

Eindrapport

Bepaling van fenolindex en cyaniden

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

Studie uitgevoerd in opdracht van het Departement Leefmilieu, Natuur en Energie van de Vlaamse Overheid
2015/SCT/R/0049

Februari 2015



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

Deze studie aangaande de bepaling van het cyanide gehalte en de fenolindex was voornamelijk gericht op de technische aspecten van deze meting om te komen tot een betrouwbaar en vergelijkbaar resultaat tussen de erkende laboratoria.

Bij de bepaling van cyaniden werd onderzocht hoe de kwaliteitscontroles (en daaruitvolgend de analyses van reële monsters) tot een efficiënter resultaat kunnen gebracht worden. Diverse factoren hebben een negatieve impact op het behalen van goede rendementen van deze kwaliteitscontroles. De grootste impact ter verbetering van het rendement werd bekomen na reinigen van het systeem en de UV digester. De frequentie van reinigen is natuurlijk afhankelijk van de bezettingsgraad van het toestel en het type monsters dat wordt geanalyseerd. Door de leverancier wordt aanbevolen om de UV digester wekelijks te reinigen of indien het toestel een langere tijd buiten gebruik is geweest. Gezien het niet evident is om een rendement van boven de 90% te behalen (conform NBN EN ISO 14403), wordt geopteerd om de huidige kwaliteitseis van rendement $K_3[Fe(CN)_6] > 85\%$ te behouden.

De bepaling van de fenolindex is een operationeel gedefinieerde methode, wat bevestigd werd in deze studie. Toepassing van de manuele of doorstroomanalysemethode kan leiden tot een verschil in analyseresultaten. Indien één welbepaald techniek wordt toegepast, worden wel vergelijkbare resultaten bekomen.

Het gebruik van de manuele methode leidt tot het bekomen van hogere rendementen, echter deze methode is arbeidsintensief en laat geen automatisatie toe. Bovendien wordt bij toepassing van de manuele methode een hogere rapporteergrens ($\pm 20 \mu\text{g/l}$ bij intake van 500 ml) bekomen in vergelijking met de doorstroomanalysemethode ($\pm 10 \mu\text{g/l}$).

Gezien de mate van automatisatie van de doorstroomanalysetechniek, geniet deze techniek de voorkeur om te weerhouden als analysetechniek voor de bepaling van de fenolindex. Ter controle van de meting is het bovendien wenselijk een controlemonster (bv. 4-chloor-3-methylfenol en/of 4-chloorfenol) bij elke meetreeks te analyseren.

De performantie van de huidige generatie aan doorstroomanalysetoestellen laat bovendien toe om de fenolindex bepaling uit te voeren zonder chloroformextractie. Minstens dezelfde bepalingsgrenzen worden bekomen met deze techniek zowel zonder als met chloroformextractie. Eliminatie van de chloroform extractie resulteert bovendien in een stabiel signaal en is milieuvriendelijker.

In de huidige wetgeving, gerelateerd aan de LNE erkenningen, worden zeer lage normwaarden gedefinieerd. Indien er nood is aan het toetsen van deze lage normwaarden, dient er actie genomen te worden om de huidige methodiek aan te passen. Dit vereist een bijkomende investering in het instrumentarium (aanpassing doorstroomanalyzesysteem). Gezien deze normen momenteel worden herzien en/of niet relevant zijn, is er momenteel geen nood om specifieke acties hieromtrent te definiëren.

DANKWOORD

We bedanken volgende erkende laboratoria voor hun deelname aan de de proefronde, Al-West, Servaco, Eurofins-Analytico, Bayer, SGS, LOVAP, BDB, PCM en PIH.

Bijkomend bedanken we Rob van Turnhout en Luc Uytterhoeven van Skalar Analytical voor bijkomende informatie over het onderwerp en het uitvoeren van analyses.

INHOUD

Samenvatting	I
Dankwoord	II
Inhoud	III
Lijst van tabellen	IV
Lijst van figuren	V
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
HOOFDSTUK 2. Bepaling van cyaniden	2
2.1. Inleiding	2
2.2. Beschrijving en vergelijking van de normmethoden	2
2.3. Aanbevelingen van de leverancier	4
2.4. Resultaten uitgevoerde testen	5
2.5. Besluit	8
HOOFDSTUK 3. Bepaling van de fenolindex	9
3.1. Inleiding	9
3.2. Beschrijving en vergelijking van de compendiummethoden en de normmethoden	9
3.3. Resultaten interferentie onderzoek van chloride uitgevoerd in 2004	11
3.4. Analyseresultaten van de metingen in het applicatielaboratorium van Skalar	12
3.4.1. Analyse van verschillende type van fenolverbindingen	12
3.4.2. Invloed van de destillatietemperatuur op de chloride interferentie	15
3.5. Metingen in VITO laboratorium na upgrade van doorstroomanalysesysteem	16
3.5.1. Metingen bij een destillatietemperatuur van 155°C en zonder chloroform extractie	16
3.5.2. Metingen bij een destillatietemperatuur van 125°C zonder chloroform extractie	18
3.6. Algemene evaluatie van de bekomen resultaten voor de fenolindex	20
3.7. Resultaten proefronde	21
3.8. Wetgeving	24
3.9. Besluit	27
HOOFDSTUK 4. Besluit	28
Literatuurlijst	29

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Vergelijking van de beschikbare analysemethoden	3
Tabel 2 Rendementen van de kwaliteitscontroles	6
Tabel 3 Rendementen van de kwaliteitscontroles na upgrade toestel	8
Tabel 4 Cl interferentie bij 100 µg/l fenol standaard met een destillatietemperatuur van 153°C	11
Tabel 5 Cl interferentie bij 50 µg/l fenol standaard met een destillatietemperatuur van 153°C	11
Tabel 6 Cl interferentie bij 50 µg/l fenol standaard met een destillatietemperatuur van 125°C	12
Tabel 7 Resultaten van fenolverbindingen gemeten onder verschillende instrumentcondities	14
Tabel 8 Invloed van de destillatietemperatuur en chloroform extractie op de chloride interferentie	16
Tabel 9 Fenolresultaten na upgrade doorstroomanalysesysteem VITO met destillatie bij 155°C (zonder chloroform extractie)	17
Tabel 10 Fenolresultaten na upgrade doorstroomanalysesysteem VITO met destillatie bij 125°C (zonder chloroform extractie)	18
Tabel 11 Statistische verwerking Monster 1 (4-chloor-3-methylfenol) van proefronde	22
Tabel 12 Statistische verwerking Monster 2 (4-chloorfenol) van proefronde	23

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Kalibratielij (5 – 80 µg/l) met destillatie bij 125°C en zonder chloroform extractie	13
Figuur 2 Kalibratielij (5 – 80 µg/l) met destillatie bij 155°C en zonder chloroform extractie	14
Figuur 3 Evaluatie respons van diverse fenolverbindingen gemeten onder verschillende instrumentcondities	15
Figuur 4 Vergelijkende fenol resultaten na upgrade VITO meetsysteem met destillatie bij 155°C en zonder chloroform extractie	18
Figuur 5 Vergelijkende fenolresultaten met destillatie bij 125°C met en zonder chloroform extractie	19
Figuur 6 Fenolresultaten bekomen onder verschillende meetcondities (met destillatie bij 125°C of 155°C, met en zonder chloroform extractie)	20
Figuur 7 Resultaten proefronde voor de bepaling van de fenolindex	23

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Voor de parameters fenolindex en cyaniden zijn instrumenteel technische wijzigingen aangebracht door de leveranciers aan de huidige beschikbare doorstroomanalyse instrumenten. Deze hebben de bedoeling om bijvoorbeeld bij de bepaling van de fenolindex de extractiestap met chloroform te vermijden en bij de bepaling van cyaniden de rendementen van de kwaliteitscontroles te verhogen. De bedoeling van deze taak is een evaluatie te maken van deze instrumentele wijzigingen naar conformiteit met de huidige WAC-procedures (vergelijkbaarheid, bepalingsgrens). Er zal worden samengewerkt met de leveranciers van deze toestellen (o.a. Skalar) om testen te kunnen uitvoeren in hun applicatielaboratorium.

In een tweede fase - en zoals afgesproken binnen de werkgroep - zal een proefronde worden georganiseerd tussen de erkende laboratoria.

HOOFDSTUK 2. BEPALING VAN CYANIDEN

2.1. INLEIDING

De methoden voor de bepaling van vrije en totaal cyanide met de doorstroomanalyse methode zijn beschreven in WAC/III/C/030 en WAC/III/D/036, respectievelijk. Beide methoden zijn gebaseerd op de ISO methode NBN EN ISO 14403-2:2012¹.

In de werkgroep Water – Anorganische analyses – werd regelmatig aangekaart dat er problemen optreden bij de bepaling van cyaniden wat betreft het behalen van de voorgeschreven specificaties van de kwaliteitscontroles. Bij de bepaling van totaal cyanide dient het rendement van de hexacyanoferraatoplossing $K_3[Fe(CN)_6]$ volgens de normmethode NBN EN ISO 14403 groter te zijn dan 90 %. Omdat door de laboratoria werd aangegeven dat deze vereiste in praktijk moeilijk haalbaar is, werd in WAC/III/D/036 deze eis reeds verlaagd naar > 85 %. Bijkomend werd door de laboratoria gemeld dat de voorgeschreven eis van rendement voor thiocynaat $KSCN$ < 1 % ook tot problemen leidt.

In deze studie werd een vergelijking uitgevoerd van de beschikbare methoden. Aansluitend werden op aangeven van de leverancier een aantal vergelijkende testen uitgevoerd om het rendement van de kwaliteitscontroles te verbeteren.

2.2. BESCHRIJVING EN VERGELIJKING VAN DE NORMMETHODEN

In 2002 was de 1^{ste} versie van de ISO normmethode ISO 14403² voor de bepaling van vrije en totale cyaniden met een continue doorstroomstelsel beschikbaar. In deze versie werd de continue doorstroomanalyse methode beschreven met de destillatiemethode en met de gasdiffusiemethode. Deze laatste methode wordt echter niet toegepast bij de huidige erkende laboratoria en zal in deze studie ook niet verder besproken worden. In 2012 werd een technisch gereviseerde versie van ISO 14403 gepubliceerd waarbij de methode werd opgesplitst in 2 delen:

- NBN EN ISO 14403-1:2012 Water quality - Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis (FIA and FCA) - Part 1: Method using flow injection analysis (FIA)³.
- NBN EN ISO 14403-2:2012 Water quality - Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis (FIA and FCA) - Part 2: Method using continuous flow analysis (CFA).

Binnen Vlaanderen wordt enkel de methode zoals beschreven in NBN EN ISO 14403-2 toegepast, dwz met een continue doorstroomanalysestelsel en met de destillatiemethode. Tussen de versie 2002 en 2012 werden er een aantal technische aanpassingen doorgevoerd. De belangrijkste informatie en verschillen zijn weergegeven in Tabel 1.

Het belangrijkste verschil tussen beide normversies is de aanmaak van het destillatiereagens. In versie 2012 wordt de buffer aangemaakt met minder citroenzuur (factor 5 lager), maar er wordt wel bijkomend HCl toegevoegd opdat na menging van deze buffer en het basische monster de pH 3.8 bedraagt.

Verder worden er verschillen in houdbaarheidstermijnen vastgesteld.

Ook de berekening van de kwaliteitscontroles werd aangepast. De standaardoplossingen van hexacyanoferraat en thiocynaat worden in de versie 2012 berekend t.o.v. de theoretische waarde i.p.v. ten opzichte van een gemeten cyanide oplossing.

Tabel 1 Vergelijking van de beschikbare analysemethoden

ISO 14403-2:2012	ISO 14403:2002
1. Toepassingsgebied	
Vanaf 2 µg/l, CFA van 10 to 100 µg/l	Vanaf 3 µg/l, CFA van 10 to 100 µg/l
2. Interferenties	
Interferenties door oxiderende stoffen: indien niet uit te sluiten, dan monster onmiddellijk behandelen na monstername. Controleren met KI-zetmeel papier en behandelen met natriumthiosulfaat	Interferenties door oxiderende stoffen: indien niet uit te sluiten, dan monster onmiddellijk behandelen na monstername. Controleren met KI-zetmeel papier en behandelen met natriumthiosulfaat
Interferenties door sulfide, sulfite, nitrite and carbonyl compounds: Sulfide > 100 mg/l: invloed op de colorimetrische procedure, vnl. gasdiffusiemethode en amperometrische procedure. Behandeling: idem versie 2002 Aldehydes en ketonen kunnen cyaniden absorberen, vermijden door ethylenediamine toe te voegen Tijdens destillatie: aldehyden kunnen cyanide omzetten naar nitriet. Aldehyden verwijderen door toevoeging zilvernitraat. Evaluatie procedure nodig. Nitriet > 5 mg/l: sulfaminezuur toevoegen aan buffer (pH 3,8) voor de destillatie Sulfiet > 1 mg/l	Interferenties door sulfiden (> 60 mg/l): Testen met loodacetaat testpapier en behandelen met loodcarbonaat Tijdens destillatie: aldehyden kunnen cyanide omzetten naar nitriet. Aldehyden verwijderen door toevoeging zilvernitraat. Evaluatie procedure nodig.
Andere interferenties Zoutconcentratie. > 10 g/l - verdunnen Deeltjes > 0,1 mm verwijderen door filtratie Thiocynaat: positieve bias	Andere interferenties Zoutconcentratie. > 10 g/l - verdunnen Deeltjes > 0,1 mm verwijderen door filtratie Thiocynaat: positieve bias
3. Reagentia	
Buffer pH 3,8 (voor destillatie): in 350 ml water 10 g citroenzuur, 50 ml NaOH, tot pH 3,8 bijsturen met 1M HCl of 0,01M NaOH*, 12.5 ml HCl 1M toevoegen en aanlengen tot 500 ml. Opmerking: Omwille van de additie van HCl is de pH van de buffer 3.4. Na menging met het monster word een pH van 3.8 bereikt.	Buffer pH 3,8 (voor destillatie): in 350 ml water 50 g citroenzuur, 120 ml NaOH, tot pH 3,8 bijsturen met 1M HCl, aanlengen tot 500 ml.
Chloramine-T-trihydraat oplossing: 1 week stabiel, bij voorkeur dagelijks vers aanmaken	Chloramine-T-trihydraat oplossing: 3 maanden stabiel,

ISO 14403-2:2012	ISO 14403:2002
Buffer pH 5,2 houdbaar bij 1- 5 °C gedurende 1 maand	Buffer pH 5,2 houdbaar bij 2-5 °C gedurende 3 maand
4. Apparatuur	
UV-lamp met UV-B lamp (312 nm tot 400 nm) Het belangrijkste criterium voor een goede keuze van UV lamp en digestiesysteem is het resultaat van het digestie rendement.	UV-lamp met UV-B lamp met een emissie maximum van 321 nm $\pm$ 5 nm
5. Procedure	
Analyse van 2 oplossingen: Hexacyanoferraat (A) en thiocynaat (B) oplossing. Rendement van hexacyanoferraat en thiocynaat oplossing wordt t.o.v. theoretische concentratie berekend. Totaal cyanide: opl. A $\geq$ 90% Vrije cyanide: opl. A $\leq$ 5% Bij beiden: opl. B $\leq$ 1%	Analyse van 3 oplossingen: Cyanide, hexacyanoferraat (A) en thiocynaat (B) oplossing. Rendement van hexacyanoferraat en thiocynaat oplossing wordt t.o.v. gemeten cyanide oplossing berekend. Totaal cyanide: opl. A $\geq$ 90% Vrije cyanide: opl. A $\leq$ 5% Bij beiden: opl. B $\leq$ 1%

*In NBN EN ISO 14403-2:2012 staat vermeld dat pH wordt bijgestuurd met 0.01M NaOH. Experimenten in het VITO laboratorium hebben aangetoond dat hiervoor 1M NaOH dient gebruikt te worden.

2.3. AANBEVELINGEN VAN DE LEVERANCIER

Met de leverancier van de doorstroomanalysetoestellen (Skalar NV) werd contact opgenomen om te informeren of er specifieke aandachtspunten zijn die kunnen bijdragen tot het verbeteren van de terugvindingsgraden van de kwaliteitscontroles.

Volgende suggesties werden geformuleerd om maximale rendementen te bekomen voor de kwaliteitscontroles en de bijhorende metingen:

- Stalen met hoge carbonaat/bicarbonaat concentratie ($> 1000 \text{ mg/l HCO}_3^-$): 5 à 10 x verdunnen met conserveringsoplossing, want de carbonaten/bicarbonaten zijn niet stabiel in een zure oplossing en worden dan vrijgezet als CO_2 , wat resulteert in een storing bij de destillatie door het grotere volume van lucht welke dan in de destillatie eenheid terecht komt.
- Detergenten veroorzaken problemen in de UV digestie coil. Reinig met 1 % hypochloriet oplossing gedurende 15 min. Ontkoppel de destillatie eenheid en reinig met 20 % ethanol gedurende 15 minuten, reinig met ultra puur water.
- ultra puur water voor gebruik ontgassen .
- dagelijks onderhoud: na gebruik reinigen met ultra puur water gedurende 30 minuten
- wekelijks onderhoud: om het systeem te reinigen, spoel gedurende 30 minuten met 0.5 M NaOH oplossing en 30 minuten met ultra puur water
- maandelijks onderhoud: vervang alle pomp tubings
- wekelijks onderhoud van de UV digester: nodig voor het behouden van de best mogelijke resultaten en een goede terugvinding van de UV digester.
 - Reinigingsprocedure UV digester:
 - 1) heel systeem spoelen met ultra puur water voor minstens 20 minuten
 - 2) de peristaltische pomp stoppen maar pompdeksel gesloten houden
 - 3) al de reactoren afzetten

- 4) koppel de UV coil af
- 5) spuit $\pm$ 20 ml 2 M HCl doorheen de coil , wacht 5 minuten
- 6) spuit $\pm$ 20 ml ultra puur water doorheen de coil
- 7) spuit $\pm$ 20 ml 2 M NaOH doorheen de coil , wacht 5 minuten
- 8) spuit $\pm$ 20 ml ultra puur water doorheen de coil
- 9) spuit $\pm$ 20 ml ethanol doorheen de coil en wacht 5 minuten
- 10) spuit $\pm$ 20 ml ultra puur water doorheen de coil
- 11) sluit de UV coil opnieuw aan en start de pompen op, spoel nog even met ultra puur water

Bijkomend werd door de leverancier aan de erkende laboratoria volgende suggesties gedaan ter verbetering van de rendementen van de kwaliteitscontroles:

- Toevoegen van 5 g/l CuSO_4 aan het destillatie reagens resulteert in een terugvinding van thiocynaat tot $< 1\%$. Dit werd bevestigd door BDB.
- Toevoegen van 5 g/l EDTA aan het destillatie reagens resulteert in een verhoging van de terugvinding voor de hexacyanoferraat oplossing. De exacte reden hiervoor is nog niet ten volle achterhaald, maar vermoed wordt dat dit te maken heeft met de afbraak van de ijzercomplexen in de UV destructie waarbij de ijzer ionen zich na de destructie terug zouden binden aan de cyanide. Door de toevoeging van het EDTA zouden de ijzer moleculen zich echter binden aan de EDTA waardoor de cyanide die vrijgezet wordt in de destructie ook effectief vrij blijft. Zie resultaten in volgende paragraaf.

2.4. RESULTATEN UITGEVOERDE TESTEN

Vergelijkende testen werden uitgevoerd op een aantal standaardoplossingen waarbij verschillende meetcondities in acht werden genomen.

Volgende testen werden uitgetest:

1. Gebruik van destillatie reagens pH 3.8 zoals beschreven in NBN EN ISO 14403-2:2012:
 - a. Buffer pH 3,8 (voor destillatie): in 350 ml water 10 g citroenzuur, 50 ml NaOH, tot pH 3,8 bijsturen met 1M HCl of 1M NaOH, 12.5 ml 1M HCl toevoegen en aanlengen tot 500 ml.
2. Gebruik van destillatie reagens pH 3.8 zoals beschreven in NBN EN ISO 14403:2002:
 - a. Buffer pH 3,8 (voor destillatie): in 350 ml water 50 g citroenzuur, 120 ml NaOH, tot pH 3,8 bijsturen met 1M HCl, aanlengen tot 500 ml.
3. Toevoegen van 5 g/l EDTA aan destillatiereagens – deze aanpassing werd aangereikt door Skalar, om alzo het rendement van de hexacyanoferraat standaard te verbeteren
4. Dagelijks aanmaak van verse chlooramine-T oplossing
5. Doorstroomanalysesysteem en UV digester worden gereinigd conform de procedure voorgeschreven door Skalar (zie paragraaf 2.3).

Bij de uitgevoerde analyses werden alle kalibratie- en controle oplossingen aangemaakt in 0.01 M NaOH. Ook als 'rinsing liquid' (spoelvoelstof) wordt 0.01M NaOH gebruikt.

Volgende kwaliteitscontrole oplossingen werden geanalyseerd:

- QC1 : 100 $\mu\text{g/l}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Spex, 1000 mg/l oplossing)
- QC2: 1000 $\mu\text{g/l}$ KSCN (Merck, vast product)
- QC3: 100 $\mu\text{g/l}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, vast product)

De bekomen rendementen van de 3 controle oplossingen zijn weergegeven in Tabel 2.

Bij de metingen werd vastgesteld dat de kwaliteit van de QC1 standaard achteruit gaat. Bij aanmaak van een QC standaard vertrekkende vanuit een vast product (QC3) worden hogere rendementen vastgesteld, echter het betreft een hexacyanoferraat(IV) en niet zoals in de normmethode een hexacyanoferrat(III). Uit de bekomen resultaten komt naar voren dat het rendement van de QC3 standaard systematisch hoger ligt dan de QC1 standaard.

Opmerking: De gebruikte Spex standaard voor $K_3[Fe(CN)_6]$ heeft slechts een beperkte houdbaarheid van 6 maanden.

Uit de bekomen resultaten valt af te leiden dat het destillatiereagens beschreven in de norm van 2002 en 2012 resulteert in vergelijkbare resultaten.

Het toevoegen van EDTA aan het destillatiereagens resulteerde niet in een verhoging van het rendement van de kwaliteitscontroles.

De grootste impact ter verbetering van het rendement werd bekomen na reinigen van het systeem en meer specifiek de UV digester. Voor de QC1 standaard stijgt het rendement tot 86% en voor QC3 standaard wordt een rendement van 97% bekomen. De metingen werden na 1 week opnieuw uitgevoerd ter bevestiging, resulterend in rendementen van 91 en 100%, respectievelijk.

Tabel 2 Rendementen van de kwaliteitscontroles

Testnr	Variabele	QC 100 µg/l $K_3[Fe(CN)_6]$ (QC1)	QC 100 µg/l $K_4[Fe(CN)_6]$ (QC3)	QC 1000 µg/l KSCN (QC2)
1	Dest.reagens pH 3.8, cfr NBN EN ISO 14403-2:2012	92%	94%	< 1%
		90%	-	< 1%
		91%	-	< 1%
		90%	-	< 1%
2	Dest.reagens pH 3.8, cfr NBN EN ISO 14403-2:2002	88%	93%	< 1%
		89%	-	< 1%
		90%	-	< 1%
		86%	-	
		86%	-	
1	Dest.reagens pH 3.8, cfr NBN EN ISO 14403-2:2012	88%	91%	< 1%
		87%	-	< 1%
		87%	-	< 1%
		87%	-	-
		86%	-	-
1 - 3	Dest.reagens pH 3.8, cfr NBN	82%	-	< 1%

Testnr	Variabele	QC 100 µg/l $K_3[Fe(CN)_6]$ (QC1)	QC 100 µg/l $K_4[Fe(CN)_6]$ (QC3)	QC 1000 µg/l KSCN (QC2)
	EN ISO 14403-2:2012 Met toevoeging van 5 g/l EDTA aan dest. reagens	83%	-	< 1%
		86%	-	< 1%
		82%	-	-
1 - 4	Dest.reagens pH 3.8, cfr NBN EN ISO 14403-2:2012 Verse aanmaak chlooramine-T oplossing	81%	88%	< 1%
		81%	-	< 1%
1 - 4 - 5	Reiniging toestel en UV digester Dest.reagens pH 3.8, cfr NBN EN ISO 14403-2:2012 Verse aanmaak chlooramine-T oplossing	86%	97%	< 1%
		86%	97%	< 1%
1 - 4 - 5	Reiniging toestel en UV digester Dest.reagens pH 3.8, cfr NBN EN ISO 14403-2:2012 Verse aanmaak chlooramine-T oplossing	91%	100%	< 1%
		92%	99%	< 1%

Begin december 2014 werd een upgrade van het doorstroomanalysesysteem uitgevoerd waarbij de huidige fotometer (analoog) werd vervangen door een digitale fotometer. Dit resulteert in een stabiel signaal.

Aansluitend werden op het aangepaste systeem een aantal testen uitgevoerd. De UV-digester werd niet voorafgaandelijk gereinigd.

Verschillende kalibratielijnen werden verspreid over meerdere dagen (periode van 1 week) opgesteld met het aangepaste toestel. Kwaliteitscontroles werden gelopen van de standaarden $K_3[Fe(CN)_6]$ (QC1), KSCN (QC2) en $K_4[Fe(CN)_6]$ (QC3). Voor de QC1 standaard ($K_3[Fe(CN)_6]$) werd gebruikt gemaakt van een nieuw aangekochte standaard.

Voor deze testen werd de procedure zoals beschreven in ISO 14403-2:2012 gevolgd. De bekomen rendementen zijn weergegeven in Tabel 3.

Uit de resultaten valt af te leiden dat bij de eerste metingen het rendement van QC1 beneden 90% ligt, maar naar mate meerdere analyses worden uitgevoerd en het systeem gespoeld wordt met 0.01M NaOH ('rinsing liquid') verhoogt het rendement naar 94%. Bij de QC3 standaard varieert het bekomen rendement tussen 94 en 98%.

Tabel 3 Rendementen van de kwaliteitscontroles na upgrade toestel

Testnr	QC 100 µg/l $K_3[Fe(CN)_6]^*$ (QC1)	QC 100 µg/l $K_4[Fe(CN)_6]$ (QC3)	QC 1000 µg/l KSCN (QC2)
1	-	94%	< 1%
2	-	94%	< 1%
	88%	95%	< 1%
3	89%	98%	< 1%
	90%	97%	< 1%
4	92%	94%	< 1%
	94%	95%	< 1%

*Nieuwe spex standaard van kaliumhexacyanoferraat.

2.5. BESLUIT

Bij de bepaling van cyaniden werd onderzocht hoe de kwaliteitscontroles (en daaruitvolgend de analyses van reële monsters) tot een efficiënter resultaat kunnen gebracht worden. Diverse factoren hebben een negatieve impact op het behalen van goede rendementen van deze kwaliteitscontroles. De grootste impact ter verbetering van het rendement werd bekomen na reinigen van het systeem en de UV digester. De frequentie van reinigen is natuurlijk afhankelijk van de bezettingsgraad van het toestel en het type monsters dat wordt geanalyseerd. Door de leverancier wordt aanbevolen om de UV digester wekelijks te reinigen of indien het toestel een langere tijd buiten gebruik is geweest. Bij de uitgevoerde analyses werd vastgesteld dat na reinigen het rendement verhoogt tot meer dan 90%. Gezien het niet evident is om een rendement van boven de 90% te behalen, wordt geadviseerd om de huidige kwaliteitseis van rendement $K_3[Fe(CN)_6]$ > 85% te behouden.

HOOFDSTUK 3. BEPALING VAN DE FENOLINDEX

3.1. INLEIDING

De bepaling van de fenolindex in water is beschreven in WAC/IV/B/001. De term fenolindex omvat de fenolen welke na stoomdestillatie reageren met 4-aminoantipyrine, al dan niet na extractie met chloroform.

Voor de bepaling van de fenolindex zijn volgende Internationale normmethoden van toepassing en opgenomen in WAC:

- Manuele methode volgens ISO 6439:1990 *Water quality – Determination of phenol – 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distillation*⁴.
- Doorstroomanalyse methode volgens NBN EN ISO 14402:1999 *Water quality - Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA)*⁵. Enkel de methode na stoomdestillatie bij pH 1.4 wordt weerhouden, in functie van de gewenste gevoeligheid kan aansluitend (na destillatie) een extractie met chloroform worden uitgevoerd.

In de werkgroep Water – Anorganische analyses – werd naar de relevantie van de chloroform extractie gevraagd bij de doorstroomanalyse methode. Bij de huidige doorstroomanalysetoestellen is het niet meer noodzakelijk om de chloroform extractie te gebruiken om de vereiste gevoeligheid te bekomen. Eliminatie van de chloroform extractie resulteert bovendien in een stabiel signaal en is milieuvriendelijker.

Om de invloed van de chloroformextractie na te gaan werden vergelijkende testen uitgevoerd. Metingen werden uitgevoerd op diverse types van fenolverbindingen met een doorstroomanalysestelsel voorzien van een chloroformextractie. Dezelfde fenol standaard verbindingen werden geanalyseerd in het applicatielaboratorium van Skalar met een systeem zonder chloroformextractie. In december werd een upgrade uitgevoerd van het VITO systeem waarbij de chloroformextractie werd verwijderd en een digitale fotometer werd geïnstalleerd. De verschillende fenol verbindingen werden eveneens met dit aangepaste systeem geanalyseerd. Bijkomend werden testen uitgevoerd naar de invloed van Cl interferentie in combinatie met de destillatietemperatuur (125°C versus 155°C).

3.2. BESCHRIJVING EN VERGELIJKING VAN DE COMPENDIUMMETHODEN EN DE NORMMETHODEN

De 1^{ste} normmethode die beschikbaar was voor de bepaling van de fenolindex betreft de ISO 6439 normmethode die de manuele bepaling van de fenolindex beschrijft. In deze procedure worden na een preliminaire destillatie de monsters als volgt geanalyseerd:

- a) Methode A: directe colorimetrische methode: bij deze bepaling wordt de fenolindex in de waterige fase bepaald (zonder chloroform extractie), waardoor het meetbare gehalte groter is dan 100 µg/l. Gezien de hoge rapporteergrens, is deze methode hier niet van toepassing.
- b) Methode B: chloroform extractie methode: deze methode kan de fenolindex bepalen van 2 µg/l tot 100 µg/l, het gekleurde eindproduct is geëxtraheerd en geconcentreerd in de chloroformfase, met fenol als standaard.

Vermits de hoge rapportteergrens van de directe methode is het bij de manuele bepaling noodzakelijk om steeds de chloroform extractie uit te voeren.

Baserend op deze manuele methode voor de bepaling van de fenolindex werd het doorstroomanalysesysteem op de markt gebracht waarbij de stoom gedestilleerde fenolen (bij pH 1.4) werden bepaald met een chloroformextractie. Deze methode staat beschreven in WAC/IV/B/001 versie 05/2008 en is overgenomen uit de CMA procedure CMA/2/I/D.8 versie 07/2005.

Deze WAC procedure WAC/IV/B/001 beschrijft de bepaling van de fenolindex met het continue doorstroomanalysesysteem na destillatie bij pH 1.4 en na chloroformextractie. Uit het met fosforzuur aangezuurde monster worden de fenolen door stoomdestillatie bij 125°C gescheiden van niet-vluchtige interferenten. Het destillaat wordt gemengd met 4-aminoantipyrine en kaliumhexacyanoferraat (III). De fenolcomponenten in het destillaat worden door $K_3Fe(CN)_6$ geoxideerd en de gevormde quinonen reageren met 4-aminoantipyrine bij een pH ± 10 . De reactieproducten worden uit de waterige fase geëxtraheerd met chloroform en spectrofotometrisch gemeten bij 460 nm.

De NBN EN ISO 14402 beschrijft 2 methoden voor de bepaling van fenolindex in water:

- Methode 1: Bepaling van de fenolindex (zonder destillatie) na extractie: Het monster wordt gemengd met 4-aminoantipyrine en kaliumperoxodisulfaat. De fenolische componenten in het monster worden geoxideerd door het kaliumperoxodisulfaat, en de gevormde quinonen reageren met 4-aminoantipyrine ter vorming van een gekleurd reactieproduct. De reactieproducten worden uit de waterige fase geëxtraheerd met chloroform en spectrofotometrisch gemeten bij 470-475 nm.
- Methode 2: Bepaling van de fenolindex (zonder extractie) na destillatie: Het met fosforzuur aangezuurde monster wordt in-line gedestilleerd bij pH 1.4. Het destillaat dat de stoom vluchtige fenolen bevat, wordt gemengd met 4-aminoantipyrine en kaliumhexacyanoferraat(III). De fenolcomponenten in het destillaat worden door $K_3Fe(CN)_6$ geoxideerd en de gevormde quinonen reageren met 4-aminoantipyrine bij een pH ± 10 . De geel gekleurde reactieproducten worden spectrofotometrisch gemeten bij 505-515 nm.

Gezien we ernaar streven om steeds de stoom-vluchtige fenolen te bepalen naar analogie met de manuele methode, werd in de huidige WAC procedure (versie 03/2013) opgenomen dat enkel methode 2 i.e. bepaling na stoomdestillatie bij pH 1.4, wordt weerhouden. In functie van de gewenste gevoeligheid kan aansluitend (na destillatie) al dan niet een extractie met chloroform worden uitgevoerd.

Interferentie van chloride

In de normmethode ISO 14402 wordt een destillatietemperatuur van 155°C toegepast. Onderzoek, uitgevoerd in 2004, heeft uitgewezen dat bij deze temperatuur een positieve interferentie van Cl (vanaf 500 mg/l) kan optreden. De resultaten van deze testen zijn weergegeven in paragraaf 3.3. Verlaging van de temperatuur tot 125°C kan deze interferentie ondervangen. Bijgevolg werd in de compendium procedure opgenomen dat de destillatietemperatuur mag verlaagd worden naar 125°C om de interferentie van Cl te reduceren.

3.3. RESULTATEN INTERFERENTIE ONDERZOEK VAN CHLORIDE UITGEVOERD IN 2004

Bij de uitvoering van deze experimenten werd nagegaan of chloride interfereert bij de metingen van de fenolindex met een doorstroomanalysesysteem en vanaf welke concentratie deze interferentie optreedt. De fenolindex werd bepaald na destillatie en na extractie met chloroform.

Aan een gekende concentratie van een fenol standaard werden verschillende concentraties aan chloride toegevoegd, deze werden vervolgens in duplo gemeten. De gebruikte fenol concentratie is 100 µg/l. De gebruikte chloride concentraties zijn respectievelijk 100, 200, 500 en 1000 mg/l Cl, aangemaakt vanuit een 10 g/l Cl stockoplossing (aangemaakt van het vast product NaCl).

De 1^{ste} testen werden uitgevoerd op een 100 µg/l fenol standaard. De metingen werden uitgevoerd bij een destillatietemperatuur van 153°C. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 4. Uit deze resultaten kan afgeleid worden dat vanaf een concentratie van 1000 mg/l een verhoging kan optreden van de meetwaarde voor de fenolindex (overschatting van 5%).

Tabel 4 Cl interferentie bij 100 µg/l fenol standaard met een destillatietemperatuur van 153°C

Interferent mg/l Cl	Recovery fenol (µg/l)	Gemiddeld (µg/l)	Recovery(%)
100	99.1	100	100%
	101		
200	102	103	103%
	104		
500	101	100	101%
	101		
1000	102	105	105%
	107		

De meting werden herhaald met een 50 µg/l fenol standaard. De volgende chloride concentraties werden toegevoegd: 100, 200, 500, 1000 en 2000 mg/l Cl. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 5. Bij een aanwezigheid van 1000 mg/l Cl⁻ (en meer) is er een interferentie van chloride op de fenolmeting waar te nemen, resulterend in een overschatting van de fenolwaarde van 11 tot 25%.

Tabel 5 Cl interferentie bij 50 µg/l fenol standaard met een destillatietemperatuur van 153°C

Interferent mg/l Cl	Recovery fenol (µg/l)	Gemiddeld (µg/l)	Recovery(%)
100	49.4	49.6	99%
	49.8		
200	50.3	50.2	101%
	50.2		
500	51.0	50.7	101%
	50.4		
1000	54.6	55.7	111%
	56.7		
2000	62.3	62.6	125%
	62.9		

Vervolgens werden er testen uitgevoerd op een verlaagde destillatietemperatuur van 125°, waardoor minder vlug interferentie van chloride zou optreden.

De metingen werden uitgevoerd op een 50 µg/l fenol standaard met Cl interferenties van 100, 200, 500, 1000, 2000 en 5000 mg/l Cl. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 6. Bij een verlaagde destillatietemperatuur (125°C) is er bij een chlorideconcentratie tot 5 g/l geen interferentie waarneembaar op de fenolindexbepaling.

Tabel 6 Cl interferentie bij 50 µg/l fenol standaard met een destillatietemperatuur van 125°C

Interferent mg/l Cl	Recovery fenol (µg/l)	Gemiddeld (µg/l)	Recovery(%)
100	49.6	49.5	99%
	49.3		
200	51.2	51.1	102%
	51.1		
500	49.1	49.1	98%
	49.1		
1000	51.9	49.3	99%
	46.7		
2000	51.4	50.3	101%
	49.1		
5000	49.8	49.0	98%
	48.1		

Op basis van deze resultaten werd in de compendium procedure opgenomen dat de destillatietemperatuur mag verlaagd worden naar 125°C om de interferentie van Cl te ondervangen.

3.4. ANALYSERESULTATEN VAN DE METINGEN IN HET APPLICATIELABORATORIUM VAN SKALAR

Bij de bepaling van de fenolindex wordt de kalibratielijijn opgesteld met een fenolstandard C₆H₅OH en worden alle monsters gemeten t.o.v. deze fenolverbinding. Het is geweten dat andere type fenolverbindingen een verschillende responsfactor geven en bijgevolg kan de fenolindex een onderschatting geven van het totaal aanwezige gehalte aan fenolen.

Om na te gaan welke invloed de chloroformextractie heeft op de uiteindelijke bepaling van de fenolindex (rendementsbepaling van diverse type fenolverbindingen), werden een aantal testen uitgevoerd. In het VITO laboratorium werden metingen van standaardoplossingen uitgevoerd gebruikmakend van een chloroformextractie (na destillatie) en dezelfde oplossingen werden in het applicatielaboratorium van Skalar geanalyseerd zonder chloroformextractie (na destillatie).

3.4.1. ANALYSE VAN VERSCHILLENDE TYPE VAN FENOLVERBINDINGEN

Voor de evaluatie van de chloroformextractie werden een aantal mono standaard oplossingen aangemaakt van diverse fenolverbindingen. Deze standaardoplossingen werden geanalyseerd onder verschillende meetcondities om also de respons in functie van het type fenolverbinding te kunnen nagaan.

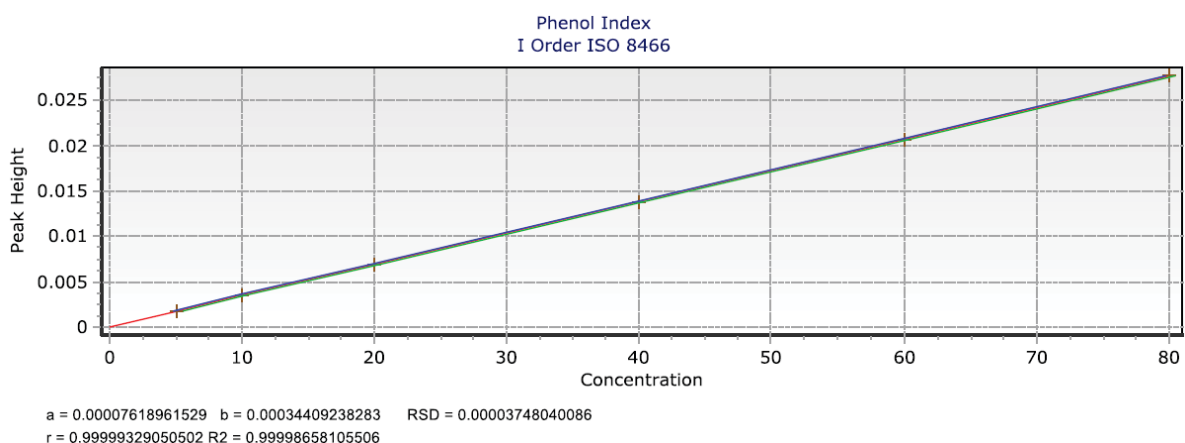
Oplossingen van volgende type fenolverbindingen werden aangemaakt:

- Fenol (onafhankelijke standaard)
- 2-Methylfenol (o-Cresol)
- 2,4-Dimethylfenol
- 3-Ethylfenol
- 4-Chloor-3-methylfenol
- 2-Isopropylfenol
- 2,3,5-Trimethylfenol
- 4-Chloorfenol
- 2,6-Dichloorfenol
- 2,4,5-Trichloorfenol
- 2,3,4,6-Tetrachloorfenol
- Pentachloorfenol

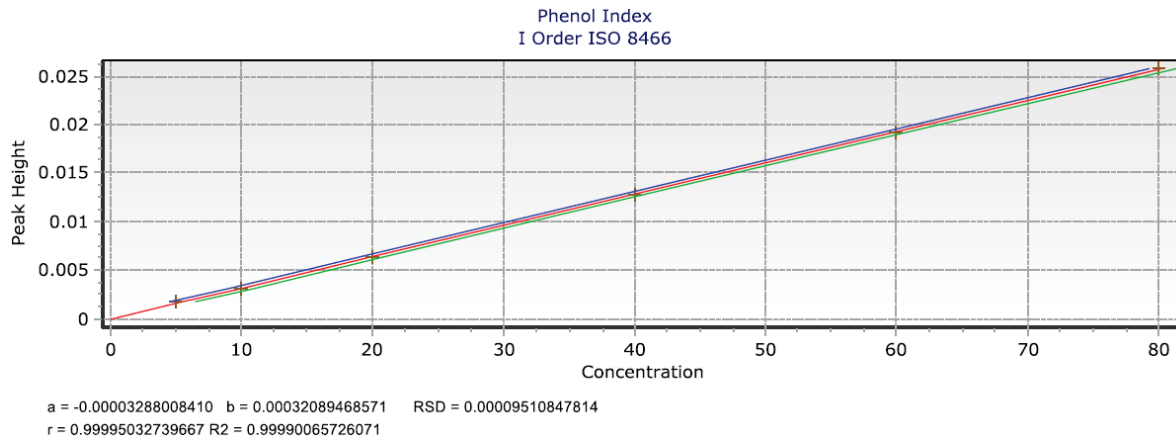
De concentratie van elke fenol oplossing was gesitueerd tussen 50 en 80 $\mu\text{g/l}$ en werd geconserveerd in 0.01N H_3PO_4 . De exacte theoretische waarde voor elke fenolverbinding is opgenomen in Tabel 7.

Deze monsters werden geanalyseerd in het VITO laboratorium (Skalar meetsysteem) waarbij een destillatie bij 125°C werd uitgevoerd met een chloroform extractie. De terugvindingsgraad van het controlemonster (100 $\mu\text{g/l}$) was 97%. Alle analyses werden in enkelvoud uitgevoerd.

Aansluitend werden deze oplossingen geanalyseerd in het applicatielaboratorium van Skalar. Bij deze metingen werd een destillatie uitgevoerd bij enerzijds 125°C en anderzijds 155°C. In beide gevallen werd geen chloroform extractie uitgevoerd en werd de fenolverbinding gemeten in de waterige fase. De bekomen kalibratielijnen zijn weergegeven in Figuur 1 (destillatie bij 125°C) en Figuur 2 (destillatie bij 155°C). De terugvindingsgraad van het controlemonster (50 $\mu\text{g/l}$) was voor beide kalibraties gelegen tussen 100 en 103%. Alle analyses werden in enkelvoud uitgevoerd.



Figuur 1 Kalibratielijijn (5 – 80 $\mu\text{g/l}$) met destillatie bij 125°C en zonder chloroform extractie

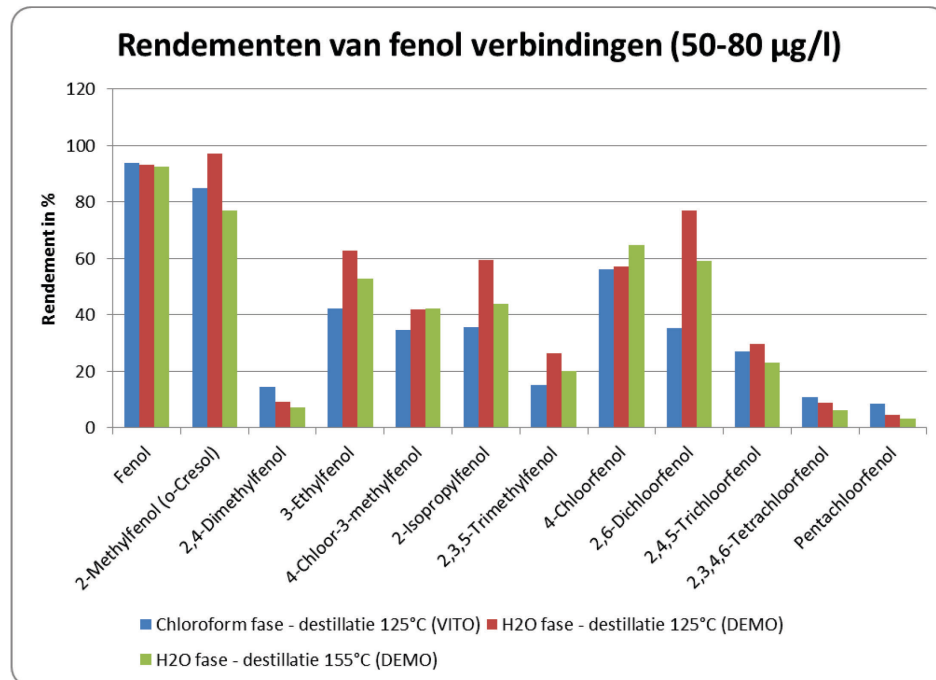


Figuur 2 Kalibratielijn (5 – 80 µg/l) met destillatie bij 155°C en zonder chloroform extractie

De bekomen resultaten voor de diverse fenolverbindingen en de verschillende meetcondities zijn weergegeven in Tabel 7 en Figuur 3.

Tabel 7 Resultaten van fenolverbindingen gemeten onder verschillende instrumentcondities

Staal	Theor. conc. µg/l	gemeten concentraties					
		met chloroform/125°C (VITO)		zonder chloroform/125°C (DEMO)		zonder chloroform/155°C (DEMO)	
		µg/l	recovery (%)	µg/l	recovery (%)	µg/l	recovery (%)
Fenol	75	70,7	94	70,1	93	69,8	93
2-Methylfenol (o-Cresol)	81	68,5	85	78,3	97	62,1	77
2,4-Dimethylfenol	78	11,4	15	7,05	9,0	5,57	7,1
3-Ethylfenol	78	32,8	42	48,6	63	40,9	53
4-Chloor-3-methylfenol	82	28,4	35	34,3	42	34,6	42
2-Isopropylfenol	86	30,8	36	51,2	59	37,9	44
2,3,5-Trimethylfenol	87	13,3	15	23,0	26	17,5	20
4-Chloorfenol	80	44,9	56	45,8	57	51,8	65
2,6-Dichloorfenol	70	24,7	35	54,2	77	41,6	59
2,4,5-Trichloorfenol	59	16,0	27	17,6	30	13,6	23
2,3,4,6-Tetrachloorfenol	79	8,47	11	7,10	8,9	5,01	6,3
Pentachloorfenol	69	5,78	8,4	3,08	4,5	2,12	3,1



Figuur 3 Evaluatie respons van diverse fenolverbindingen gemeten onder verschillende instrumentcondities

De fenolstandaard, onafhankelijk aangemaakt van de kalibratiestandaard, wordt voor 93% teruggevonden onder de verschillende meetcondities. Voor de andere fenolverbindingen worden, zoals verwacht, lagere terugvindingen bekomen. Tussen de 3 methodieken worden er verschillen bekomen bij de diverse fenolverbindingen, echter de trend is steeds vergelijkbaar. Voor de componenten 2,4-dimethylfenol, 2,3,4,6-Tetrachloorfenol en pentachloorfenol worden voor de 3 methodieken rendementen van minder dan 20% bekomen.

3.4.2. INVLOED VAN DE DESTILLATIETEMPERATUUR OP DE CHLORIDE INTERFERENTIE

Naast de analyse van verschillende type van fenolverbindingen, werd de invloed van de destillatietemperatuur (125°C vs 155°C) in combinatie met de chloroformextractie nagegaan.

Een fenolstandaard van 48 µg/l werd aangemaakt en hieraan werd respectievelijk 1000, 2000, 5000 en 7500 mg/l toegevoegd. Deze monsters werden geanalyseerd in het VITO laboratorium waarbij een destillatie bij 125°C werd uitgevoerd met een chloroform extractie. Alle analyses werden in enkelvoud uitgevoerd.

Aansluitend werden deze oplossingen geanalyseerd in het applicatielaboratorium van Skalar. Bij deze metingen werd een destillatie uitgevoerd bij enerzijds 125°C en anderzijds 155°C. In beide gevallen werd geen chloroform extractie uitgevoerd en werd de fenolverbinding gemeten in de waterige fase.

De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 8. In de huidige configuratie van de doorstroomanalyzesystemen (zonder chloroform extractie) heeft de toegepaste destillatietemperatuur geen invloed op de chloride interferentie (zeker tot een concentratieniveau van 7500 mg/l Cl). Vergelijkbare rendementen worden bekomen bij een destillatietemperatuur van 125°C en 155°C (zonder chloroform extractie).

Tabel 8 Invloed van de destillatietemperatuur en chloroform extractie op de chloride interferentie

Staal	Theor. conc. µg/l	gemeten concentraties					
		met chloroform/125°C (VITO)		zonder chloroform/125°C (DEMO)		zonder chloroform/155°C (DEMO)	
		µg/l	recovery (%)	µg/l	recovery (%)	µg/l	recovery (%)
Fenol + 1000 ppm Cl	48	45,9	95	44,1	91	44,6	92
Fenol + 2000 ppm Cl	48	50,1	104	45,3	94	45,4	94
Fenol + 5000 ppm Cl	48	48,9	101	45,9	95	46,1	95
Fenol + 7500 ppm Cl	48	48,2	100	45,9	95	45,7	95

3.5. METINGEN IN VITO LABORATORIUM NA UPGRADE VAN DOORSTROOMANALYSESISTEEM

3.5.1. METINGEN BIJ EEN DESTILLATIETEMPERATUUR VAN 155°C EN ZONDER CHLOROFORM EXTRACTIE

Bij de upgrade van het doorstroomanalysesysteem werd de chloroformextractie verwijderd en werd een digitale fotometer geïnstalleerd. Het systeem werd ingesteld conform ISO 14403 methode 2 (met destillatie bij 155°C en zonder chloroform extractie).

De oplossingen van de verschillende types van fenolverbindingen, alsook een fenol standaard met verschillende chloride concentraties, werden op het aangepaste systeem geanalyseerd bij een destillatietemperatuur van 155°C (zonder chloroformextractie). De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 9. Alle analyses werden in drievoud uitgevoerd: meting 1 en meting 2 zijn gemeten onder herhaalbaarheidscondities (zelfde kalibratielijijn), meting 3 werd onder reproduceerbaarheidscondities (nieuwe kalibratielijijn, andere meetdag) uitgevoerd.

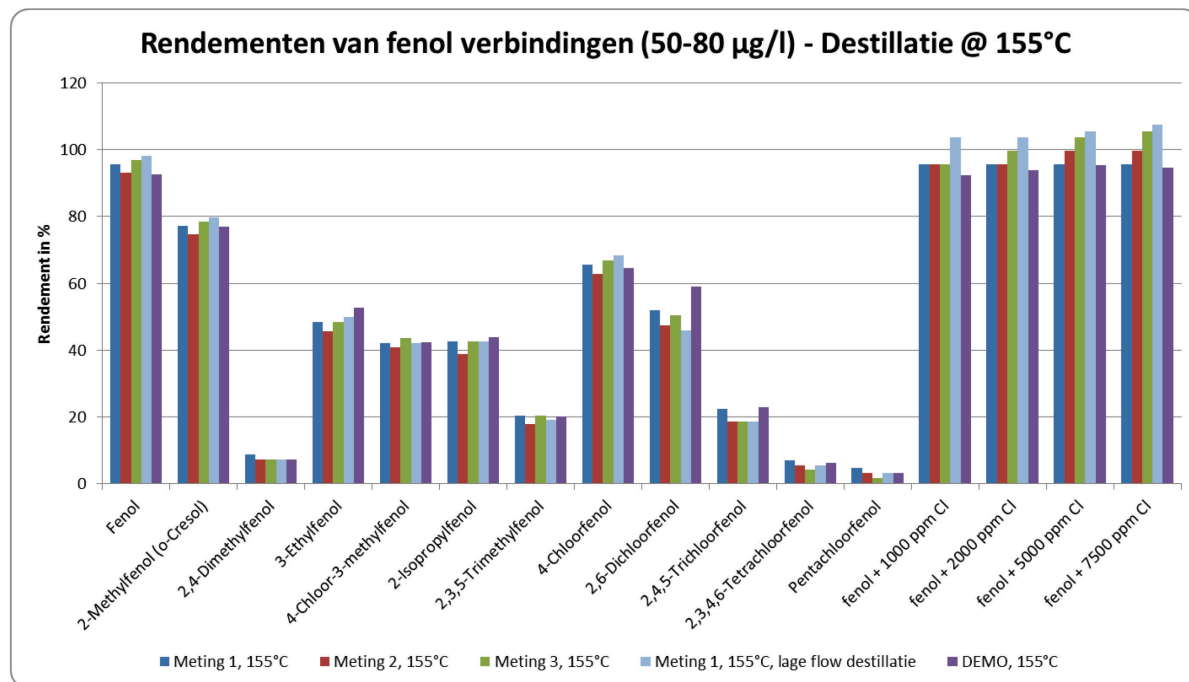
Daarnaast werd ook de robuustheid van de destillatie geëvalueerd door de N₂ flow bij de destillatie te reduceren tot ongeveer de helft van het normale debiet.

De bekomen meervoudige resultaten (N=3) zijn in goede overeenstemming (reproduceerbaar). Ook hier wordt in functie van het type fenolverbinding een verschillend rendement bekomen. Het reduceren van de N₂ flow bij de destillatie heeft geen significante invloed op het rendement van de diverse fenolverbindingen. Deze resultaten bevestigen de resultaten bekomen met het meetsysteem in het applicatielaboratorium van Skalar (destillatietemperatuur van 155°C). De vergelijkende resultaten zijn weergegeven in Figuur 4.

Bij evaluatie van de chloride interferentie werd er tot een concentratieniveau van 7500 mg/l Cl geen significante invloed van de interferentie vastgesteld.

Tabel 9 Fenolresultaten na upgrade doorstroomanalysesysteem VITO met destillatie bij 155°C (zonder chloroform extractie)

Staal	Theor. conc. µg/l	Gemeten concentraties							
		1ste ijklijn meting 1 zonder chloroform/155°C (VITO)		1ste ijklijn meting 2 zonder chloroform/155°C (VITO)		2de ijklijn meting 1 zonder chloroform/155°C (VITO)		3de ijklijn meting 1 lagere flow destillatie/zonder chloroform/155°C (VITO)	
		µg/l	recovery (%)	µg/l	recovery (%)	µg/l	recovery (%)	µg/l	recovery (%)
Fenol	78	75	96	73	93	76	97	77	98
2-Methylfenol (o-Cresol)	82	63	77	61	75	64	78	65	80
2,4-Dimethylfenol	69	6,0	8,7	5,0	7,2	5	7,2	5,0	7,2
3-Ethylfenol	70	34	48	32	46	34	48	35	50
4-Chloor-3-methylfenol	74	31	42	30	41	32	44	31	42
2-Isopropylfenol	77	33	43	30	39	33	43	33	43
2,3,5-Trimethylfenol	78	16	20	14	18	16	20	15	19
4-Chloorfenol	72	47	65	45	63	48	67	49	68
2,6-Dichloorfenol	65	34	52	31	47	33	50	30	46
2,4,5-Trichloorfenol	53	12	22	10	19	10	19	10	19
2,3,4,6-Tetrachloorfenol	72	5,0	7,0	4,0	5,6	3,0	4,2	4,0	5,6
Pentachloorfenol	62	3,0	4,8	2,0	3,2	1,0	1,6	2,0	3,2
Fenol + 1000 ppm Cl	50	48	96	48	96	48	96	52	104
Fenol + 2000 ppm Cl	50	48	96	48	96	50	100	52	104
Fenol + 5000 ppm Cl	50	48	96	50	100	52	104	53	106
Fenol + 7500 ppm Cl	50	48	96	50	100	53	106	54	108



Figuur 4 Vergelijkende fenol resultaten na upgrade VITO meetsysteem met destillatie bij 155°C en zonder chloroform extractie

3.5.2. METINGEN BIJ EEN DESTILLATIETEMPERATUUR VAN 125°C ZONDER CHLOROFORM EXTRACTIE

De oplossingen van de verschillende types van fenolverbindingen, alsook een fenol standaard met verschillende chloride concentraties, werden op het aangepaste systeem geanalyseerd bij destillatietemperatuur van 125°C (zonder chloroformextractie). De bekomen duplo resultaten (herhaalbaarheidscondities), weergegeven in Tabel 10, zijn in goede overeenstemming.

Tabel 10 Fenolresultaten na upgrade doorstroomanalysesysteem VITO met destillatie bij 125°C (zonder chloroform extractie)

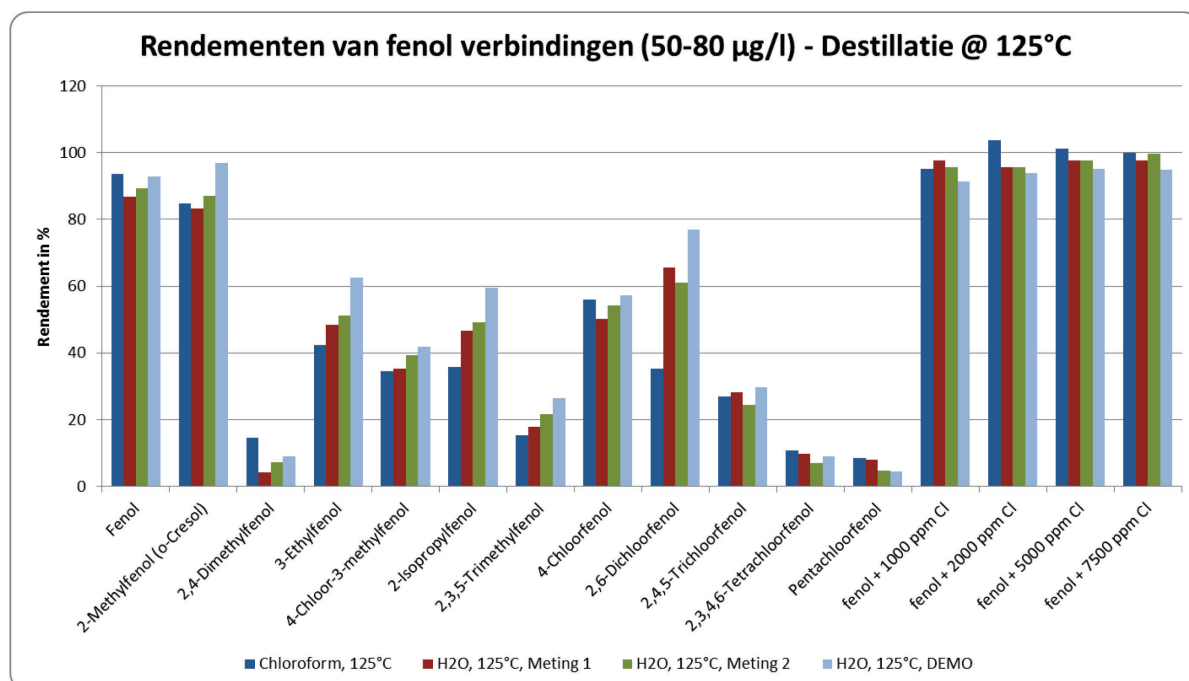
Staal	Theor. conc. µg/l	Gemeten concentraties			
		zonder chloroform/125°C (VITO)		zonder chloroform/125°C (VITO)	
		µg/l	recovery (%)	µg/l	recovery (%)
Fenol	78	68	87	70	89
2-Methylfenol (o-Cresol)	82	68	83	71	87
2,4-Dimethylfenol	69	3,0	4,3	5,0	7,2
3-Ethylfenol	70	34	48	36	51
4-Chloor-3-methylfenol	74	26	35	29	39
2-Isopropylfenol	77	36	47	38	49
2,3,5-Trimethylfenol	78	14	18	17	22
4-Chloorfenol	72	36	50	39	54

Staal	Theor. conc. µg/l	Gemeten concentraties			
		zonder chloroform/125°C (VITO)		zonder chloroform/125°C (VITO)	
		µg/l	recovery (%)	µg/l	recovery (%)
2,6-Dichloorfenol	65	43	66	40	61
2,4,5-Trichloorfenol	53	15	28	13	24
2,3,4,6-Tetrachloorfenol	72	7,0	9,8	5,0	7,0
Pentachloorfenol	62	5,0	8,0	3,0	4,8
Fenol + 1000 ppm Cl	50	49	98	48	96
Fenol + 2000 ppm Cl	50	48	96	48	96
Fenol + 5000 ppm Cl	50	49	98	49	98
Fenol + 7500 ppm Cl	50	49	98	50	100

Deze resultaten (Figuur 5) werden vergeleken met enerzijds de resultaten gemeten in het VITO laboratorium bij een destillatietemperatuur van 125°C en met chloroformextractie, en anderzijds de resultaten gemeten in het applicatielaboratorium van Skalar bij een destillatietemperatuur van 125°C en zonder chloroformextractie.

Tussen de verschillende metingen wordt een grotere variatie vastgesteld in vergelijking met de metingen uitgevoerd bij een destillatietemperatuur van 155°C. Niettegenstaande wordt een vergelijkbare trend vastgesteld in de rendementsbepaling van de verschillende types fenolverbindingen.

Bij evaluatie van de chloride interferentie werd er tot een concentratieniveau van 7500 mg/l Cl geen significante invloed van de interferentie vastgesteld.

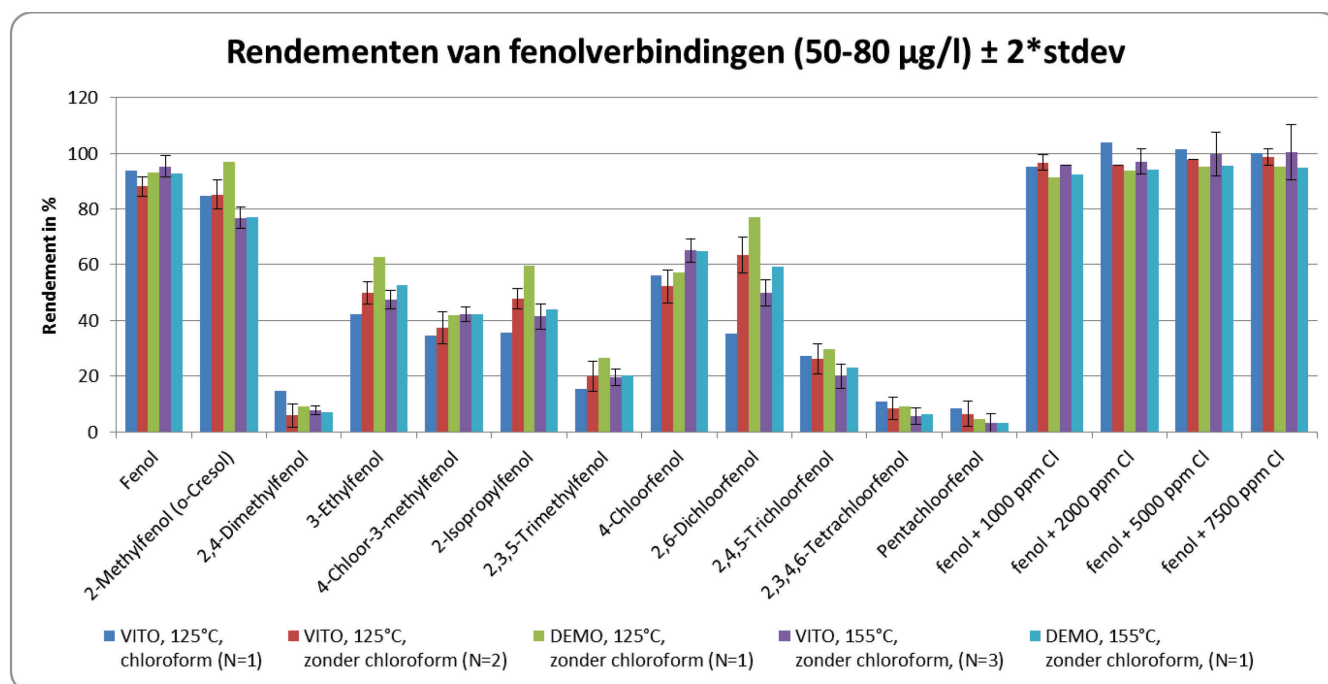


Figuur 5 Vergelijkende fenolresultaten met destillatie bij 125°C met en zonder chloroform extractie

3.6. ALGEMENE EVALUATIE VAN DE BEKOMEN RESULTATEN VOOR DE FENOLINDEX

In Figuur 6 is een samenvatting gegeven van de rendementsbepalingen van de fenolverbindingen bekomen met de verschillende meetcondities. Indien bij een welbepaalde meetconditie meerdere metingen werden uitgevoerd, werd het gemiddelde berekend met foutenvlag (= $2 \times \text{stdev}$, 95% betrouwbaarheidsinterval). Volgende meetconditie zijn geëvalueerd:

- Destillatie bij 125°C, met chloroformextractie, VITO laboratorium (N=1)
- Destillatie bij 125°C, zonder chloroformextractie, VITO laboratorium (N=2)
- Destillatie bij 125°C, zonder chloroformextractie, applicatielaboratorium Skalar (N=1)
- Destillatie bij 155°C, zonder chloroformextractie, VITO laboratorium (N=3)
- Destillatie bij 155°C, zonder chloroformextractie, applicatielaboratorium Skalar (N=1)



Figuur 6 Fenolresultaten bekomen onder verschillende meetcondities (met destillatie bij 125°C of 155°C, met en zonder chloroform extractie)

Volgende bevindingen kunnen geformuleerd worden:

- Interferentie van chloride: Tot een concentratieniveau van 7500 mg/l Cl wordt er geen significant verschil vastgesteld tussen de verschillende toegepaste methode. Destillatie bij 125°C met chloroformextractie resulteert in vergelijkbare resultaten met destillatie bij 125°C of 155°C zonder chloroformextractie. Voorgaande studies (2004) hebben wel aangetoond dat met chloroformextractie er een verschil optreedt tussen destillatie bij 125°C en 155°C, waarbij de destillatie bij 125°C minder onderhevig was aan chloride interferentie. Met de huidige configuratie van doorstroomanalyzesysteem (zonder chloroformextractie is er geen nood om de destillatietemperatuur van 155°C (cfr norm) te verlagen naar 125°C.
- Bij analyse van verschillende types fenolverbindingen met een destillatie bij 125°C wordt een zelfde trend vastgesteld met en zonder chloroform extractie. Echter individueel worden voor sommige verbindingen wel verschillen vastgesteld (bv. 2,6 dichloorfenol: range tussen 35 en 77% rendement). De VITO metingen zonder chloroformextractie werden in duplo uitgevoerd en zijn in goede overeenstemming.

- Bij analyse van verschillende types fenolverbindingen met een destillatie bij 155°C (en zonder chloroformextractie) worden vergelijkbare resultaten tussen de VITO meetresultaten en de meetresultaten bekomen in het applicatielaboratorium van Skalar.
- De bekomen resultaten tonen aan dat bij toepassing van de doorstroomanalyse methode de chloroformextractie geen vereiste is voor het bekomen van maximale rendementen.

3.7. RESULTATEN PROEFRONDE

Voor de proefronde die in september 2014 werd georganiseerd werden 2 ringtestmonsters aangemaakt met volgende samenstelling:

- Monster 1: ultrapuur water gedopeerd met **4-chloor-3-methylfenol**, resulterend in een fenolconcentratie van 79 µg/l
- Monster 2: ultrapuur water gedopeerd met **4-chloorfenol**, resulterend in een fenolconcentratie van 75 µg/l

De monsters werden geconserveerd met H₃PO₄ tot pH < 4.

De monsters werden verdeeld aan 10 laboratoria waarvan 9 laboratoria resultaten hebben gerapporteerd. Afhankelijk van laboratoria werd het monster in enkelvoud, duplo of drievoud geanalyseerd. De individuele waarden voor ringtestmonster M1 zijn weergegeven in Tabel 11 en voor ringtestmonster M2 in Tabel 12.

Aan de laboratoria werd bijkomend volgende informatie gevraagd:

- Manueel of doorstroomanalyse methode
- Chloroformextractie: ja/nee
- Destillatietemperatuur

De bepaling van de fenolindex werd door 5 laboratoria uitgevoerd met de doorstroomanalyse methode (LAB 1 t.e.m. 5), steeds zonder chloroformextractie en met een destillatie bij 125°C of 155°C. Door 4 laboratoria (LAB 7 t.e.m. 10) werd de manuele methode toegepast, steeds met chloroformextractie.

De resultaten zijn samengevat in Figuur 7. De data werden statistisch verwerkt (zie Tabel 11 en Tabel 12) waarbij volgende gegevens werden bekomen:

μ	consensuswaarde
u	fout op consensuswaarde
σ_{groep}	groepsspreiding
RSD%	groeps RSD%
RSD% - min	minimale RSD% voor beoordeling
n	aantal deelnemers waarvan de resultaten gebruikt werden voor de berekening van de kengetallen
σ_p	gebruikte standaarddeviatie voor berekening van de z-score
type σ_p (2)	type 2 = groepsspreiding gecompenseerd voor $n < 10$

Opmerking: gezien het aantal laboratoria die de manuele methoden hebben uitgevoerd, beperkt is tot 4, is het niet mogelijk om de data statistisch te verwerken.

Uit de bekomen resultaten valt af te leiden dat er significante verschillen bekomen worden tussen de manuele methode en de doorstroomanalyse methode. Bij de manuele methode worden systematisch hogere meetwaarden bekomen. Bij deze methode wordt immers 250 à 500 ml monster volledig overgedestilleerd waardoor de fractie aan fenolen hoger kan liggen in vergelijking met de doorstroomanalyse methode waar de destillatieduur veel beperkter is. Bij monster 1 wordt voor de manuele methode een gemiddelde waarde van 59 µg/l bekomen, terwijl voor de doorstroommethode de consensuswaarde 30 µg/l bedraagt.

De resultaten bekomen met één welbepaalde techniek (manueel of doorstroomanalyse) zijn wel met elkaar vergelijkbaar. Indien alle resultaten in beschouwing worden genomen, wordt een meetspreiding (% RSD) van $\pm 40\%$ bekomen. Indien enkel de resultaten van de doorstroomanalyse methode worden weerhouden, daalt deze meetspreiding tot 10 à 15%. Enkel bij LAB 1 zijn de resultaten voor monster M2 afwijkend. Indien enkel de resultaten van de manuele methode wordt weerhouden (Monster M1), wordt eveneens een kleine meetspreiding bekomen.

Tabel 11 Statistische verwerking Monster 1 (4-chloor-3-methylfenol) van proefronde

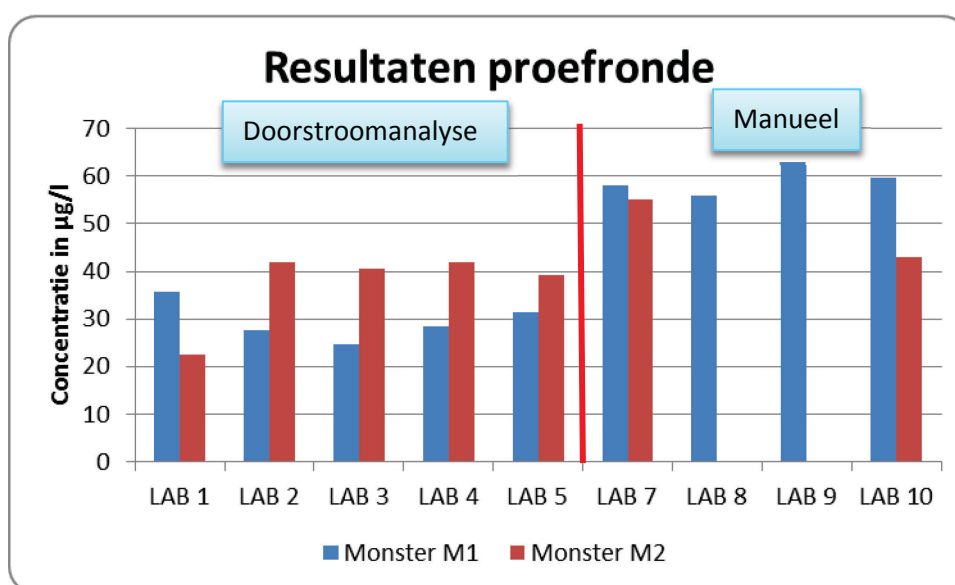
		Labcode	LAB1	LAB2	LAB3	LAB4	LAB5	LAB7	LAB8	LAB9	LAB10
Monster	Nr.	eenheid									
M1		µg/l	35,8	27,8	24,5	27,1	31,5	58	56	63	59,8
M1		µg/l	35,5	27,7	24,8	30,3	-	-	-	-	-
M1		µg/l	-	-	-	28,0	-	-	-	-	-
M1-gemidd	1	µg/l	35,6	27,8	24,7	28,5	31,5	58	56	63	59,8
M1/FA	2	µg/l	35,6	27,8	24,7	28,5	31,5				
M1/manueel	3	µg/l						58	56	63	59,8
Rendement tov theor.waarde			45%	35%	31%	36%	40%	73%	71%	80%	76%
Flow analyser			x	x	x	x	x				
Manueel								x	x	x	x
Destillatietemp.			155°C	125°C	155°C	155°C	125°C, met N ₂	105°C	125°C	105°C	klassiek
Chloroform extractie?			Nee	Nee	Nee	Nee	Nee	Ja	Ja	Ja	Ja

			µ	U	σ _{groep}	RSD%	RSD% - min	n	σ _p	type σ _p
Monster	Nr.	eenheid								
M1-gemidd.	1	µg/l	42,77	7,542	18,1	42,33	5	9	18,34	2
M1/FA	2	µg/l	29,62	2,615	4,678	15,79	5	5	5,389	2
M1/manueel	3	µg/l	n<<							

Tabel 12 Statistische verwerking Monster 2 (4-chloorfenol) van proefronde

		Labcode	LAB1	LAB2	LAB3	LAB4	LAB5	LAB7	LAB8	LAB9	LAB10
Monster	Nr.	eenheid									
M2		µg/l	21,7	43,5	40,5	41,5	39,2	55	< 40	< 22	43
M2		µg/l	23,4	40,5	40,7	41,8	-	-	-	-	-
M2		µg/l	-		-	42,1	-	-	-	-	-
M2-gemidd.	4	µg/l	22,6	42	40,6	41,8	39,2	55	< 40	< 22	43
M2/FA	5	µg/l	22,6	42	40,6	41,8	39,2				
M2/manueel	6	µg/l						55	< 40	< 22	43
Rendement tov theor.waarde			30%	56%	54%	56%	52%	73%	-	-	57%
Flow analyser Manueel			x	x	x	x	x	x	x	x	x
Destillatietemp. Chloroform extractie?			155°C	125°C	155°C	155°C	125°C, met N ₂	105°C	125°C	105°C	klassiek
			Nee	Nee	Nee	Nee	Nee	Ja	Ja	Ja	Ja

			µ	u	σ _{groep}	RSD%	RSD% - min	n	σ _p	type σ _p
Monster	Nr.	eenheid								
M2-gemidd.	4	µg/l	36,48	5,658	13,58	37,23	5	9	13,76	2
M2/FA	5	µg/l	39,38	2,265	4,051	10,29	5	5	4,667	2
M2/manueel	6	µg/l	n<<							



Figuur 7 Resultaten proefronde voor de bepaling van de fenolindex

Voor het monster M1 (4-chloor-3-methylfenol) geanalyseerd met de flow analyser wordt een gemiddeld rendement van 37% bekomen, wat in lijn ligt met de resultaten die voorafgaandelijk werden bekomen in het VITO laboratorium en bij Skalar (rendement tussen 35 en 42%). Bij de toepassing van de manuele methode wordt een significant hogere waarde bekomen i.e. gemiddeld rendement van 74% bekomen.

Voor het monster M2 (4-chloorfenol) geanalyseerd met de flow analyser wordt een gemiddeld rendement van 52% bekomen, wat aansluit bij de resultaten die voorafgaandelijk werden bekomen in het VITO laboratorium en bij Skalar (rendement tussen 52 en 65%). Voor de manuele methode zijn te weinig data ter beschikking om hierover een uitspraak te doen.

Bij toepassing van de doorstroomanalysemethoden werden destillaties uitgevoerd bij 125°C en bij 155°C. Uit de bekomen resultaten valt geen verschil vast te leggen tussen het meetresultaat en de gebruikte destillatietemperatuur.

Besluit

Deze resultaten tonen aan dat de bepaling van de fenolindex een operationeel gedefinieerde methode is. Toepassing van de manuele of doorstroomanalysemethode kan leiden tot een verschil in analyseresultaten. Indien één welbepaald techniek wordt toegepast, worden wel vergelijkbare resultaten bekomen.

Het gebruik van de manuele methode leidt tot het bekomen van hogere rendementen, echter deze methode is arbeidsintensief, laat geen automatisatie toe en verbruikt 140 ml chloroform per analyse. Bovendien wordt bij toepassing van de manuele methode een hogere rapporteergrens ($\pm 20 \mu\text{g/l}$ bij intake van 500 ml) bekomen in vergelijking met de doorstroomanalysemethode ($\pm 10 \mu\text{g/l}$).

3.8. WETGEVING

De parameter fenolindex is opgenomen in volgend wetgevend kader:

VLAREM II – criteria voor stortplaatsen

De analyses die uitgevoerd dienen te worden voor toetsing aan de criteria voor stortplaatsen, vallen onder de erkenningen verleend door OVAM (pakket A.5 Storten). De laagste normwaarde die in dit kader wordt gedefinieerd bedraagt $100 \mu\text{g/l}$. Als eis van rapportagegrens wordt in dit kader $20 \mu\text{g/l}$ vooropgesteld, wat analytisch haalbaar is met de huidige meetsystemen.

Artikel 5.2.4.1.7.; § 4. Criteria voor stortplaatsen voor inerte afvalstoffen

De grenswaarden voor afvalstoffen die aanvaardbaar zijn op stortplaatsen voor inerte afvalstoffen zijn vastgesteld als volgt: 1° Grenswaarden voor uitloging

De volgende grenswaarden voor uitloging zijn van toepassing op afval dat aanvaardbaar is op stortplaatsen voor inerte afvalstoffen, berekend bij een verhouding vloeistof/vaste stof (L/S) van 10 l/kg voor totale afgifte.

Componenten	L/S = 10 l/kg
	mg/kg droge stof
Fenolindex	1

Opmerking: 1 mg/kg DS bij L/S = 10 komt overeen met 100 µg/l in eluaat, eis bepalingsgrens = 20 µg/l. Deze bepalingsgrens is opgenomen in CMA/6/A.

Artikel 5.2.4.1.8.; § 7. Criteria voor stortplaatsen voor niet gevaarlijke afvalstoffen

In afwijking van de bepalingen van artikel 5.2.4.1.8, § 4 en 5.2.4.1.8, § 5, gelden voor stortplaatsen voor uitsluitend anorganische niet gevaarlijke afvalstoffen met een laag gehalte aan organisch/biologisch afbreekbare stoffen, waarbij het afval niet voldoet aan de criteria bepaald in artikel 5.2.4.1.8, § 5, 1° (subrubriek 2.3.6.b), 3)), de volgende voorwaarden de afvalstoffen mogen slechts op de stortplaats worden aanvaard indien het eluaat beantwoordt aan volgende waarden:

Parameter	Grenswaarde	Aanbevolen analysemethode
pH	4 -13	DIN 38404-C5
		ISO/DIS/10523
		AAC 2/ I /A.1
Fenolen (fenolindex)	< 100 mg/l	DIN 38409-H16
		ISO 6439

Er dient opgemerkt te worden dat in deze wetgeving nog geen verwijzing is opgenomen naar de huidige CMA methoden.

Artikel 5.2.3.2.; § 3. Criteria voor monostortplaatsen voor niet gevaarlijke baggerspecie

In afwijking van de bepalingen van § 1 en § 2, gelden voor monostortplaatsen voor uitsluitend anorganische niet gevaarlijke baggerspecie met een laag gehalte aan organisch/biologisch afbreekbare stoffen, waarbij de baggerspecie niet voldoet aan de criteria bepaald in § 2 de volgende voorwaarden :

de afvalstoffen mogen slechts op de stortplaats worden aanvaard indien het eluaat beantwoordt aan volgende waarden :

Parameter	Grenswaarde	Aanbevolen analysemethode
pH	4 -13	DIN 38404-C5
		ISO/DIS/10523
		AAC 2/ I /A.1
Fenolen (fenolindex)	< 100 mg/l	DIN 38409-H16
		ISO 6439

Er dient opgemerkt te worden dat in deze wetgeving nog geen verwijzing is opgenomen naar de huidige CMA methoden.

VLAREM II – bijlagen

Bijlage 2.3.2. Milieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater, bestemd voor drinkwaterproductie

§ 1. De fysische, chemische en microbiologische eigenschappen waaraan het oppervlaktewater in Vlaanderen, bestemd voor de productie van drinkwater, dient te voldoen zijn aangegeven in de hierna volgende tabel:

Parameters		Eenheden	GrensWaarde	waarde
31	Fenolen	mg/l C₆H₅OH	0,1	I

I: imperatief; G: richtgetal

§ 3. De in dit artikel bedoelde monsternames en analyses worden uitgevoerd door, of in opdracht van, de Vlaamse Milieumaatschappij.

Parameters			A1 G	A1 I	A2 G	A2 I
31	Fenolen (fenolgetal) para-nitroaniline-4-amino- antipyrine	mg /l C₄H₃OH		0,001	0,001	0,005

Bijlage 2.4.1. Milieukwaliteitsnormen en milieukwantiteitsnormen voor grondwater

Parameters	Eenheid	Grondwater- kwaliteitsnorm	Opmerkingen
15 Fenolen (fenolgetal)	µg/l C₆H₅OH	0,5	met uitzondering van natuurlijke fenolen die niet op chloor reageren

In bijlage 2.3.2 (Milieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater, bestemd voor drinkwaterproductie) §3 wordt een toetsingwaarde van 1 µg/l gedefinieerd. In bijlage 2.4.1. (Milieukwaliteitsnormen en milieukwantiteitsnormen voor grondwater) bedraagt de toestingswaarde 0.5 µg/l. De rapportagegrens voor fenolindex dient dan gelegen te zijn op een concentratieniveau van 0.1 à 0.5 µg/l. Analytisch gezien dient voor de bepaling van de fenolindex op dit concentratieniveau het doorstroomanalysesysteem uitgerust te worden met een specifieke detector voor laag niveau. Met de huidige configuratie (detector) is het enkel haalbaar om bepalingsgrenzen van 5 à 10 µg/l te bekomen. De manuele methode is hier niet meer van toepassing.

In een persoonlijke communicatie met VMM – Afdeling Operationeel Waterbeheer werd aangegeven dat de parameter fenolindex momenteel niet in het parameter/stoffenpakket van de analysecampagnes van grondwater is opgenomen, zodat er geen specifieke rapporteringsgrens wordt gevraagd.

In een persoonlijke communicatie met VMM – Afdeling Water werd aangegeven dat de normen in bijlage 2.3.2 worden herzien. In de evaluatie van deze normen wordt meegenomen of het fenolgetal nog relevant is.

Indien er nood is aan het toetsen van deze lage normwaarden, dient er actie genomen te worden om de huidige methodiek aan te passen. Dit vereist een bijkomende investering in het instrumentarium. Gezien de normen momenteel worden herzien en/of niet relevant zijn, is er momenteel geen nood om specifieke acties hieromtrent te definiëren.

3.9. BESLUIT

De bepaling van de fenolindex is een operationeel gedefinieerde methode, wat bevestigd werd in deze studie. Toepassing van de manuele of doorstroomanalyse methode kan leiden tot een verschil in analyseresultaten. Indien één welbepaald techniek wordt toegepast, worden wel vergelijkbare resultaten bekomen.

Het gebruik van de manuele methode leidt tot het bekomen van hogere rendementen, echter deze methode is arbeidsintensief en laat geen automatisatie toe. Bovendien wordt bij toepassing van de manuele methode een hogere rapporteergrens ($\pm 20 \mu\text{g/l}$ bij intake van 500 ml) bekomen in vergelijking met de doorstroomanalyse methode ($\pm 10 \mu\text{g/l}$).

Gezien de mate van automatisatie van de doorstroomanalysetechniek, geniet deze techniek de voorkeur om te weerhouden als analysetechniek voor de bepaling van de fenolindex.

De performantie van de huidige generatie aan doorstroomanalysetoestellen laat toe om de fenolindex bepaling uit te voeren zonder chloroformextractie. Minstens dezelfde bepalingsgrenzen worden bekomen met deze techniek zonder als met chloroformextractie. Eliminatie van de chloroform extractie resulteert bovendien in een stabielere signaal en is milieuvriendelijker.

In de huidige wetgeving, gerelateerd aan de LNE erkenningen, worden zeer lage normwaarden gedefinieerd. Indien er nood is aan het toetsen van deze lage normwaarden, dient er actie genomen te worden om de huidige methodiek aan te passen. Dit vereist een bijkomende investering in het instrumentarium (aanpassing doorstroomanalyzesysteem). Gezien deze normen momenteel worden herzien en/of niet relevant zijn, is er momenteel geen nood om specifieke acties hieromtrent te definiëren.

HOOFDSTUK 4. BESLUIT

Deze studie aangaande de bepaling van het cyanide gehalte en de fenolindex was voornamelijk gericht op de technische aspecten van deze meting om te komen tot een betrouwbaar en vergelijkbaar resultaat tussen de erkende laboratoria.

Bij de bepaling van cyaniden werd onderzocht hoe de kwaliteitscontroles (en daaruitvolgend de analyses van reële monsters) tot een efficiënter resultaat kunnen gebracht worden. Diverse factoren hebben een negatieve impact op het behalen van goede rendementen van deze kwaliteitscontroles. De grootste impact ter verbetering van het rendement werd bekomen na reinigen van het systeem en de UV digester. De frequentie van reinigen is natuurlijk afhankelijk van de bezettingsgraad van het toestel en het type monsters dat wordt geanalyseerd. Door de leverancier wordt aanbevolen om de UV digester wekelijks te reinigen of indien het toestel een langere tijd buiten gebruik is geweest. Gezien het niet evident is om een rendement van boven de 90% te behalen, wordt geopteerd om de huidige kwaliteitseis van rendement $K_3[Fe(CN)_6] > 85\%$ te behouden.

De bepaling van de fenolindex is een operationeel gedefinieerde methode, wat bevestigd werd in deze studie. Toepassing van de manuele of doorstroomanalyse methode kan leiden tot een verschil in analyseresultaten. Indien één welbepaald techniek wordt toegepast, worden wel vergelijkbare resultaten bekomen.

Het gebruik van de manuele methode leidt tot het bekomen van hogere rendementen, echter deze methode is arbeidsintensief en laat geen automatisatie toe. Bovendien wordt bij toepassing van de manuele methode een hogere rapporteergrens ($\pm 20 \mu\text{g/l}$ bij intake van 500 ml) bekomen in vergelijking met de doorstroomanalyse methode ($\pm 10 \mu\text{g/l}$).

Gezien de mate van automatisatie van de doorstroomanalysetechniek, geniet deze techniek de voorkeur om te weerhouden als analysetechniek voor de bepaling van de fenolindex. Ter controle van de meting is het bovendien wenselijk een controlemonster (bv. 4-chloor-3-methylfenol en/of 4-chloorfenol) bij elke meetreeks te analyseren.

De performantie van de huidige generatie aan doorstroomanalysetoestellen laat toe om de fenolindex bepaling uit te voeren zonder chloroformextractie. Minstens dezelfde bepalingsgrenzen worden bekomen met deze techniek zonder als met chloroformextractie. Eliminatie van de chloroform extractie resulteert bovendien in een stabiel signaal en is milieuvriendelijker.

In de huidige wetgeving, gerelateerd aan de LNE erkenningen, worden zeer lage normwaarden gedefinieerd. Indien er nood is aan het toetsen van deze lage normwaarden, dient er actie genomen te worden om de huidige methodiek aan te passen. Dit vereist een bijkomende investering in het instrumentarium (aanpassing doorstroomanalysesysteem). Gezien deze normen momenteel worden herzien en/of niet relevant zijn, is er momenteel geen nood om specifieke acties hieromtrent te definiëren.

LITERATUURLIJST

¹ NBN EN ISO 14403-2:2012 Water quality - Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis (FIA and FCA) - Part 2: Method using continuous flow analysis (CFA).

² NBN EN ISO 14403:2002 Water quality – Dtermination of total cyanide and free cyanide by continous flow analysis.

³ NBN EN ISO 14403-1:2012 Water quality - Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis (FIA and FCA) - Part 2: Method using flow injection analysis (FIA).

⁴ ISO 6439:1990 Water quality – Determination of phenol – 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distillation.

⁵ NBN EN ISO 14402:1999 Water quality - Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA).