, wordt een % CV_R bekomen tussen 11 en 46 %. Verwerking van enkel de data na aqua regia destructie resulteert in vergelijkbare meetspreidingen.

Tabel 13 Alle resultaten voor het element nikkel

Nikkel	mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05	% CVR duplo
Labo 1-4	Meting 1	5,70	26,9	25,1	22,3	12,2	4,6
	Meting 2	5,64	30,9	25,0	22,0	12,4	
Labo 2-3	Meting 1	11,5	25,2	14,3	26,0	19,0	20
	Meting 2	17,1	21,9	22,2	30,8	18,6	
Labo 3-3	Meting 1	8,65	27,9	28,6	23,2	15,8	6,5
	Meting 2	9,76	32,1	27,5	23,9	17,1	
Labo 4-1	Meting 1	1,59	3,94	8,13	3,18	3,07	22
	Meting 2	1,07	4,68	7,23	4,57	4,65	
Labo 4-3	Meting 1	5,82	23,8	30,8	20,0	11,9	17
	Meting 2	5,22	25,2	52,7	20,5	11,9	
Labo 5-1	Meting 1	4,73	25,6	26,3	23,0	14,6	2,1
	Meting 2	4,82	25,2	25,0	22,4	14,3	

Nikkel	mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05	% CVR duplo
Labo 5-2	Meting 1	5,95	29,2	27,2	23,3	12,5	5,3
	Meting 2	5,78	29,8	31,2	24,1	13,6	
Labo 5-3	Meting 1	13,4	27,5	27,8	23,5	13,7	18
	Meting 2	8,57	39,7	27,8	23,4	13,2	
Gemidd.		7,21	25,0	25,4	21,0	13,0	
N		16	16	16	16	16	
stdev.		4,17	9,05	10,3	7,11	4,23	
%CVR		57,8	36,2	40,6	33,9	32,5	



Figuur 7 Ni resultaten (gemidd.(n=2) ± stdev)

Tabel 14 Ni resultaten na verwijdering van resultaten Labo 4-1

mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05
Gemidd.	8,05	27,9	28,0	23,5	14,3
N	14	14	14	14	14
stdev.	3,74	4,40	8,2	2,58	2,41
%CVR	46,4	15,8	29,4	11,0	16,9

Voor wat betreft de meetspreiding op de duplo analyses, stellen we meermaals vast dat CV_R waarden van $\pm 20\%$ worden bekomen, veelal gerelateerd aan de destructie met de destructieblok (en bijgevolg beperkte intake van 1 g). Naar analogie met Cr kan gesteld worden dat het verder verfijnen van het monster tot < 0.5 mm, de meetspreiding op de duplo analyses kan verlagen.

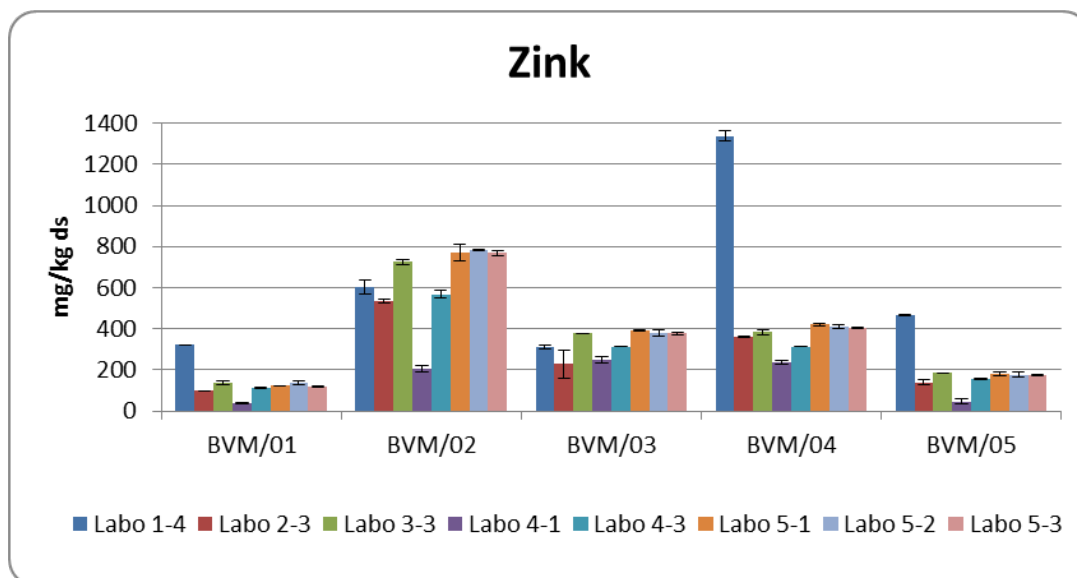
2.4.7. ELEMENT ZINK

De resultaten (alle) bekomen voor het element zink zijn weergegeven in Tabel 15 en Figuur 8. Per monster werd de gemiddelde waarde en de % variatiecoëfficiënt (CV_R) berekend. De % variatiecoëfficiënt (CV_R) van de duplo analyses werd berekend per laboratorium in combinatie met 1 methode. De % CV_R voor de 5 monsters varieert tussen 19 en 70 %.

Naar analogie met Pb wordt een systematische overschatting vastgesteld bij de resultaten van Labo 1-4. Naar analogie met andere elementen wordt bij de resultaten van Labo 4-1 ook voor zink een systematische onderschatting vastgesteld. Indien de data van deze 2 laboresultaten worden verwijderd bij de verwerking, situeert de % CV_R tussen 10 en 19 %.

Tabel 15 Alle resultaten voor het element zink

Zink	mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05	% CVR duplo
Labo 1-4	Meting 1	322	629	319	1355	462	2,9
	Meting 2	320	581	307	1319	468	
Labo 2-3	Meting 1	96,0	542	181	360	147	14
	Meting 2	99,0	527	274	362	131	
Labo 3-3	Meting 1	141	717	376	376	185	3,0
	Meting 2	130	735	377	392	184	
Labo 4-1	Meting 1	33,3	194	238	229	35,5	15
	Meting 2	40,8	219	261	241	53,1	
Labo 4-3	Meting 1	116	553	315	314	156	2,2
	Meting 2	111	580	312	314	151	
Labo 5-1	Meting 1	123	798	391	424	185	3,2
	Meting 2	124	740	393	417	173	
Labo 5-2	Meting 1	131	780	366	403	167	4,7
	Meting 2	142	788	389	416	186	
Labo 5-3	Meting 1	119	761	373	405	179	1,8
	Meting 2	123	779	383	404	173	
Gemidd.		136	620	329	483	190	
N		16	16	16	16	16	
stdev.		78,7	188	63,8	339	116	
%CVR		58,0	30,4	19,4	70,1	61,3	



Figuur 8 Zn resultaten (gemidd.(n=2) ± stdev)

Tabel 16 Zn resultaten na verwijdering van resultaten Labo 1-4 en Labo 4-1

mg/kg ds	BVM/01	BVM/02	BVM/03	BVM/04	BVM/05
Gemidd.	121	692	344	382	168
N	12	12	12	12	12
stdev.	14,3	107	64,0	38	18
%CVR	11,8	15,5	18,6	9,9	10,7

Voor wat betreft de meetspreiding op de duplo analyses, stellen we vast dat voor de meeste resultaten de CV_R waarden lager zijn dan 5 %. Bij Labo 2-3 wordt voor 1 monster een hogere spreiding waargenomen (systematisch voor alle elementen waargenomen). Bij Labo 4-1 (verassen + HNO_3 digestie) wordt eveneens een hogere meetspreiding bij de duplo metingen vastgesteld.

2.4.8. BESPREKING RESULTATEN

De bekomen resultaten werden voorgesteld en besproken tijdens de werkgroep Bodemverbeterende middelen van 5 november 2013.

De verassingsmethode met HNO_3 digestie resulteert voor het element Cr (en Ni) in een onderschatting van de meetwaarde in vergelijking met de aqua regia resultaten. Er werd voorgesteld om deze procedure tesamen met de refluxmethode voor de Hg bepaling niet meer te weerhouden in het CMA. Enkel de aqua regia destructie methode met de refluxopstelling of met de verwarmbare destructieblok zullen nog weerhouden worden in het CMA. Dit werd aanvaard binnen de werkgroep.

Aansluitend op de vergadering werd door een laboratorium aangegeven dat de verassingsmethode met HNO_3 digestie nog wel relevant is voor de bepaling van nutriënten (P, Mg, K, Ca). Bovendien is de verassingsmethode eveneens beschreven in het BAM compendium (BAM/deel3/04 en BAM/deel 4/04) voor de bepaling van fosfor. Om uniformiteit met de BAM methode te behouden zal de verassingsmethode in het CMA behouden blijven voor de bepaling van nutriënten, echter de verassing zal, cfr BAM, uitgevoerd worden bij 550°C, 4 uur (ipv 450°C, 6 uur).

Binnen de werkgroep werd aangegeven dat er geen nood is om de microgolfoven als extra destructiemethode op te nemen in het CMA. De kans op ontploffingen bij gebruik van deze methode, alsook de mogelijkheid om de verwarmbare destructieblok te gebruiken onderbouwen deze beslissing.

Bij toepassing van de destructie met een verwarmbare destructieblok kunnen grotere meetspreiding bij duplo analyses optreden. Voorstel is om conform EN 16179 de deeltjesgrootte van het monster te verkleinen tot < 0.5 mm. Dit werd aanvaard binnen de werkgroep.

Besluit: De bepaling van elementen in vaste en pasteuze monsters (andere dan GFT- en groencompost) kan met voldoende betrouwbaarheid gemeten worden mits volgende aanpassingen:

- Voor de bepaling van Hg zal de refluxmethode met HNO_3 , H_2SO_4 en H_2O_2 niet meer weerhouden worden in CMA/2/IV/6.
- Voor de bepaling van de zware metalen zal de verassingsmethode met HNO_3 digestie niet meer weerhouden blijven. Enkel voor de bepaling van nutriënten (P, K, Ca, Mg) blijft de verassingsmethode met HNO_3 digestie behouden. Conform BAM zal de verassing worden uitgevoerd bij 550°C , 4 uur ipv 450°C , 6 uur.
- Voor de bepaling van alle elementen (zware metalen en nutriënten) wordt de aqua regia destructie methode met de refluxopstelling of met de verwarmbare destructieblok weerhouden in CMA/2/IV/6.
- Bij toepassing van de destructie met een verwarmbare destructieblok kunnen grotere meetspreiding bij duplo analyses optreden. Binnen de werkgroep BVM werd afgesproken om voor de bepaling van elementen de deeltjesgrootte van het monster steeds te verkleinen tot $< 0.5 \text{ mm}$, wat de reproduceerbaarheid van de analyseresultaten ten goede komt.

HOOFDSTUK 3. BESLUIT

Een interlaboratorium ringtest werd georganiseerd om de laboratoria de kans te geven zich eigen te maken aan de vernieuwde methoden voor bodemverbeterende middelen. Voor deze interlaboratorium ringtest werden 5 monsters (vaste en pasteuze digestaten, 1 L per monster) verdeeld aan de deelnemende laboratoria. Volgende parameters werden geëvalueerd: ammonium, totaal N, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn. Volgende conclusies/aanpassingen werden afgeleid uit deze proefronde:

Bij de bepaling van de **volumedichtheid** werden praktische problemen vastgesteld bij een plasticine-achtig monster, resulterend in volgende beslissingen:

- Voor de bepaling van de volumedichtheid wordt het toepassingsgebied van CMA/2/IV/24 aangepast. De uitgeschreven procedure zal van toepassing zijn voor alle vaste en pasteuze monsters.
- In de komende periode zullen meetresultaten van de volumedichtheid verzameld worden van de plasticine-achtige monsters om na te gaan in hoeverre met één vastgelegde dichtheid kan gewerkt worden.

De bepaling van **totaal N** in vaste en pasteuze monsters (andere dan GFT- en groencompost) kan met voldoende betrouwbaarheid gemeten worden cfr de methoden beschreven in CMA/2/IV/4.

Volgende aanvullingen aan CMA/2/IV/4 zijn nodig:

- Bepaling van nitraat en nitriet (of TON) kan voor pasteuze en vaste stoffen, andere dan GFT- en groencompost, ook uitgevoerd worden op het 1M KCl extract.
- Toevoeging van de rapporteringseenheid voor totaal N i.e. gewichts% N in vers materiaal

De bepaling van **ammonium-N** in vaste en pasteuze monsters (andere dan GFT- en groencompost) kan met voldoende betrouwbaarheid gemeten worden indien de voorgeschreven methoden worden toegepast.

Aandachtspunten zijn:

- Drogen bij 70°C met wijnsteenzuur (cfr CMA/5/B.1 § 4.2.1)
- Correcte berekening van het resultaat (cfr CMA/2/IV/7 § 2.2)

De bepaling van **elementen** in vaste en pasteuze monsters (andere dan GFT- en groencompost) kan met voldoende betrouwbaarheid gemeten worden mits volgende aanpassingen:

- Voor de bepaling van Hg zal de refluxmethode met HNO_3 , H_2SO_4 en H_2O_2 niet meer weerhouden worden in CMA/2/IV/6.
- Voor de bepaling van de zware metalen zal de verassingsmethode met HNO_3 digestie niet meer weerhouden blijven. Enkel voor de bepaling van nutriënten (P, K, Ca, Mg) blijft de verassingsmethode met HNO_3 digestie behouden. Conform BAM zal de verassing worden uitgevoerd bij 550°C, 4 uur ipv 450°C, 6 uur.
- Voor de bepaling van alle elementen (zware metalen en nutriënten) wordt de aqua regia destructie methode met de refluxopstelling of met de verwarmbare destructieblok weerhouden in CMA/2/IV/6.
- Bij toepassing van de destructie met een verwarmbare destructieblok kunnen grotere meetspreidingen bij duplo analyses optreden. Binnen de werkgroep BVM werd

afgesproken om voor de bepaling van elementen de deeltjesgrootte van het monster steeds te verkleinen tot < 0.5 mm, wat de reproduceerbaarheid van de analyseresultaten ten goede komt.

LITERATUURLIJST

- ¹ C. Vanhoof en K. Tirez, *Evaluatie analysemethoden voor de bepaling van anorganische parameters in digestaten*, VITO rapport 2012/MANT/R/05, https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/Rapport_2011_digestaten_finaal.pdf
- ² C. Vanhoof en K. Tirez, *Harmonisatie anorganische analysemethoden voor de analyse van compost, mest en diverse digestaatstromen*, VITO rapport 2012/MANT/R/86, https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/2012_Bodemverbeterende_middelen_finaal.pdf
- ³ Compendium voor monsterneming en analyse (CMA) : Ministerieel goedgekeurde versie van 19 februari 2013, <http://emis.vito.be/cma-2013>
- ⁴ EN 15933:2012 Sludge, treated biowaste and soil – Determination of pH.
- ⁵ EN 13037:2011 Soil improvers and growing media – Determination of pH
- ⁶ EN 16179:2012 Sludge, treated biowaste and soil - Guidance for sample pretreatment