

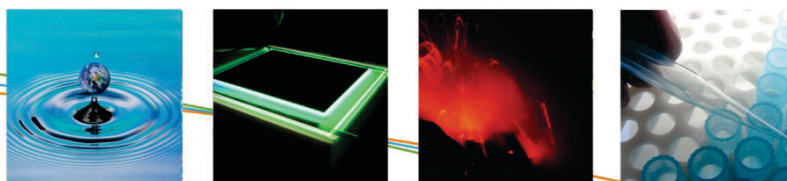
Eindrapport

Vastleggen rapportagegrenzen voor afval-, grond- en oppervlaktewater in het kader van de erkenningen

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

Studie uitgevoerd in opdracht van LNE:
2015/SCT/R/050

Maart 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 EN BELEIDSRELEVANTIE

De rapportagegrens is een belangrijke analytische eis in de milieuwetgeving. Het is de minimale concentratie die een laboratorium dient te rapporteren op het analyseverslag. Om overschrijding van een normwaarde te kunnen toetsen, wordt als vuistregel gehanteerd dat de rapportagegrens ten hoogste 30 % van de geldende Europese en Vlaamse milieukwaliteitsnorm mag bedragen. In de praktijk wordt door een erkend laboratorium, tijdens de validatie van een analysemethode, de bepalingsgrens afgeleid. De bepalingsgrens is de laagste concentratie van een component in het monster die met de analysemethode nog gekwantificeerd kan worden. Het erkend laboratorium moet kunnen aantonen dat de door hen afgeleide bepalingsgrens kleiner of gelijk is aan de door de wetgeving vastgelegde rapportagegrens.

Om de rechtszekerheid van deze aanpak te kunnen garanderen zijn volgende vragen essentieel:

1. Is het analytisch haalbaar om voor elke parameter 30 % van de geldende Europese en Vlaamse milieukwaliteitsnorm te bepalen?
2. Op welke (eenduidige) manier dient een erkend laboratorium de bepalingsgrens af te leiden?

Dit rapport omvat de verwerking van de verzamelde informatie en gegevens, ter **onderbouwing van de voorstellen van rapportagegrenzen voor afval-, grond- en oppervlaktewater** in het kader van de erkenningen.

Bepaling van elementen (zware metalen) in afval-, grond- en oppervlaktewater

Door de organisatie van een proefronde tussen de erkende laboratoria werd nagegaan of het analytisch haalbaar is om voor de elementen (zware metalen) 30 % van de geldende Vlaamse normen voor afval-, oppervlakte en grondwater te bepalen. Door de aanmaak van verschillende synthetische monsters, waarvan de samenstelling representatief is voor de matrices afval-, oppervlakte en grondwater, werd een eenduidige aanpak afgeleid voor het bepalen van de bepalingsgrenzen.

Op basis van deze aanpak, werd vastgesteld dat voor de bepaling van de elementen As, Be, Cd, Co, Se, Tl, U, V en Ag in afvalwater met ICP-MS niet kan worden voldaan aan het criterium 30 % van het indelingscriterium (GS). Voor de elementen Be, Se, Tl, en Ag is de ICP-MS voorgestelde rapportagegrens hoger dan het indelingscriterium, en kan bijgevolg een overschrijding niet analytisch worden getoetst. Bij de bepaling van elementen in oppervlaktewater, kan enkel voor de elementen Be en Tl de basismilieukwaliteitsnorm niet analytisch worden getoetst. Voor de bepaling van elementen in grondwater, voldoen alle bepalingsgrenzen aan het criterium < 30 % van de normwaarde.

Het is van essentieel belang dat normwaarden kunnen getoetst worden en bijgevolg is het belangrijk dat in die gevallen waar werd vastgesteld dat de geldende Vlaamse milieukwaliteitsnorm lager is dan de laagste concentratie die met een analysemethode nog gekwantificeerd kan worden, de meest gevoelige analysemethode wordt ingezet. De ICP-MS methode is gevoeliger dan de ICP-OES methode (met andere woorden lagere bepalingsgrenzen), maar anderzijds is de ICP-MS methode naar investering een factor 2 tot 3 hoger, is de ICP-MS methode meer onderhevig aan interferenties en is de methode complexer in operationele bediening en interpretatie van de data in vergelijking met de ICP-OES methode.

Naast eisen van gevoeligheid van de analysemethode, worden in de Vlaamse milieuwetgeving eveneens eisen gesteld aan de kwaliteit van de analysedata. Voor de bepaling van elementen in

afvalwater bedraagt de maximale meetonzekerheid 30 % op een concentratieniveau rond de normwaarde. Op basis van deze proefronde wordt vastgesteld dat aan deze eis niet wordt voldaan voor een aantal elementen en bijkomend validatie onderzoek van de ICP-MS methode noodzakelijk is om de kwaliteit van de analysedata te verbeteren, bv. naar de inzet van alternatieve monsterintroductiesystemen. Er werd bv. vastgesteld dat bij de bepaling van elementen met ICP-MS in de 3 synthetische afvalwaters, de helft van de inter-laboratorium spreidingen (95 % CI) tussen de erkende laboratoria > 30 %. De verhoogde meetonzekerheid bij de ICP-MS bepaling is te wijten aan een combinatie van verdunning van de monsters (grotere invloed contaminatie/procedure blanco) en het onvoldoende ondervangen van spectrale interferenties (ArCl^+ , ClO^+ , ...). Daarnaast dient ook te worden opgemerkt dat er een duidelijk verschil werd vastgesteld in de kwaliteit (juistheid) van de ICP-MS data tussen de laboratoria. Dit is onder meer een gevolg aan het verschil in expertise (opleidingsniveau analist) en het type ICP-MS instrument dat gebruikt werd. De inzet van ICP-MS methodes op reële monsters vereist de nodige expertise van de analist en de beperkte opleiding/ervaring van sommige analisten wordt mede als oorzaak gezien van de grotere spreiding. De laatste jaren zijn een aantal innovaties aan de commercieel verkrijgbare ICP-MS instrumenten aangebracht om de robuustheid van de methode ten aanzien van “zware matrices” te verhogen. De resultaten van de analyses gebruik makend van deze nieuwe ICP-MS methodes tonen aan dat de voorgestelde rapportagegrenzen en meetonzekerheden analytisch haalbaar zijn.

Bepaling van nutriënten in grond- en oppervlaktewater

De bepalingsgrenzen voor organische parameters werden afgeleid op basis van eigen VITO meetgegevens en een bevraging van de erkende laboratoria. Met het oog op de toetsing aan de regelgeving, dienen de WAC methodes voor de bepaling van totaal stikstof en fosfor in oppervlaktewater te worden geoptimaliseerd.

Bepaling van organische parameters in drink-, grond- en oppervlaktewater

De bepalingsgrenzen voor organische parameters werden afgeleid op basis van literatuurgegevens, eigen VITO meetgegevens en een bevraging van de erkende laboratoria. De gegevens werden statistisch geëvalueerd en als aanvaardbare bepalingsgrens werd het 75% percentiel genomen. Deze waarde werd vervolgens afgetoetst aan de normwaarde, indien beschikbaar. De verzamelde informatie en gegevens werden met de erkende laboratoria besproken. Door VITO werd een voorstel van bepalingsgrenseisen gedaan, die na bespreking met de laboratoria in consensus werden vastgelegd.

DANKWOORD

We bedanken volgende erkende laboratoria voor hun deelname aan de de proefronde, Al-West, BASF, Bayer, BDB, De Watergroep, Derva, EccA, Eurofins Barneveld, Ineos, Lovap, Monsanto Europe nv, PCM, Pidpa, PIH, Servaco, SGS, TMVW/Farys, VMM, Water-link.

Bijkomend bedanken we volgende ICP-MS leveranciers voor het uitvoeren van analyses op de synthetische monsters, Agilent (Wim Proper), Perkin Elmer (Wim Van Bussel) en Thermo Scientific (Claudia Charko).

INHOUD

Samenvatting en beleidsrelevantie	I
Dankwoord	III
Inhoud	IV
Lijst van tabellen	VI
Lijst van figuren	VII
HOOFDSTUK 1. Historiek afleiden van de rapportagegrenzen	9
HOOFDSTUK 2. Literatuur niet-spectrale interferenties bij de bepaling van elementen met ICP-OES en ICP-MS	13
2.1. <i>Matrixeffecten bij optische emissie spectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP-OES)</i>	15
2.2. <i>Matrixeffecten bij massaspectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP-MS)</i>	18
2.2.1. Ionentransport van het ICP door de sampling interface	18
2.2.2. Ionentransport door de ionenoptiek naar de detector van de massaspectrometer	18
2.3. <i>Reductie en eliminatie van matrixeffecten</i>	19
2.3.1. Voorbehandeling van het monster	19
2.3.2. Monsterintroductiesystemen	19
2.3.3. Kalibratiestrategieën	24
2.4. <i>Conclusie</i>	26
HOOFDSTUK 3. Bevraging laboratoria naar bepalingsmethode voor elementen	27
3.1. <i>Bepalingsgrenzen</i>	27
3.2. <i>Factor prijsverschil ICP-OES versus ICP-MS</i>	29
3.3. <i>Grenzen van interne standaarden</i>	29
3.4. <i>Besluit enquête en voorstel van aanpak</i>	32
HOOFDSTUK 4. Synthetische matrix monsters	34
4.1. <i>Inleiding</i>	34
4.2. <i>Synthetisch afvalwater</i>	35
4.3. <i>Synthetisch oppervlaktewater</i>	36
4.4. <i>Synthetisch grondwater</i>	36
4.5. <i>Synthetische afvalwatermonsters proefronde</i>	37
4.5.1. Aanmaak van de synthetische monsters	37
4.5.2. Overzicht samenstelling synthetisch afvalwatermonster	38
4.6. <i>Synthetische oppervlaktewatermonsters proefronde</i>	39
4.6.1. Aanmaak van de synthetische monsters	39
4.6.2. Overzicht samenstelling synthetisch oppervlakte water monster	40

4.7.	<i>Synthetische grondwatermonsters proefronde</i>	41
4.7.1.	Aanmaak van de synthetische monsters _____	41
HOOFDSTUK 5.	Evaluatie gebruik interne standaarden _____	43
5.1.	<i>Gebruik interne standaard ICP-OES</i>	43
5.2.	<i>Gebruik interne standaard ICP-MS</i>	44
5.3.	<i>Besluit gebruik van interne standaarden</i>	45
HOOFDSTUK 6.	Verwerking van de proefronde _____	47
6.1.	<i>Deelnemers</i>	47
6.2.	<i>Bepalingsgrenzen voor elementen in afval-, oppervlakte- en grondwater</i>	47
6.3.	<i>Statistische verwerking proefronde monsters</i>	53
6.3.1.	Gebruik van internen standaarden _____	53
6.3.2.	Statistische verwerking per monster _____	54
6.4.	<i>Overzicht analytische prestaties per element</i>	61
6.5.	<i>Precisie en Juistheid</i>	75
6.6.	<i>Analyse ICP-MS expert laboratoria</i>	76
6.7.	<i>Besluit Proefronde</i>	89
HOOFDSTUK 7.	Overzichtstabel rapportagegrenzen _____	90
7.1.	<i>Rapportagegrenzen voor nutriënten in oppervlakte- en grondwater</i>	90
7.2.	<i>Best haalbare bepalingsgrenzen voor organische parameters in oppervlakte-, grond- en drinkwater</i>	99
HOOFDSTUK 8.	Besluit _____	149
Literatuurlijst	_____	152

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Overzicht van de huidige rapportagegrenzen (bijlage 4.2.5.2 van titel II van het VLAREM) en de nieuwe indelingscriteria	10
Tabel 2: Vereenvoudigde vergelijking van ICP-MS, ICP-OES, ET-AAS (Varian)	14
Tabel 3: verwerking data proefronde AW 1, bepaling met ICP-OES (enkel data analyse van eerste bepaling werd gebruikt).	54
Tabel 4: verwerking data proefronde AW 2, bepaling met ICP-OES.	55
Tabel 5: verwerking data proefronde AW 3, bepaling met ICP-OES.	56
Tabel 6: verwerking data proefronde AW 1, bepaling met ICP-MS (enkel data analyse van eerste bepaling werd gebruikt).	56
Tabel 7: verwerking data proefronde AW 2, bepaling met ICP-MS	57
Tabel 8: verwerking data proefronde AW 3, bepaling met ICP-MS	58
Tabel 9: verwerking data proefronde OW 1, bepaling met ICP-MS (enkel data analyse van eerste bepaling werd gebruikt).	58
Tabel 10: verwerking data proefronde OW 2, bepaling met ICP-MS	59
Tabel 11: verwerking data proefronde OW 3, bepaling met ICP-MS.	60
Tabel 12: verwerking data proefronde GW 1, bepaling met ICP-MS (enkel data analyse van eerste bepaling werd gebruikt).	60
Tabel 13: verwerking data proefronde GW 2, bepaling met ICP-MS.	61
Tabel 14: verwerking data proefronde GW 3, bepaling met ICP-MS.	61
Tabel 15: Bepalingsgrenzen voor organische parameters in oppervlaktewater	101
Tabel 16: Bepalingsgrenzen voor organische parameters in grondwater	115
Tabel 17: Bepalingsgrenzen voor organische parameters in drinkwater	128
Tabel 18: Overzicht maximale bepalingsgrenzen voor oppervlakte-, grond- en drinkwater	141

LIJST VAN FIGUREN

Figure 1: Typische detectiebereiken van de voornaamste technieken voor atoomspectroscopie.	13
Figure 2: Typische relatieve aanschafprijs van systemen voor atoomspectroscopie.	14
Figure 3: Overzicht van de matrixeffecten die worden veroorzaakt door gelijktijdige elementen in elke stap van het monsterintroductiesysteem en diagnoseparameters.	17
Figure 4: Micro-injectieprofielen voor injecties van 4, 8 en 40 µl. Kleine (4 µl) snelle monsterinjecties met een korte residentietijd (3 sec.) in het plasma worden als transiënte signalen gemeten door het piekgebied te integreren.	20
Figure 5: Herstel van interne standaard voor 125 ms-injecties van oplossingen met een TDS-bereik van 0 tot 30%. Er wordt minimale matrixonderdrukking waargenomen, zelfs bij 30% pek, en alle oplossingen halen de limiet van EPA 200.8 voor herstel van de interne standaard.	21
Figure 6: <i>recovery voor een 50ppb spike in 25 % NaCl oplossing, waarbij kalibratie werd uitgevoerd met waterige standaarden (2 % HNO₃)</i>	21
Afbeelding 7: Typisch stroomschema (end-on-stroomsysteem) voor koppeling van een ETV-toestel aan een ICP-instrument.	22
Figure 8: Diagram van een hydrideFAST 2-systeem met twee monsterlussen voor snelle hydridegeneratie en gelijktijdige verstuviging van vloeibare monsters.	22
Figure 9: Schematisch overzicht van het hoogefficiënte Apex monsterintroductiesysteem (Elemental Scientific).	23
Figure 10: Gaspoort voor aerosoldilutie op verstuiverkamer (UHMI-dilutiesysteem, Agilent)	23
Figure 11: Langetermijnstabiliteit in matrix met 25% NaCl met gebruik van UHMI.	24
Figure 12: Invloed correctie interne standaard bij de bepaling met ICP-OES.	44
Figure 13: Invloed correctie interne standaard bij de bepaling met ICP-MS.	45
Figure 14: resultaten proefronde voor de bepaling van Al in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	62
Figure 15: resultaten proefronde voor de bepaling van Sb in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	62
Figure 16: resultaten proefronde voor de bepaling van As in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	63
Figure 17: resultaten proefronde voor de bepaling van Ba in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	63
Figure 18: resultaten proefronde voor de bepaling van Be in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	64
Figure 19: resultaten proefronde voor de bepaling van B in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	64
Figure 20: resultaten proefronde voor de bepaling van Cd in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	65
Figure 21: resultaten proefronde voor de bepaling van Ce in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	65
Figure 22: resultaten proefronde voor de bepaling van Cr in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	66
Figure 23: resultaten proefronde voor de bepaling van Fe in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	66
Figure 24: resultaten proefronde voor de bepaling van Co in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	67
Figure 25: resultaten proefronde voor de bepaling van Cu in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	67
Figure 26: resultaten proefronde voor de bepaling van Pb in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	68

Figure 27: resultaten proefronde voor de bepaling van Mn in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	68
Figure 28: resultaten proefronde voor de bepaling van Mo in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	69
Figure 29: resultaten proefronde voor de bepaling van Ni in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	69
Figure 30: resultaten proefronde voor de bepaling van Se in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	70
Figure 31: resultaten proefronde voor de bepaling van Te in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	70
Figure 32: resultaten proefronde voor de bepaling van Tl in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	71
Figure 33: resultaten proefronde voor de bepaling van Sn in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	71
Figure 34: resultaten proefronde voor de bepaling van Ti in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	72
Figure 35: resultaten proefronde voor de bepaling van U in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	72
Figure 36: resultaten proefronde voor de bepaling van V in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	73
Figure 37: resultaten proefronde voor de bepaling van Ag in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	73
Figure 38: resultaten proefronde voor de bepaling van Zn in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).	74
Figure 39: overzicht gemeten concentraties met ICP-MS (en spike waarde) voor de verschillende elementen in synthetisch afvalwater 1.	77
Figure 40: overzicht gemeten concentraties met ICP-MS (en spike waarde) voor de verschillende elementen in synthetisch afvalwater 2 en 3.	78
Figure 41: overzicht van de terugvinding van de spike waarde (%) voor de verschillende elementen bepaald met ICP-MS in synthetisch afvalwater 1.	79
Figure 42: overzicht van de terugvinding van de spike waarde (%) voor de verschillende elementen bepaald met ICP-MS in synthetisch afvalwater 2 en 3.	80
Figure 43: overzicht gemeten concentraties met ICP-MS (en spike waarde) voor de verschillende elementen in synthetisch oppervlaktewater 1.	81
Figure 44: overzicht gemeten concentraties met ICP-MS (en spike waarde) voor de verschillende elementen in synthetisch oppervlaktewater 2 en 3.	82
Figure 45: overzicht van de terugvinding van de spike waarde (%) voor de verschillende elementen bepaald met ICP-MS in synthetisch oppervlaktewater 1.	83
Figure 46: overzicht van de terugvinding van de spike waarde (%) voor de verschillende elementen bepaald met ICP-MS in synthetisch oppervlaktewater 2 en 3.	84
Figure 47: overzicht gemeten concentraties met ICP-MS (en spike waarde) voor de verschillende elementen in synthetisch grondwater 1.	85
Figure 48: overzicht gemeten concentraties met ICP-MS (en spike waarde) voor de verschillende elementen in synthetisch grondwater 2 en 3.	86
Figure 49: overzicht van de terugvinding van de spike waarde (%) voor de verschillende elementen bepaald met ICP-MS in synthetisch grondwater 1.	87
Figure 50: overzicht van de terugvinding van de spike waarde (%) voor de verschillende elementen bepaald met ICP-MS in synthetisch grondwater 2 en 3.	88

HOOFDSTUK 1. HISTORIEK AFLEIDEN VAN DE RAPPORTAGEGRENZEN

In het kader van het integraal waterbeleid werden sinds 2011 milieukwaliteitsdoelstellingen voor oppervlakte- en grondwater in titel II van het VLAREM vastgelegd en moeten die uiterlijk tegen 22 december 2015 worden bereikt. In bijlage 2.3.1 *Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater* is het indelingscriterium (GS) opgenomen en dit geeft de concentratie aan vanaf wanneer het afvalwater beschouwd moet worden als 'bedrijfsafvalwater met gevaarlijke stoffen'. Voor de indelingscriteria die lager liggen dan de rapportagegrens, vermeld in bijlage 4.2.5.2 van titel II van het VLAREM, geldt dat de bedrijven vergunningsplichtig zijn voor deze parameter zodra de concentratie in het afvalwater boven de rapportagegrens, vermeld in artikel 4 van bijlage 4.2.5.2, ligt. Als de rapportagegrens in de toekomst evolueert tot onder het indelingscriterium, geldt uiteraard het indelingscriterium.

De rapportagegrenzen opgenomen in bijlage 4.2.5.2 zijn afgeleid op basis van de WAC referentiemethoden beschreven in WAC/III/B *Methoden voor de bepaling van elementen*. Voor afval- en oppervlaktewater dient een ontsluiting te worden uitgevoerd conform WAC/III/B/001 (HNO₃ destructie) of WAC/III/B/002 (HNO₃:HCl destructie). De bepalingmethoden, beschreven in WAC/III/B *Methoden voor de bepaling van elementen*, zijn element afhankelijk, maar in het algemeen kunnen volgende meettechnieken worden toegepast:

- ISO 11885:2007 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (WAC/III/B/010)
- ISO 17294-2: 2003 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of 62 elements (WAC/III/B/011)

De in bijlage 4.2.5.2 van titel II van het VLAREM opgenomen rapportagegrenzen zijn afgeleid op basis van de vroegere milieukwaliteitsnormen, de best beschikbare technieken op dat moment (2006) en in overleg met de erkende laboratoria.^{a,b} Voor een aantal zware metalen geldt dat het nieuwe indelingscriterium lager ligt dan de rapportagegrens zoals vermeld in bijlage 4.2.5.2 van titel II van het VLAREM (bv. Cd, rapportagegrens 2 µg/l, indelingscriterium 0,8 µg/l). Onder meer naar aanleiding hiervan werd door LNE/VMM gevraagd om de rapportagegrenzen zoals vermeld in bijlage 4.2.5.2 van titel II van het VLAREM opnieuw te evalueren.

Binnen de werkgroep water anorganische analyse (24/05/2011) werd aan de erkende laboratoria gevraagd om de huidige bepalingsgrenzen afgeleid op basis van de WAC referentiemeetmethoden, door te sturen. Op de werkgroep vergadering van 06 oktober 2011 werden deze resultaten besproken. In Tabel 1 is een overzicht gegeven van de huidige rapportagegrenzen (bijlage 4.2.5.2 van titel II van het VLAREM) en de nieuwe indelingscriteria. Om te evalueren of de huidige rapportagegrens voldoet aan het nieuwe indelingscriteria, wordt als eis gesteld dat de rapportagegrens minstens 1/5 moet zijn van de normwaarde (indelingscriterium). Hierbij werd

^a K. Tirez, G. Vanermen, S. Bleyen, R. Weltens en S. Kreps, Actualisatie van prestatiekenmerken en referentiemeetmethoden voor de controle op de naleving van emissiegrenswaarden (Vlarem II) en voor de controle van de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water, VITO rapport 2006/MIM/R/093bis.

^b C. Vanhoof, F. Beutels, W. Brusten, B. Noten, V. Corthouts en K. Tirez, *Best Beschikbare Technieken voor de bepaling van zware metalen in water in het kader van de erkenningen*, VITO rapport 2006/MIM/R/026

vastgesteld dat met de huidige indelingscriteria slechts 1/3 van de elementen nog met een voldoende gevoeligheid met ICP-OES kunnen worden gemeten (gebaseerd op de huidige bijlage 4.2.5.2 van titel II van het VLAREM) en 2/3 van de elementen met nog een voldoende gevoeligheid met ICP-MS zouden kunnen worden gemeten. Voor 1/3 van de elementen is bijkomend onderzoek noodzakelijk.

Tabel 1 Overzicht van de huidige rapportagegrenzen (bijlage 4.2.5.2 van titel II van het VLAREM) en de nieuwe indelingscriteria

		HUIDIG	NIEUW
		ICP-AES data	
		RG Vlarem II	Indelings-
parameter	eenheid	Bijlage 4.2.5.2	criterium
Ag	µg/l	10	0,4
As	µg/l	15	5
B	µg/l	200	700
Ba	µg/l	10	70
Be	µg/l	-	0,1
Cd	µg/l	2	0,8
Co	µg/l	10	0,6
Cr	µg/l	10	50
Cu	µg/l	25	50
Hg	µg/l	0,25	0,3
Mo	µg/l	20	350
Ni	µg/l	10	30
Pb	µg/l	25	50
Sb	µg/l	20	100
Se	µg/l	5	3
Sn	µg/l	40	40
Te	µg/l	-	100
Ti	µg/l	20	20
Tl	µg/l	-	0,2
U	µg/l	-	1
V	µg/l	-	5
Zn	µg/l	25	200

Eis: rapporteergrens bedraagt 1/5 van de normwaarde							
bepalingsgrenzen van ICP-AES metingen voldoen voor toetsing indelingscriterium							
bepalingsgrenzen van ICP-MS metingen (mediaan waarde) voldoen voor toetsing indelingscriterium							
eis voldoet NIET							

Sinds de afleiding van de rapportagegrenzen in 2006 zijn wel een aantal technische innovaties commercieel beschikbaar geworden die de gevoeligheid van metaalanalyses zouden kunnen verhogen en die bovendien in erkende laboratoria zouden kunnen geïmplementeerd worden voor routine analyse.

Daarnaast werd ook vastgesteld dat voor de vereiste zuurdestructie van waterige monsters het gebruik van een destructieblok in plaats van een microgolf oven eveneens voordelen kan bieden naar het verminderen van contaminatie (wat eveneens belangrijk is bij het afleiden van rapportagegrenzen) alsook naar automatiseerbaarheid (kostprijsreductie van analyse). In dit geval wordt de destructie rechtstreeks uitgevoerd in dezelfde proefbuis die achteraf gebruikt wordt voor

de analyse. Op deze manier is – zoals wel het geval is bij microgolf destructie - geen additionele verdunning nodig bij het overbrengen van het destruaat naar een maatkolf.

In 2012, werd een bijkomende studie uitgevoerd voor het afleiden van de rapportagegrenzen van zware metalen waarbij diverse metingen van afvalwaters en controlemonsters uitgevoerd werden onder reproduceerbaarheidscondities volgens de huidige WAC referentiemethoden (HNO₃ en aqua regia destructie, gevolgd door ICP-OES en ICP-MS meting). Op basis van de bekomen resultaten werd volgend voorstel van rapportagegrenzen (en meetonzekerheden) geformuleerd voor de bepaling van elementen in afvalwater (en gebaseerd op ICP-OES metingen). Bijkomend werd aangegeven dat een aantal elementen (beryllium, tellurium, thalium, uranium en vanadium) niet zijn in opgenomen in deze bijlage, terwijl er wel indelingscriteria zijn gedefinieerd.

Parameter	Rapportagegrens	Meetonzekerheid	Precisie	Juistheid	Referentiemeetmethode
Elementen					
Opm.: tenzij uitdrukkelijk anders vermeld, wordt hier steeds de totaalconcentratie bedoeld.					
aluminium	100 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
antimoon	20 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
arseen	10 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
barium	10 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
boor	150 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
cadmium	0,8 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
chromium	10 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
fosfor	150 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
ijzer	50 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
kobalt	1 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
koper	10 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
kwik	0,25 µg/l	40%	20%	20%	WAC/III/B
lood	10 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
mangaan	20 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
molybdeen	20 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
nikkel	5 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
seleen	5 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
tin	10 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
titanium	5 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
zilver	5 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B
zink	25 µg/l	30%	20%	10%	WAC/III/B

Dit voorstel werd op werkgroep LNE partim anorganische (d.d. 7/3/2013) besproken, waarbij volgende opmerkingen werden geformuleerd door de erkende laboratoria:

- Erkende laboratoria wensen de ICP-OES methode te behouden voor de analyse van afvalwater, gezien dit een robuustere methode is dan ICP-MS.
- De door VITO afgeleide rapportagegrenzen liggen voor een aantal elementen (Co, Cd, As,...) op de grens van wat analytisch haalbaar is en door een aantal erkende laboratoria werd gesteld dat dit in de praktijk niet op alle afvalwaters haalbaar is.
- Het gebruik van ICP-MS zou deels tegemoet kunnen komen aan lagere rapporteergrenzen, maar impliceert een hogere kostprijs per analyse.

- Voor het afleiden van rapportagegrenzen dient ook rekening gehouden te worden met de recipiënten die worden gebruikt bij de meetcampagnes, de recipiënten bij de bemonstering alsook de gebruikte zuren ter conservering en voor de destructie. Met andere woorden veldblanco's die de volledige procedure hebben gevolgd zullen naar alle waarschijnlijkheid en dit voor een aantal elementen een belangrijke bijdrage hebben aan de ondergrens (contaminatie) die kan worden behaald.

Deze besluiten en argumenten werden besproken op het LNE-VMM-Vito overleg (d.d. 10/07/2013). Vanuit het milieubeleid is er een nood aan lagere rapporteergrenzen (bv. Cd) en werd (in eerste instantie) voorgesteld dat laboratoria de door hen gevalideerde bepalingsgrens op afvalwater dienen te rapporteren. Deze gevalideerde bepalingsgrens zou in 95 % van de door het laboratoria uitgevoerde analyses moeten kunnen gehaald worden en dient kleiner te zijn dan de in bijlage 4.2.5.2 gedefinieerde rapportage-eis.

Echter, de huidige in bijlage 4.2.5.2 gedefinieerde rapportage-eisen zijn voornamelijk een reflectie van de technische / instrumentele prestaties in het laboratorium en houden geen rekening met:

- (1) mogelijke randvoorwaarden opgelegd door monsternamen (bv. zuiverheid gebruikte conserveringszuren, zuiverheid type recipiënten)
- (2) de matrix van het afvalwater (bv. hoge zoutbelasting) die non-spectrale interferenties kunnen veroorzaken met als gevolg dat geen juiste waarde kan bekomen worden, tenzij het monster verdund wordt. Echter het verdunnen van het monster in X-voud om de non-spectrale interferentie te verminderen zorgt ook voor een reciproque verhoging van de rapporteergrenzen.

Een bijkomende vraag werd aldus voor de bepaling van elementen in afvalwater gesteld naar een omschrijving van goede praktijk voor het ondervangen van niet-spectrale interferenties enerzijds en naar een omschrijving hoe een eenduidig gevalideerde bepalingsgrens kan worden afgeleid anderzijds. Het onderzoek naar het antwoord op deze vragen vormt de basis van dit onderzoeksrapport.

Daarnaast werd eveneens eenzelfde vraag gesteld voor het definiëren van rapportagegrenzen eisen voor de bepaling van elementen (VLAREM parameters) in grond- en oppervlaktewater. Een bijkomende randvoorwaarde aan deze rapportagegrenzen was dat ze in de huidige praktijk haalbaar dienen te zijn voor de erkende laboratoria en bovendien door LNE-AMI als haalbare en hanteerbare rapportagegrenzen kunnen worden vooropgesteld (met andere woorden mogelijks verschillend van de eisen die vooropgesteld worden in de QA/QC richtlijn, i.e., Directive 2009/90/EC).

Dit rapport omvat de verwerking van de verzamelde informatie en gegevens, ter onderbouwing van de voorstellen van rapportagegrenzen voor afval-, grond- en oppervlaktewater in het kader van de erkenningen.

HOOFDSTUK 2. LITERATUUR NIET-SPECTRALE INTERFERENTIES BIJ DE BEPALING VAN ELEMENTEN MET ICP-OES EN ICP-MS

De informatie in dit hoofdstuk is gebaseerd op literatuurgegevens (zie literatuurlijst achteraan rapport) en applicatie gegevens van Agilent, Perkin Elmer, Thermo Scientific en Varian.

Er bestaan drie algemeen geaccepteerde analytische methoden om elementen te determineren: atomaire absorptie, atomaire emissie en massaspectrometrie. Dit zijn tegenwoordig de meest gebruikte technieken. Omdat er verschillende technieken voor atoomspectroscopie bestaan, moeten laboratoriummanagers beslissen welke techniek het meest geschikt is voor hun bepaalde analytische vereisten. Een van de uitdagingen van de moderne analytische chemie is de zoektocht naar technieken waarmee meerdere elementen (multi-element) kunnen worden geanalyseerd op het niveau van (ultra)sporenbestanddelen. Daarom zijn massaspectrometrie met inductief gekoppeld plasma (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) en optische emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES) van groot belang. Daarmee kunnen immers meerdere elementen simultaan worden geanalyseerd tot op het niveau van sporenbestanddelen, afhankelijk van het element.

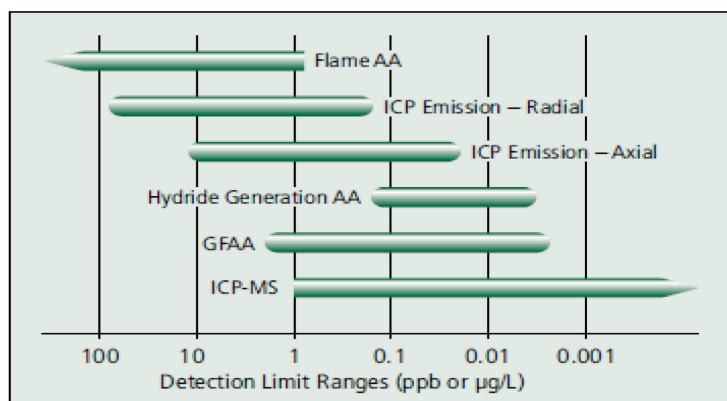


Figure 1: Typische detectiebereiken van de voornaamste technieken voor atoomspectroscopie.

Systemen voor atoomspectroscopie van enkelvoudige elementen (op basis van atomaire absorptie met vlam [flame atomic absorption, FAA] en atomaire absorptie met grafietoven [graphite furnace atomic absorption, GFAA of electro thermal atomic absorption ETAA]) zijn minder complex en kosten daarom doorgaans minder dan multi-elementsystemen (ICP-OES en ICP-MS). De kosten tussen systemen met gelijke techniek kunnen overigens ook aanzienlijk uiteenlopen. Instrumenten waarmee enkel basisfuncties mogelijk zijn, brengen meestal minder kosten met zich mee dan veelzijdiger systemen, die vaak ook een hogere mate van automatisering mogelijk maken. Figure 2 is een vergelijking van typische aankooprijzen van instrumenten voor de voornaamste technieken voor atoomspectroscopie.

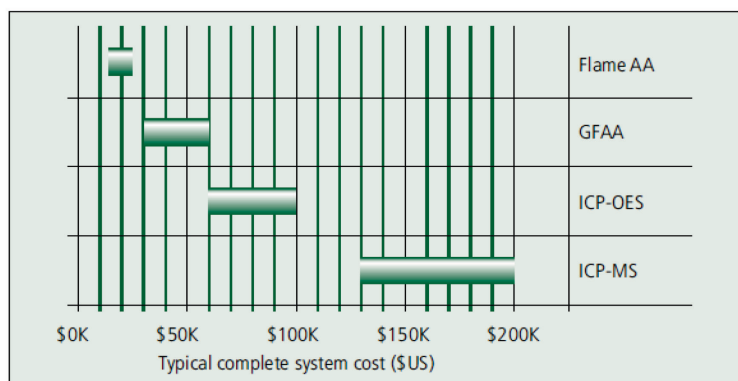


Figure 2: Typische relatieve aanschafprijs van systemen voor atoomspectroscopie.

Helaas vullen de verschillende technieken elkaar zo goed aan dat de beste oplossing voor een bepaalde toepassing wellicht niet altijd evident is. Alvorens een techniek wordt geselecteerd, moeten verschillende belangrijke criteria worden overwogen, bijvoorbeeld de detectielimieten, het analytische werkbereik, de doorvoer van het monster, de gegevenskwaliteit, de kosten, interferenties, het gebruiksgemak, en de beschikbaarheid van bewezen methodologie. In Tabel 2 worden verschillende technieken op eenvoudige wijze vergeleken.

	ICP-MS	ICP-AES	Flame AAS	GFAAS
Detection limits	Excellent for most elements	Very good for most elements	Very good for some elements	Excellent for some elements
Sample throughput	all elements 2-6 min/sample	5-30 elements /min/sample	15 seconds/ element/sample	4 mins/element /sample
Linear dynamic range	10 ⁵ (10 ⁶ with range ext'n)	10 ⁵	10 ³	10 ²
Precision				
Short term	1-3%	0.3-2%	0.1-1%	1-5%
Long term (4hrs)	<5%*	<5%*		
* precision improves with use of internal standards				
Interferences				
Spectral	few	common	almost none	few
Chemical (matrix)	moderate	almost none	many	many
Ionization	minimal	minimal	some	minimal
Mass effects	high on low	NA	NA	NA
Isotopes	yes	no	no	no
Dissolved solids (maximum tolerable concentration)	0.1-0.4%	2-25%	0.5-3%	>20%
No. of elements	>75	>73	>68	>50
Sample useage	low	high	very high	very low
Semi-quantitative analysis	yes	yes	no	no
Isotope analysis	yes	no	no	no
Routine operation	easy	easy	easy	easy
Method development	skill required	skill required	easy	skill required
Unattended operation	yes	yes	no	yes
Combustible gases	no	no	yes	no
Operating cost	high	high	low	medium
Capital cost	very high	high	low	medium/high

Tabel 2: Vereenvoudigde vergelijking van ICP-MS, ICP-OES, ET-AAS (Varian)

ICP-MS en ICP-OES zijn krachtige en aantrekkelijke technieken, maar fundamentele processen tijdens de introductie van het monster en het transport naar het ICP en in het ICP kunnen resulteren in spectrale en niet-spectrale interferenties. In dit rapport zullen de matrixeffecten in ICP-OES (ook ICP-OES genoemd: inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, atomaire emissiespectroscopie met inductief gekoppeld plasma) en in ICP-MS verder onderzocht worden. Omdat de introductie van het monster en de plasmageneratie gelijkaardig verlopen bij ICP-OES en ICP-MS, zijn op beide technieken dezelfde matrixeffecten extern van de massaspectrometer (inclusief de interface ervan) van toepassing.

2.1. MATRIXEFFECTEN BIJ OPTISCHE EMISSIE SPECTROMETRIE MET INDUCTIEF GEKOPPELD PLASMA (ICP-OES)

Optische emissiespectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP-OES) is een gevestigde techniek voor de bepaling van een groot aantal elementen. De belangrijkste voordelen van ICP-OES zijn minimale chemische interferenties door gebruik van argon als excitatiebron, een hoge analytische doorvoer, een hoog lineair werkbereik, rijke emissiespectra, een laag monsterverbruik, en goede precisie en accuraatheid. Spectrale en niet-spectrale interferenties zijn echter waarschijnlijk en dit zijn de voornaamste tekortkomingen van deze techniek. Niet-spectrale interferenties worden doorgaans veroorzaakt door gemakkelijk ioniseerbare elementen zoals Na, K en Ca, organische verbindingen en anorganische zuren. Spectrale interferenties kunnen voorkomen worden door een goede selectie van de analietlijn. Niet-spectrale interferenties kunnen verminderd of voorkomen worden door dilutie van het monster, matrixscheiding, matrix matching, kalibratie met standaardadditie of interne standaardisatie.

Het is bekend dat niet alleen de compensatie van niet-spectrale interferentie in ICP-OES maar ook de keuze van de corrigerende techniek een kwestie van relevante expertise is. Deze keuze is essentieel voor een robuuste analyse. Algemeen gebruikte compensatietechnieken voor niet-spectrale interferenties zijn hoofdzakelijk:

- i. dilutie
- ii. matrix matching
- iii. standaardadditie
- iv. interne standaardisatie

Dilutie van het monster is een gebruikelijke methode om matrixeffecten te overkomen, maar meer dilutie verhoogt de detectielimiet (limit of detection, LOD) en stoort de kwantificering van sporenelementen. Matrix matching wordt als een meer betrouwbare keuze beschouwd, maar in veel gevallen is de matrix moeilijk te karakteriseren en deze kan verschillen van monster tot monster. Standaardadditie heeft dan weer het uitgesproken nadeel dat het tijdrovend is. Zo blijft interne standaardisatie de voorkeur genieten. Deze correctietechniek wordt algemeen toegepast bij ICP-OES om de kwaliteit van de analytische resultaten te garanderen door hetzij de precisie te verhogen of matrixeffecten te compenseren.

Met behulp van de verhouding tussen het analietsignaal en het signaal van de interne standaard (internal standard, IS) worden veranderingen van de plasmatemperatuur en energie verrekend, evenals de viscositeit en oppervlaktespanning van de monsteroplossing, die van invloed zijn op de verstuiwing en het aerosoltransport naar het ICP. Het is belangrijk op te merken dat het geselecteerde element dat als interne standaard wordt gebruikt, ongedetecteerd moet zijn in het monster en vrij moet zijn van spectrale interferenties of zelf geen spectrale interferenties veroorzaakt (bv. Sc op Sn, Rh op Ag).

Voor efficiënte correctie moeten de analiet en de interne standaard aan enkele voorwaarden voldoen. In deze zin heeft de selectie van de interne standaard aandacht gekregen in atomaire emissiespectrometrie. Multivariaatanalyse is gebruikt voor selectie van de juiste IS-elementen, volgend op specifieke karakteristieken van emissielijnen en matrixcomponenten. Er is voorgesteld dat één enkel element kan worden gebruikt als compensatie voor veranderingen in de verstuiving (generatie en transport van de aerosol). Spectraallijnen met gelijksoortige excitatie en ionisatie-energieën genieten de voorkeur voor het compenseren van verschuivingen in het plasma-evenwicht (vaporisatie-, atomisatie-, excitatie- en ionisatieprocessen).

Terwijl verschillende onderzoekers hebben vastgesteld dat interne standaardisatie alleen doelmatig is onder robuuste plasmaomstandigheden, menen andere dat de volledige effectiviteit ervan afhankelijk is van specifieke eigenschappen van spectraallijnen en het plasmabeeld. Gezien de moeilijkheden bij het maken van kwantitatieve modellen die matrixeffecten in ICP kunnen verklaren, moet gesteld worden dat de strategieën voor selectie van IS-elementen nog altijd empirisch van aard zijn. De correcte selectie van een interne standaard moet dus voor elk type matrix en elke analiet beoordeeld worden.

Tussen de verschillende elementen van de matrix in vloeistofmonsters worden elementen met een laag ionisatiepotentiaal (IP) aangetroffen. Deze worden ook wel gemakkelijk ioniseerbare elementen (easily ionized elements, EIE) genoemd. De EIE's zijn traditioneel de meest bestudeerde elementen op het gebied van matrixeffecten door elementen in ICP-OES. Hiervoor bestaan verscheidene redenen, onder meer: (i) historische traditie, omdat de effecten van deze elementen uitgebreid onderzocht zijn in vlam AAS; (ii) het effect van EIE's in inductief gekoppelde plasma's is minder uitgesproken dan in vlam-AAS en andere typen plasma zoals de dc-plasma's en door microgolven geïnduceerde plasma's; (iii) de waargenomen effecten van EIE's zijn meer uitgesproken dan die van niet-EIE's; en (iv) er bestaan veel (milieu-)monsters met een hoge concentratie van deze elementen. Niet alleen elementen met een lage IP veroorzaken echter matrixeffecten. Van elementen met een hogere IP is ook aangetoond dat ze gelijksoortige effecten kunnen veroorzaken op het analytische signaal. De niet-EIE's zorgen ook voor aanzienlijke veranderingen in het analytische signaal, maar deze elementen moeten in relatief hogere concentraties aanwezig zijn voordat de effecten significant worden.

Gemakkelijk en niet-gemakkelijk ioniseerbare elementen veroorzaken veranderingen in bijna alle stappen die het monster aflegt, vanaf de introductie ervan in het systeem tot en met de emissie van licht. Afbeelding 1 is een weergave van de processen die beïnvloed worden door een gelijktijdig element dat in overvloed aanwezig is, evenals enkele diagnoseparameters waarmee de mate van de interferentie kan worden gekarakteriseerd.

Ten eerste kan de aanwezigheid van hoge concentraties van een bepaald element leiden tot een verandering in de karakteristieken van de aerosol die door de verstuiver wordt gegenereerd (d.w.z. de primaire aerosol). Er kunnen verschillende parameters worden gebruikt om dit effect te controleren, bijvoorbeeld de gemiddelde en representatieve diameter van de aerosol.

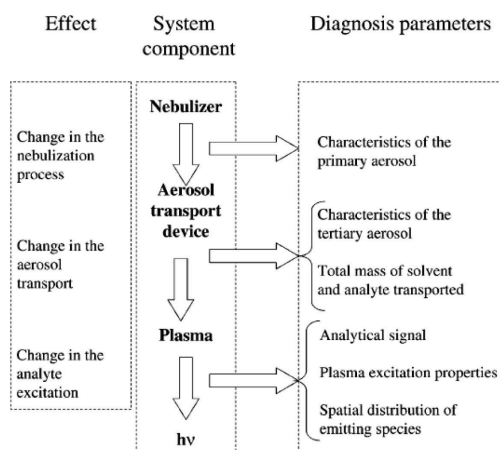


Figure 3: Overzicht van de matrixeffecten die worden veroorzaakt door gelijktijdige elementen in elke stap van het monsterintroductiesysteem en diagnoseparameters.

Ten tweede kan het transport van de aerosol naar het plasma anders verlopen dan van gewoon water wanneer een bepaald element overvloedig aanwezig is in het monster. Drie indicatoren van de orde van grootte van de interferenties van het aerosoltransport zijn: (i) de karakteristieken van de aerosols die het plasma binnengaan, d.w.z. tertiaire aerosols, waarvan de bestudeerde parameters de representatieve of statische druppeldiameter zijn evenals het totale vloeistofvolume van de aerosol (of de concentratie) die het transportapparaat van de aerosol verlaat; (ii) de totale massa van het solvent (vloeistof en damp) die aan het plasma wordt afgegeven; en (iii) de totale massa van de analiet die naar het plasma wordt getransporteerd.

Ten slotte zorgen EIE's en niet-EIE's voor een verandering van het analytische signaal door verandering van: (i) de staat waarin de analiet in het plasma wordt geïntroduceerd; (ii) de thermische karakteristieken van het plasma; en (iii) de efficiëntie van de excitatie van de analiet en de ruimtelijke distributie van de emitterende soort. Diagnostische onderzoeken op basis van deze oorzaken kunnen worden uitgevoerd door verschillende parameters te meten, bijvoorbeeld de emissie-intensiteit bij ICP-OES, de excitatietemperatuur van het plasma, de ionendichtheid of de gastemperatuur, en andere.

Toepassing van interne standaardisatie om de precisie te verhogen is in het bijzonder effectief wanneer het monsterintroductiesysteem een signaal met veel ruis afgeeft, bijvoorbeeld voor hoge zoutconcentraties of introductie van vastestofoplossingen (slurry). De situatie is complexer voor de accuraatheid en de stabiliteit op lange termijn. Onder robuuste omstandigheden kan een enkele interne standaard worden gebruikt om te compenseren voor de veranderingen in de aerosolproductie en het transport. Voor veranderingen van de energieoverdracht moeten daarentegen verscheidene interne standaarden gebruikt worden. Onder niet-robuste omstandigheden wordt het gebruik van interne standaardisatie ten slotte te complex.

Het is bekend dat de doelmatigheid van interne standaardisatie sterk afhankelijk is van de werkomstandigheden. De eerste vereiste voor optimale interne standaardisatie is robuustheid van het plasma. Dat kan worden verkregen door toepassing van hoog RF vermogen en lage stroomsnelheid van het draaggas. De verhouding Mg(II)-280,270 nm/Mg(II)-285,213 nm wordt vaak gebruikt als een diagnostisch hulpmiddel voor de robuustheid van plasma. Gezien ion lijnen gevoeliger zijn voor veranderingen in excitatie en atomisatie condities dan atomaire lijnen, kan de

intensiteitsverhouding van deze lijnen een bruikbaar criterium zijn om de plasma robuustheid en analytische prestaties te evalueren.

Waarschijnlijk 85% van de significante interferenties treden op bij verstuiving door veranderingen in oppervlaktespanning, dichtheid en viscositeit. Dit zijn multiplicatieve interferenties. Als vuistregel geldt dat wanneer het totaal vaste stof (total dissolved solids, TDS) hoger wordt dan 1000 ppm, veranderingen in oppervlaktespanning, dichtheid en viscositeit van invloed beginnen te worden op de distributie van de druppelgrootte, en dus op de helling van de analytische kalibratiekromme. Vanwege hun intermediaire energie worden de spectraallijnen van Y en Sc erkend als universele IS.

2.2. MATRIXEFFECTEN BIJ MASSASPECTROMETRIE MET INDUCTIEF GEKOPPELD PLASMA (ICP-MS)

In dit gedeelte worden de processen besproken die een bron van matrixeffecten kunnen zijn bij massaspectrometrie met inductief gekoppeld plasma (ICP-MS). Omdat de monsterintroductie en de plasmageneratie bij ICP-MS en ICP-OES gelijkaardig verlopen, gelden dezelfde matrixeffecten die hierboven besproken werden voor ICP-OES ook voor ICP-MS. In het kort komt het erop neer dat veranderingen in de aerosolkenmerken van invloed zijn op de distributie van de druppelgrootte van de aerosol, de efficiëntie van het aerosoltransport en de solventlading in het ICP, waardoor op hun beurt fundamentele eigenschappen van het ICP kunnen worden beïnvloed zoals de temperatuur. De omvang van deze veranderingen is afhankelijk van matrixeigenschappen van het monster, het ontwerp van het monsterintroductiesysteem en de gebruiksomstandigheden.

2.2.1. IONENTRANSPORT VAN HET ICP DOOR DE SAMPLING INTERFACE

Ionen van de ICP moeten doorheen een met drukverschil gepompte interface fysiek in de massaspectrometer geëxtraheerd worden. In dat proces kan er afzetting van vaste stof plaatsvinden op de sampler cone en de skimmer. Omdat de sampling cones (sampler en skimmer) met water worden gekoeld als bescherming tegen de hoge temperatuur van het plasma, kunnen de cones geleidelijk verstopt raken door zoutcondensatie op de punten ervan. Dat resulteert in een neerwaartse drift van het analietsignaal tot het signaal volledig onderdrukt wordt. De geometrie van de skimmer is eveneens van invloed op de omvang van matrixeffecten in ICP-MS. Zelfs het materiaal van de cone kan van invloed zijn. De diameter en de geometrie van de cones beïnvloeden in elk geval matrixeffecten door verandering van de totale ionflux die naar de ionenoptiek geëxtraheerd wordt, wat uiteindelijk bepalend is voor de mate van space charge (zie hieronder).

2.2.2. IONENTRANSPORT DOOR DE IONENOPTIEK NAAR DE DETECTOR VAN DE MASSASPECTROMETER

ICP-MS werkt uiteindelijk door detectie van ionen met een positieve lading. Hun isolatie van het plasma door de ionenoptiek resulteert in een positieve ionenstraal waarin aanzienlijke afstoting tussen gelijke ladingen (zogenaamde space charge-effecten, ruimteladingeffecten) kunnen optreden. Daardoor wordt de ionenstraal verbreed en neemt het aantal analietionen af dat de massa-analysator binnengaat. Dat leidt tot een algemeen verlies van ionentransmissie door de massaspectrometer. Dit gevoeligheidsverlies door space charge-effecten staat in omgekeerd verband met de kinetische energie van de ionen, met een positieve bias naar zware ionen. Daarom reageert ICP-MS over het algemeen beter op zware ionen dan op lichte ionen. Deze massabias wordt verklaard doordat alle ionen die door de opening van de sampler en de skimmer passeren, aan dezelfde versnelling worden blootgesteld door de supersonische expansie in het eerste vacuümstadium. Lichte ionen hebben dus een lagere kinetische energie dan zware ionen. Lichte

ionen raken daarom gemakkelijker buiten de focus dan zware ionen en gaan eerder uit de ionenstraal verloren dan zware ionen.

2.3. REDUCTIE EN ELIMINATIE VAN MATRIXEFFECTEN

Omdat niet-spectrale interferenties in het algemeen schadelijk zijn voor de analytische resultaten van ICP-MS-analyse, zijn er verschillende technieken verkend en ontwikkeld om die effecten te verminderen. Deze technieken zijn onder meer voorbehandeling van het monster, alternatieve monsterintroductiesystemen, modificatie van de plasmafysica en -chemie, wijzigingen aan de sampling interface en de ionenoptiek, en het gebruik van verschillende kalibratiestrategieën met een correctie voor matrixeffecten. Geen enkele van deze technieken is echter feilloos. Bijvoorbeeld van analyse met isotopendilutie (isotope dilution, ID) is algemeen bekend dat het effectief is om instrumentendrift en matrixeffecten te corrigeren. Maar dit is beperkt tot elementen met ten minste twee isotopen die vrij zijn van spectrale interferenties, en het is tijdrovend en relatief duur. Aan de andere kant zijn relatief goedkope methoden zoals dilutie van het monster gevoelig voor contaminatie en leiden ze vaak tot lagere detectielimieten. Daarom wordt vaak een combinatie van technieken gebruikt om matrixeffecten effectief te elimineren of te corrigeren. Een daadwerkelijke verbetering van matrixeffecten is afhankelijk van de absolute concentraties van analieten en matrixelementen, hun chemie en hun fysieke eigenschappen.

2.3.1. VOORBEHANDELING VAN HET MONSTER

Matrixeffecten zijn afhankelijk van de absolute concentratie van de matrix en van de fysische en chemische eigenschappen van de matrixelementen en de analieten. Daarom kunnen technieken voor voorbehandeling van een monster waarbij de absolute concentratie van de matrix wordt verlaagd en/of een problematische matrix wordt verwijderd, zorgen voor een reductie, en mogelijk eliminatie, van matrixeffecten. Een veelgebruikte methode wanneer de detectielimiet geen problemen oplevert, is dilutie van het monster. Deze eenvoudige en kosteneffectieve techniek kan online en offline worden uitgevoerd. Hij zorgt niet alleen voor een vermindering van matrixeffecten maar ook van de instrumentendrift die kan optreden door geleidelijke verstopping van de verstuiverpunten en de sampling cones wanneer oplossingen met een hoog opgelost zout gehalte (total dissolved solids, TDS) worden geanalyseerd. Bijvoorbeeld zeewater met een hoog TDS-gehalte kan afzetting veroorzaken op de verstuiverpunten, de sampling cones en de ionenlenzen. Daardoor gaat het analietsignaal een neerwaartse drift vertonen als dit continu wordt geïntroduceerd. Een argon bevochtigaar kan de zoutafzetting in het monsterintroductie systeem verminderen.

Wanneer dilutie niet haalbaar is of als de residuele matrix nog altijd problemen oplevert (bijvoorbeeld voor meting van isotopenverhoudingen met hoge precisie), wordt meestal een chemische scheiding van de matrix van de analieten gebruikt. Het voornaamste minpunt van deze methode is echter dat de voorbehandelingsstap tijdrovend is, de mogelijkheden voor multi-elementen verloren gaan en dit contaminatie gevoelig is.

2.3.2. MONSTERINTRODUCTIESYSTEMEN

Stroominjectie (flow injection, FI), de injectie van discrete monstervolumes in een onsegmenteerde dragerstroom, kan zonder verstoppingsproblemen worden gebruikt voor de directe analyse van zeewater en andere oplossingen met een hoog TDS-gehalte. Bovendien is het FI-verdeelstuk een volledig gesloten systeem, zodat contaminatie minimaal blijft en automatisering praktisch is om de

analysetijd te verminderen en de monsterdoorvoer te verhogen. Aan de andere kant kan de gevoeligheid eronder lijden als tegelijkertijd aanzienlijke dilutie plaatsvindt. Bovendien is een snel gegevensverwerkingssysteem vereist om het resulterende transiënte signaal vast te leggen, zodat over de piek 10 tot 20 aflezingen kunnen worden gemaakt. Ook is software nodig voor verwerking van het transiënte signaal. FAST FIAS (Perkin Elmer) is een voorbeeld van een geautomatiseerd micro-injectiesysteem voor analyse van monsters met een hoog TDS-gehalte.

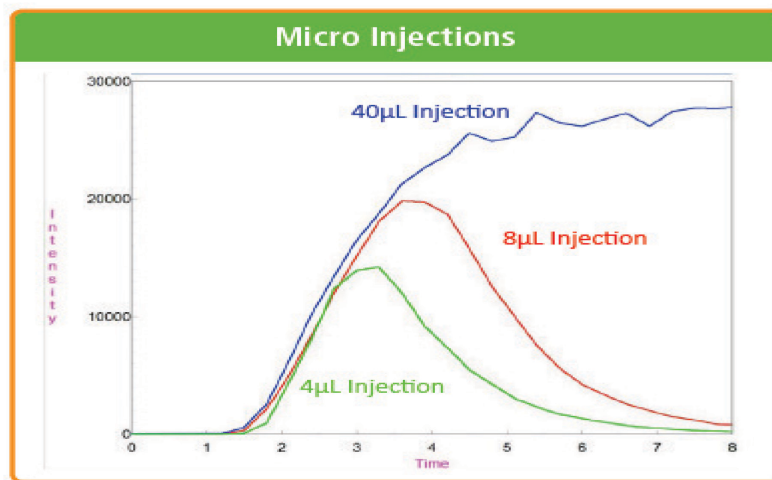


Figure 4: Micro-injectieprofielen voor injecties van 4, 8 en 40 µL. Kleine (4 µL) snelle monsterinjecties met een korte residentietijd (3 sec.) in het plasma worden als transiënte signalen gemeten door het piekgebied te integreren.

De zoutophoping op de cones wordt beperkt omdat er alleen discrete injecties worden gemaakt in een drager die continu als spoelmiddel fungeert. De geobserveerde matrixonderdrukking is minimaal, zelfs bij analyse van monsters met hoge TDS. Afhankelijk van het TDS gehalte wordt de injectietijd aangepast.

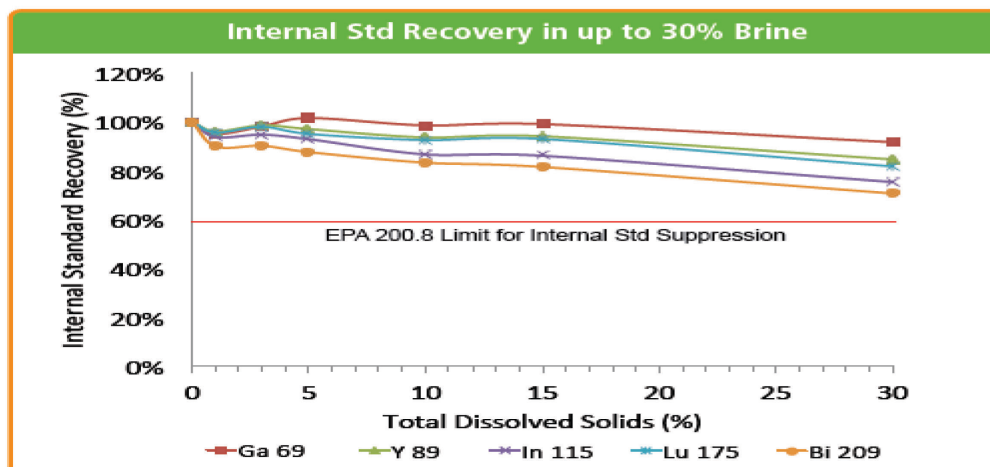


Figure 5: Herstel van interne standaard voor 125 ms-injecties van oplossingen met een TDS-bereik van 0 tot 30%. Er wordt minimale matrixonderdrukking waargenomen, zelfs bij 30% pekkel, en alle oplossingen halen de limiet van EPA 200.8 voor herstel van de interne standaard.

De recovery voor een 50ppb spike in 25 % NaCl oplossing, waarbij kalibratie werd uitgevoerd met waterige standaarden (2 % HNO_3), is hieronder weergegeven.

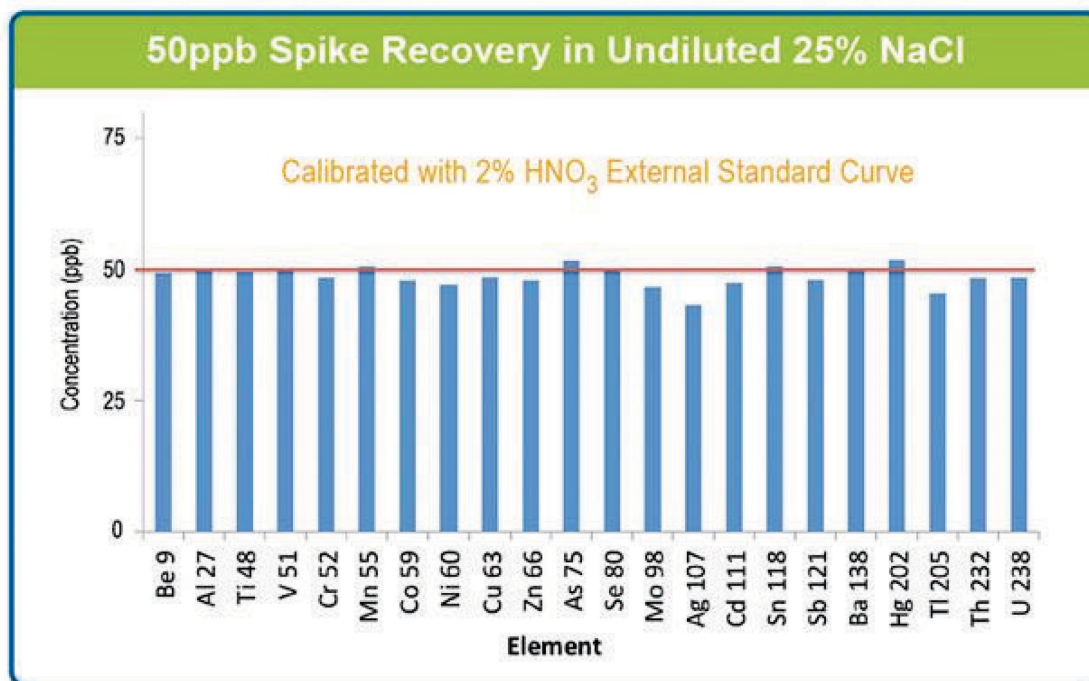
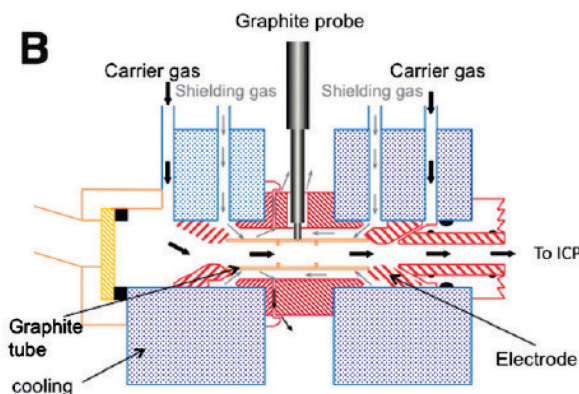


Figure 6: recovery voor een 50ppb spike in 25 % NaCl oplossing, waarbij kalibratie werd uitgevoerd met waterige standaarden (2 % HNO_3)

Het is het waard op te merken dat sommige alternatieve technieken voor introductie van het monster inherent een scheiding toelaten van de analieten van de matrix. Bijvoorbeeld een elektrothermische verdamer (electrothermal vaporiser, ETV) is een thermochemische reactor waarvan het temperatuurprogramma kan worden geoptimaliseerd om analieten afzonderlijk van de matrix af te geven. De matrix wordt gewoonlijk verast en geëvacueerd voordat de analieten worden geïmporiseerd.



Afbeelding 7: Typisch stroomschema (end-on-stroomsysteem) voor koppeling van een ETV-toestel aan een ICP-instrument.

Een analiet-matrixscheiding kan ook worden uitgevoerd door de selectieve chemische transformatie van de analiet in een volatiele damp met behulp van een borohydride reagens of door UV fotochemisch geïnduceerde volatiliteit. Dit wordt meestal gedaan voor de determinatie van de hydridevormende elementen (en Hg).

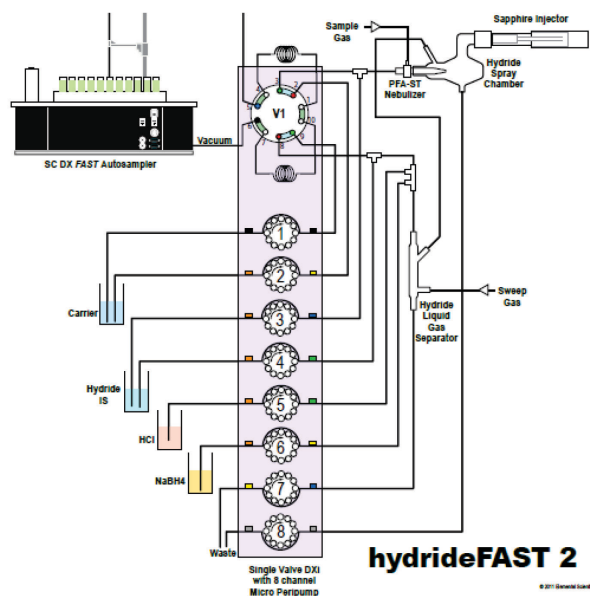


Figure 8: Diagram van een hydrideFAST 2-systeem met twee monsterlussen voor snelle hydridegeneratie en gelijktijdige verstuiwing van vloeibare monsters.

De inbreng van een desolvatatiesysteem tussen de verstuiverkamer en de toorts kan ook voor een vermindering van matrixeffecten zorgen. Bovendien kan een desolvatatiesysteem worden gebruikt om organische solvents te verwijderen, met als resultaat eliminatie van de signaalversterking of koeffecten van het plasma die geassocieerd kunnen worden met deze matrices. Een voorbeeld van een hoogefficiënt monsterinleidingsysteem dat is voorzien van een hoogzuiver PFA Teflon stroompad is Apex (Elemental Scientific). De gevoeligheid kan verbeterd worden door stikstof toe te voegen, en een hulpmiddel voor desolvatatie van teflonmembraan kan gebruikt worden om de signaalstabiliteit van de matrices met hoog geïssolveerde vaste stoffen te verbeteren.

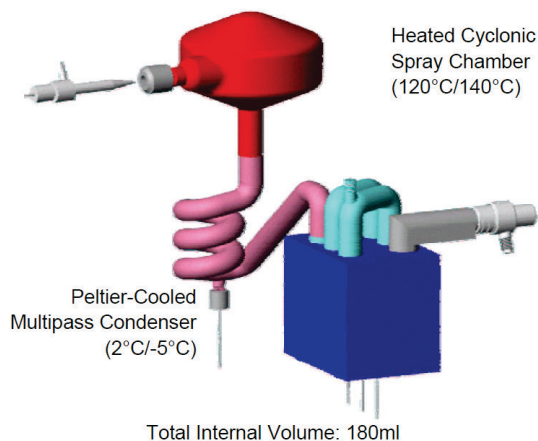


Figure 9: Schematisch overzicht van het hoogefficiënte Apex monsterintroductiesysteem (Elemental Scientific).

Aerosoldilutie wordt ook gebruikt om het bereik te vergroten van de typen monsters die kunnen worden gemeten, en om de signaalveranderingen en fouten in verband met matrixonderdrukking te verminderen. In dit geval wordt een extra argongasstroom toegevoegd tussen de verstuiverkamer en de toorts. De gasstroom van de verstuiver wordt verlaagd om de efficiëntie van de verstuiver te verminderen, en de gasstroom met argondilutie wordt verhoogd zodat de totale draaggasstroom in de toorts constant blijft.



Figure 10: Gaspoort voor aerosoldilutie op verstuiverkamer (UHMI-dilutiesysteem, Agilent)

De geaspireerde monsteroplossing kan maximaal 25% TDS bevatten, maar omdat de kwantiteit van de aerosolproductie sterk is afgenomen, wordt het plasma niet overladen door de extra monstermatrix. Een verminderd aerosoltransport van het monster betekent ook dat minder solvent en waterdamp naar het plasma worden gedragen. Omdat er minder water moet worden gedissocieerd, is het plasma heter en dus robuuster. Daardoor kan het plasma de monstermatrix gemakkelijker decomposeren en blijft er meer energie over voor analietionisatie, waardoor de intensiteit van het analietsignaal minder wordt beïnvloed door veranderingen in de matrix. Dankzij deze hogere robuustheid is het mogelijk om met ICP-MS-systemen zeer hoge en variabele matrixmonsters routinematig en accuraat te verwerken.

Het praktische voordeel van de verminderde signaalonderdrukking door aerosoldilutie is dat de correctie van de interne standaard er veel accurater door wordt. Variabele monstermatrices kunnen dus accuraat gemeten worden tegen een eenvoudige waterige kalibratie. Met Ultra High Matrix Introduction (UHMI, Agilent) zijn bijkomende dilutiefactoren van 50x en 100x haalbaar. Door de hogere dilutie met UHMI wordt het mogelijk om met ICP-MS monsters te meten die vroeger niet direct konden worden gemeten met ICP-MS (bijvoorbeeld ongediluteerd zeewater, pekeloplossingen - ongeveer 25% NaCl). Dit wordt getoond in Figure 11.

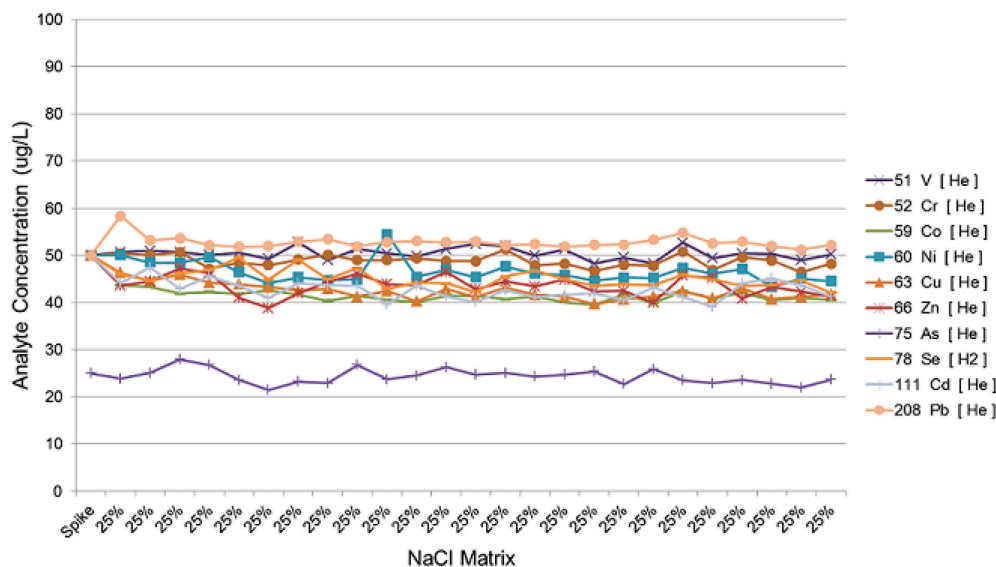


Figure 11: Langetermijnstabiliteit in matrix met 25% NaCl met gebruik van UHMI.

In deze gegevensset werden monsters met een matrix van 25% NaCl herhaaldelijk gemeten, afwisselend tussen monsters met en zonder een multi-elementspike. Getoond wordt het analietherstel in de gespikeerde monsters, gekalibreerd tegen eenvoudige waterige standaarden (geen NaCl-matrix). Het eerste punt geeft de werkelijke concentratie van de spike aan (50 ug/l (ppb) voor de meeste elementen, 25 ug/l voor As). Niet alleen zijn de resultaten accuraat (dicht bij de werkelijke spikeconcentratie), de gegevens zijn ook consistent over de gehele sequentie van de monsters met een analysetijd van ongeveer 4 uur (in totaal 50 NaCl-matrixmonsters). Voorts zijn de detectielimieten van de ICP-MS bij een dilutiefactor van 100x typisch nog steeds ongeveer een factor 10 lager dan de niveaus die met ICP-OES worden bereikt.

2.3.3. KALIBRATIESTRATEGIEËN

Hoewel kalibratiestrategieën matrixeffecten niet elimineren, kunnen ze die effectief compenseren als het analietsignaal niet volledig onderdrukt is. Ze worden dus algemeen toegepast om matrixeffecten te corrigeren in kwantitatieve analyse met ICP-MS.

→ Interne standaardisatie

De meest gebruikte kalibratiestrategie voor routinematige analyse is interne standaardisatie. Bij deze techniek wordt een gelijke hoeveelheid van een interne standaard (die niet in het oorspronkelijk monster aanwezig is) aan alle standaarden, monsters en blanco's toegevoegd. Met behulp van de verhouding tussen de intensiteit van het analietsignaal en de interne standaard kan dan een kalibratielijne worden opgesteld. Idealiter heeft de interne standaard dezelfde massa, hetzelfde eerste ionisatiepotentiaal (ten minste voor analieten met hoog eerste ionisatiepotentiaal) en hetzelfde chemische gedrag als de analiet. Wanneer space charge-effecten domineren, kan het voldoende zijn een interne standaard te gebruiken met dezelfde massa als de analiet. In een onderzoek naar 51 elementen en elke mogelijke combinatie van analiet/interne standaard tussen hen, werd aangetoond dat overeenkomende massa het belangrijkste was van alle onderzochte chemische en fysische eigenschappen (massa, eerste ionisatiepotentiaal, tweede ionisatiepotentiaal, enthalpie, vrije energie, entropie, elektronegativiteit, ionenmobiliteit, en lading

in oplossing). Er waren echter enkele uitzonderingen. Als organische verbindingen aanwezig waren, leek de correctie door interne standaardisatie ook af te hangen van de nabijheid van het tweede ionisatiepotentiaal tussen de analiet en de interne standaard. In elk geval geldt dat als de interne standaard zodanig wordt geselecteerd dat hij zich gedraagt zoals de analiet, hij dezelfde onderdrukking of versterking ondergaat als de analiet. In dat geval zal de verhouding tussen het signaal van de analiet en de interne standaard onafhankelijk zijn van matrixeffecten. Bovendien kan een juist geselecteerde interne standaard ook de instrumentendrift corrigeren die optreedt door geleidelijke verstopping van de cones en ruis effecten.

Omdat ICP-MS echter een multi-elementtechniek is, is het praktisch onmogelijk om een interne standaard te kiezen die matrixeffecten corrigeert bij alle elementen over een breed massabereik tijdens multi-elementanalyse. Daarom wordt gewoonlijk meer dan één interne standaard gebruikt om matrixeffecten te compenseren. In EPA 6020 A wordt aanbevolen om een interne standaard te gebruiken die niet meer dan 50 amu verwijderd is van het analiet. In sommige gevallen kan een combinatie van interne standaarden per analiet zelfs nog effectiever zijn. Bijvoorbeeld interne standaardisatie met zowel ^{191}Ir als ^{197}Au leverde een betere compensatie op van het Pt-sigitaal voor drift en veranderingen in de zuurconcentratie, RF-vermogen en opnamesnelheid van het monster dan gebruik van een van beide afzonderlijk.

→ **Matrix-matched externe kalibratie**

Een andere kalibratiestrategie om matrixeffecten te corrigeren, is externe kalibratie met matrix-matched standaarden als de matrix niet te complex is en in-house gesimuleerd kan worden. In feite is er met deze strategie geen scheiding nodig van de matrix en de analiet. Daardoor wordt de monsterdoorvoer verhoogd omdat een voorbehandelingsstap van het monster (waarbij ook verlies van analiet en contaminatie kunnen optreden) onnodig wordt gemaakt. Deze methode wordt in zijn toepassing echter beperkt door de complexiteit van de meeste milieumatrices, die aanzienlijk kunnen variëren. Bij toepassen van een zuur destructie, wordt aanbevolen om de externe kalibratie standaarden aan te maken in eenzelfde zuur samenstelling als gebruikt voor de destructie.

→ **Standaardadditie**

Als de matrix zo complex is dat externe kalibratie met matrix-matched standaarden en interne standaardisatie niet effectief zijn, vormt standaardadditie een robuuste strategie om matrixeffecten te compenseren. Bij deze methode wordt een bekende en steeds toenemende hoeveelheid analiet toegevoegd aan substen van het monster. Vervolgens wordt het analietsigitaal in een grafiek uitgezet als functie van de hoeveelheid toegevoegde analiet. Het snijpunt van de lijn met de x-as komt overeen met de hoeveelheid in het niet-gespikete monster. Hoewel deze kalibratiestrategie meestal offline wordt uitgevoerd, kan hij ook online met FI worden toegepast.

Hoewel standaardadditie geen correctie biedt voor instrumentendrift, heeft het als voordeel dat het multiplicatieve matrixeffecten corrigeert die kunnen ontstaan door veranderingen in de verstuierefficiëntie, omdat de spike en het monster in dezelfde mate aan hetzelfde effect worden blootgesteld. Als drift wordt waargenomen, kan die met bracketing worden beperkt. Daarbij wordt het gespikete monster voor en na de niet-gespikete monsters gemeten. Dit gaat wel ten koste van de analysetijd. Alternatief kunnen standaardadditie en interne standaardisatie beide simultaan worden gebruikt om matrixeffecten en drift te corrigeren.

→ **Isotopendilutie**

De meest robuuste strategie voor het corrigeren van drift en matrixeffecten is isotopendilutie. Daarbij wordt het monster gespiket met een verrijkte isotoop van elke analiet. Deze kalibratiestrategie vormt een ideale interne standaardisatie omdat de analiet als zijn eigen interne standaard fungeert. Deze zeer effectieve methode wordt echter beperkt door het feit dat een goede isotopische uitbalancing moet worden bereikt tussen de verrijkte isotoop en het monster, en dat er voor elke analiet ten minste twee isotopen nodig zijn die vrij zijn van spectrale interferentie.

2.4. CONCLUSIE

Het is duidelijk dat voor de bepaling van elementen in drink-, grond-, oppervlakte- en afvewater een combinatie van instellingen en/of technieken vereist zijn om de meest accurate resultaten te verkrijgen. Dit is niet verrassend omdat matrixeffecten afhankelijk zijn van de matrix, de analiet, het concentratieniveau van de analiet en de relatieve concentratie van de matrix. Bovendien zijn ze afhankelijk van de gebruiksomstandigheden van het ICP-OES/ICP-MS-systeem, inclusief het type monsterintroductiesysteem en de configuratie van het instrument. Vanwege deze complexiteit bestaat er geen enkelvoudige methode om matrixeffecten te elimineren. Tegenwoordig wordt het gebruik van interne standaarden algemeen toegepast om te corrigeren voor matrixeffecten en wordt een compromis gezocht tussen de verschillende instrumentele instellingen voor het optimaal uitvoeren van multielement bepalingen.

HOOFDSTUK 3. BEVRAGING LABORATORIA NAAR BEPALINGSMETHODE VOOR ELEMENTEN

Een enquête formulier (besproken op werkgroep vergadering LNE, d.d. 18/02/2014) werd naar de erkende laboratoria toegestuurd, waarbij werd gevraagd naar:

- Bepalingsgrenzen van elementen (waarvan verwacht wordt dat analytische methodes te weinig gevoelig zijn) op basis van validatie gegevens;
- Factor prijsverschil ICP-OES versus ICP-MS berekend op analysepakket heffingen (Ag, Cd, Zn, Cu, Ni, Pb, As, Cr excl. Hg);
- Grenzen van interne standaarden gebruikt voor het ondervangen van niet spectrale interferenties.

3.1. BEPALINGSGRENZEN

Enkel voor de elementen arseen, beryllium, cadmium, cerium, kobalt, seleen, thallium, uranium, vanadium en zilver werden de bepalingsgrenzen opgevraagd, gezien voor deze elementen –op basis van vorige studie 2013/SCT/R/045 – werd verwacht dat huidige WAC methodes (ICP-OES) te weinig gevoelig zijn.

De resultaten voor de bepalingsgrenzen ICP-OES zijn in onderstaande tabel samengevat. Waarbij de bepalingsgrenzen “VITO” zijn afgeleid op afvalwaters (2013/SCT/R/045) en de minimum, mediaan en maximum bepalingsgrenzen “LABO” een verwerking zijn van de gerapporteerde bepalingsgrenzen van de erkende laboratoria.

In het groen zijn de elementen aangeduid, waar de huidige WAC procedure ICP-OES, kan ingezet worden voor de bepaling van een concentratieniveau gelijk aan 1/5 van het indelingscriterium. In het rood zij de elementen aangeduid waarvoor dit niet haalbaar is.

				VITO	VITO	LABO	LABO	LABO
	(1)	(2)	(3)	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
				HNO ₃	HNO ₃ /HCl	MIN	MEDIAAN	MAX
				BG	BG	BG	BG	BG
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Aluminium	100							
Antimoon	20	100	20	8,95	12,7			
Arseen	15	5	1	6,18	11,7	1,6	8,7	10,0
Barium	10	70	14	2,27	1,47			
Beryllium		0,1	0,02	0,25	0,2	0,2	2,0	10,0
Boor	200	700	140					
Cadmium	2	0,8	0,16	0,39	0,79	0,2	1,0	4,0
Cerium	100					7,0	18,0	50,0
Chroom	10	50	10	3,82	2,65			
Fosfor	150	1000	200					
Ijzer	50							
Kobalt	10	0,6	0,12	0,96	1,12	1,5	4,0	10,0
Koper	25	50	10	2,53	1,41			
Kwik	0,25	0,3	0,06					

				VITO	VITO	LABO	LABO	LABO
	(1)	(2)	(3)	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
				HNO ₃	HNO ₃ /HCl	MIN	MEDIAAN	MAX
				BG	BG	BG	BG	BG
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
lood	25	50	10	5,12	4,91			
mangaan	20							
molybdeen	20	350	70	1,25	1,52			
nikkel	10	30	6	2,57	2,43			
seleen	5	3	0,6	10,9	12,9	5,0	12,8	43,1
tellurium		100	20	13	12,3			
thallium		0,2	0,04	5,34	6,36	1,5	12,0	20,0
tin	40	40	8	2,47	2,62			
titanium	20	100	20	0,87	1,86			
uranium		1	0,2			20,0	26,2	50,0
vanadium		5	1	2,24	1,52	1,2	5,0	30,0
zilver	10	0,4	0,08	3,7	2,23	2,5	5,0	10,0
zink	25	200	40	8,29	5,91			

1. Huidige rapportage-eis RG, cfr VLAREM II bijlage 4.2.5.2
2. Indelingscriterium, cfr. VLAREM II bijlage 2.3.1
3. Streefwaarde rapportage-eis = 1/5 van het indelingscriterium.

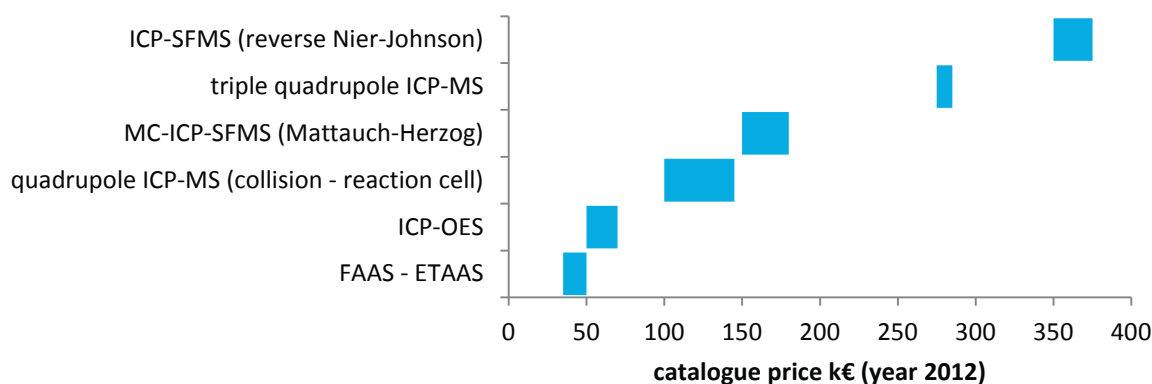
Eenzelfde verwerking werd gemaakt voor de bepaling van elementen met ICP-MS.

				VITO	VITO	LABO	LABO	LABO
	(1)	(2)	(3)	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
				HNO ₃	HNO ₃ /HCl	MIN	MEDIAAN	MAX
				BG	BG	BG	BG	BG
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
aluminium	100							
antimoon	20	100	20	0,11	0,16			
arseen	15	5	1	0,46	0,16	0,6	1	10,8
barium	10	70	14	7,99	5,98			
beryllium		0,1	0,02	0,07	0,02	0,5	0,6	1,6
boor	200	700	140					
cadmium	2	0,8	0,16	0,1	0,02	0,03	0,2	1,5
cerium	100					0,1	0,9	1,5
chroom	10	50	10	9,81	0,32			
fosfor	150	1000	200					
ijzer	50							
kobalt	10	0,6	0,12	0,09	0,11	0,1	0,4	2,6
koper	25	50	10	4,99	1,86			
kwik	0,25	0,3	0,06					
lood	25	50	10	1,86	0,24			
mangaan	20							
molybdeen	20	350	70	2,08	3,35			
nikkel	10	30	6	0,64	0,28			
seleen	5	3	0,6	4,53	2,6	1	3,8	5,2
tellurium		100	20	0,3	0,28			
thallium		0,2	0,04	0,11	0,01	0,24	1	1,2
tin	40	40	8	1,82	0,91			
titanium	20	100	20	0,68	0,75			
uranium		1	0,2	0,04	0,02	0,1	0,21	1,2
vanadium		5	1	2,49	0,1	0,4	2	4,2
zilver	10	0,4	0,08	0,09	0,1	0,05	0,595	9,2
zink	25	200	40	5,29	5,82			

De door de laboratoria gerapporteerde bepalingsgrenzen (2014) met ICP-OES bevestigen dat voor de elementen arseen, beryllium, cadmium, cerium, kobalt, seleen, thallium, uranium, vanadium en zilver de huidige WAC methode gebaseerd op ICP-OES te weinig gevoelig is voor de controle van het huidige milieubeleid (afval-, oppervlaktewater). Voor de elementen arseen en seleen werden door een aantal erkende laboratoria eveneens bepalingsgrenzen na hydride generatie gerapporteerd, in deze gevallen kan wel met een voldoende gevoeligheid worden geanalyseerd. De bepalingsgrenzen afgeleid op basis van ICP-MS analyses, bevestigen dat het meten van concentraties rond de norm waarden (indelingscriterium) haalbaar kunnen zijn.

3.2. FACTOR PRIJSVERSCHIL ICP-OES VERSUS ICP-MS

Er werd aan de laboratoria gevraagd een prijsverschilfactor op te geven voor de bepaling van elementen met ICP-OES versus ICP-MS en dit berekend op het analysepakket heffingen (Ag, Cd, Zn, Cu, Ni, Pb, As, Cr excl. Hg). Het verschil in kostprijs wordt o.a. bepaald door het instrument zelf (~ ICP-MS factor 2 à 3 duurder dan ICP-OES), de technische competenties/opleiding voor het bedienen van het toestel en de verbruiksartikelen. Onderstaande figuur geeft het verschil in catalogusprijs (k€, jaar 2012) voor typische instrumenten gebruikt voor de bepaling van elementen.



Op basis van de enquête werden volgende factoren gerapporteerd : 1 – 1,2 – 1,75 – 1,85 (- 3,4 overschatting door het niet in routine gebruik). Op basis van deze beperkte data kan een factor 1,5 in prijsverschil worden vooropgesteld.

3.3. GRENZEN VAN INTERNE STANDAARDEN

De grenzen van terugvinding van interne standaarden voor het ondervangen van niet spectrale interferenties werden opgevraagd aan de erkende laboratoria. In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de interne standaarden en recovery criteria gebruikt door de verschillende erkende laboratoria.

	Interne standaarden afvalwater	Afvalwater Range recovery %	Interne standaarden oppervlaktewater	Oppervlaktewater Range recovery %
ICP-OES				
Lab 1	Ge, In, Rh		Rh	85-115
Lab 2	Rh	85-115	Rh, Y	70-110
Lab 3	Rh, Y	70-110	Rh, Y	
Lab 4	Rh, Y		Sc, In	75-125

	Interne standaarden afvalwater	Afvalwater Range recovery %	Interne standaarden oppervlaktewater	Oppervlaktewater Range recovery %
Lab 5	Sc	90-110	Y	60-115
Lab 6	Sc, In	75-125		
Lab 7	Y	80-110		
Lab 8	Y	60-115		
ICP-MS				
Lab 1	In, Sc, Tb	70-110	In, Sc, Tb	70-110
Lab 2	Rh, In, Th	80-120	Rh, In, Th	80-120
Lab 3	Ge, In		Li, Sc, Ge, Rh, Ir	
Lab 4	Rh, Sc, Lu	70-130	Rh, Sc, Lu	70-130
Lab 5	Sc, Ga, Rh, Ir (In)	75-125	Ga, Sc, In, Re	50-165
Lab 6	Rh	80-120	Sc, Ga, Rh, Ir (In)	75-125
Lab 7	Rh, Re	60-115	In, Re, Ge, Rh	60-115
Lab 8	Rh	70-130	Rh	70-130

In de huidige WAC methodes wordt enkel het gebruik van interne standaarden beschreven, maar worden geen grenzen voor de terugvinding vooropgesteld.

- ISO 11885:2007 Water quality — Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (WAC/III/B/010)
- ISO 17294-1: 2004 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 1: General guidelines
- ISO 17294-2: 2003 Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of 62 elements (WAC/III/B/011)

In EPA standaarden wordt het volgende vermeld i.v.m. het gebruik van interne standaarden.

- EPA METHOD 200.8 DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN WATERS AND WASTES BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - MASS SPECTROMETRY (1994)

The absolute response of any one internal standard must not deviate more than 60-125% of the original response in the calibration blank. If deviations greater than these are observed, flush the instrument with the rinse blank and monitor the responses in the calibration blank. If the responses of the internal standards are now within the limit, take a fresh aliquot of the sample, dilute by a further factor of two, add the internal standards and reanalyse.

- EPA METHOD 6020A INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY (2007)
- The intensities of all internal standards must be monitored for every analysis. If the intensity of any internal standard in a sample falls below 70% of the intensity of that internal standard in the initial calibration standard, a significant matrix effect must be suspected.

- EPA METHOD 6020B INDUCTIVELY COUPLED PLASMA—MASS SPECTROMETRY (2012)
- Dissolved solid levels below 0.2% (2,000 mg/L) have been currently recommended (Ref. 10) to minimize solid deposition, although currently-available ICP-MS systems may be able to tolerate much higher levels. An internal standard can be used to correct for physical interferences, if it is carefully matched to the analyte so that the two elements are similarly affected by matrix changes (Ref.11). When intolerable physical interferences are present in a sample, a significant suppression of the internal standard signals (to less than 30% of the signals in the calibrations standard) will be observed. Dilution of the sample five-fold (i.e., dilute one part sample with four parts diluent [1:5 = 1+4]) will usually eliminate the problem.

Voor het ondervangen van interferenties worden zowel in ISO 17294 en US EPA 6020A gevraagd om een interferentie controle oplossing (interference check solution) te analyseren

The interference check solution (ICS) is prepared to contain known concentrations of interfering elements that will demonstrate the magnitude of interferences and provide an adequate test of any corrections. Chloride in the ICS provides a means to evaluate software corrections for chloride-related interferences such as $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ on $^{51}\text{V}^+$ and $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ on $^{75}\text{As}^+$. Iron is used to demonstrate adequate resolution of the spectrometer for the determination of manganese. Molybdenum serves to indicate oxide effects on cadmium isotopes. The other components are present to evaluate the ability of the measurement system to correct for various molecular-ion isobaric interferences.

Table 1 — Example of the composition of a set of interference check solutions to check for some common interferences

Solution	Interferent ^a	Concentration	Interference with	Analyte correction isotope ^b
ICS1	Mg	50 mg/l	^{57}Fe	(^{54}Fe)
			$^{64}\text{Zn}, ^{66}\text{Zn}$	^{68}Zn
			^{65}Cu	^{63}Cu
ICS2	Ca	200 mg/l	^{57}Fe	(^{54}Fe)
			$^{58}\text{Ni}, ^{60}\text{Ni}, ^{61}\text{Ni}$	—
			^{64}Zn	^{66}Zn
			^{65}Cu	^{63}Cu
			^{82}Se	(^{77}Se)
	Mo	50 µg/l	$^{111}\text{to }^{114}\text{Cd}$	—
ICS3	S	200 mg/l	$^{48}\text{to }^{50}\text{Tl}$	^{47}Tl
			$^{64}\text{Zn}, ^{66}\text{Zn}$	^{68}Zn
			^{65}Cu	^{63}Cu
			^{82}Se	(^{77}Se)
ICS4	Cl (as NaCl)	500 mg/l	^{51}V	—
			$^{52}\text{Cr}, ^{53}\text{Cr}$	—
			^{75}As	—
			^{77}Se	(^{82}Se)
	Si	20 mg/l	^{31}P	—
			^{45}Sc	—
			^{68}Zn	^{66}Zn
	Mg (nitrate) ^c	10 mg/l	—	—
ICS5	Fe	10 mg/l	^{58}Ni	^{60}Ni
	Br	10 mg/l	^{82}Se	(^{77}Se)
	Ba	1 mg/l	^{65}Cu	^{63}Cu
			$^{66}\text{to }^{68}\text{Zn}$	^{64}Zn
	Sr	2 mg/l	$^{43}\text{Ca}, ^{44}\text{Ca}$	—
ICS6	C	500 mg/l	^{45}Sc	—
			^{52}Cr	^{53}Cr
	Na	20 mg/l	^{63}Cu	^{65}Cu
	Sn	20 µg/l	$^{112}\text{Cd}, ^{114}\text{Cd}$	(^{111}Cd)
ICS7	Tl	1 mg/l	$^{63}\text{Cu}, ^{65}\text{Cu}$	—
			$^{64}\text{Zn}, ^{66}\text{Zn}$	^{68}Zn

^a See Annex A.

^b Isotopes in brackets are possibly less suitable for the analyte correction in the calculation of the interference factor f because of low sensitivity, high background, etc.

^c For matrix-matching.

De matrix van deze oplossing wordt als volgt gedefinieerd:

	ISO 17294	ISO 17294	EPA 6020A	
	Matrix solution	Interference check solution	Interference check solution	
Ca	200	200	300	mg/l
Cl	300	500	2000	mg/l
P	8,1		100	mg/l
S	33	200	100	mg/l
Al			100	mg/l
Ca			300	mg/l
Fe			250	mg/l
Mg		50	100	mg/l
Na		20	250	mg/l
K			100	mg/l
C		500	200	mg/l
Mo			2	mg/l
Ti			2	mg/l

3.4. BESLUIT ENQUÊTE EN VOORSTEL VAN AANPAK

De resultaten van de enquête werden besproken op LNE-VMM-Vito overleg (d.d. 06/06/2014) en werkgroep LNE partim anorganische (d.d. 12/06/2014). Op basis van dit overleg werd voorgesteld om een proefronde te organiseren op synthetische monsters waarbij de matrix (afval, oppervlakte en grondwater) zal worden gesimuleerd.

Het doel van de proefronde is tweeledig:

- enerzijds voorstellen van bepalingsgrenzen afleiden voor de bepaling van elementen in oppervlakte, grond- en afvalwater en
- anderzijds om de invloed van de matrix op de bepaling procedureel te ondervangen.

Volgende methodiek voor de analyse van afvalwater werd afgesproken:

- WAC/III/B/002 : 25 ml monster + 6 ml HCl + 2 ml HNO₃
- ICP-OES : verdunning totaal 2
- ICP-MS verdunning totaal 20
- Conservering : 1 % HNO₃ + 0,5 % HCl
- Interne standaarden : eigen aan laboratorium, echter indien > 30 % afwijking, verdunnen
- Matrix synthetisch afvalwater conform interferentiecheck EPA 6020 A (met uitzondering van Al, Fe, Mo en Ti)

Volgende methodiek voor de analyse van oppervlaktewater werd afgesproken:

- WAC/III/B/002 : 25 ml monster + 6 ml HCl + 2 ml HNO₃
- ICP-MS verdunning totaal 10
- Conservering : 1 % HNO₃ + 0,5 % HCl
- Interne standaarden : eigen aan laboratorium, echter indien > 30 % afwijking, verdunnen
- Matrix synthetisch oppervlaktewater: conform databank VMM

Volgende methodiek voor de analyse van grondwater werd afgesproken:

- ICP-MS geen verdunning.
- Conservering : 1 % HNO_3
- Interne standaarden : eigen aan laboratorium, echter indien > 30 % afwijking, verdunnen
- Matrix synthetisch grondwater: conform databank VMM

Voor het afleiden van de bepalingsgrens werd gevraagd om het monster in 5-voud te analyseren, waarbij telkens een nieuwe kalibratielijns werd opgesteld (dit kan zowel op eenzelfde dag als over verschillende dagen worden gespreid).

Volgende gegevens dienden te worden gerapporteerd :

- Concentratie aan elementen (gecorrigeerd voor interne standaard)
- Terugvinding(en) van de interne standaard(en)
- Type toestel

HOOFDSTUK 4. SYNTHETISCHE MATRIX MONSTERS

4.1. INLEIDING

In de WAC procedure wordt de aantoonbaarheidsgrens (AG) geoperationaliseerd als 3 maal de standaardafwijking op laag niveau en dit onder intra-reproduceerbaarheidscondities. De bepalingsgrens (BG) wordt op dezelfde manier geschat, doch op basis van 6 maal de standaardafwijking.

In VLAREM II, art 1.1.2 worden volgende definities gegeven (Toegevoegd bij art. 33, 6°, a), 2), B.VI.Reg 19 september 2008, B.S. 27 januari 2009.):

« *aantoonbaarheidsgrens* » : de kleinste hoeveelheid stof of laagste concentratie van de component in het monster waarvan de aanwezigheid nog kan worden vastgesteld.

« *bepalingsgrens* » : de kleinste hoeveelheid stof of laagste concentratie van de component in het monster die met de analysemethode nog gekwantificeerd kan worden.

« *rapportagegrens* » : de waarde beneden welke een component als niet kwantificeerbaar ('<') wordt gerapporteerd, deze bedraagt minimaal de bepalingsgrens

In het WAC worden drie benaderingen beschreven voor het afleiden van deze prestatiekenmerken, nl. meervoudige analyse van een praktijkmonster met gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens, duplo-analyse van verschillende praktijkmonsters met gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens en analyse van verschillende praktijkmonsters met gehalte nabij de aantoonbaarheidsgrens

Als algemene regel geldt dat de monsters zoveel mogelijk representatief moeten zijn voor het toepassingsgebied (of het deelgebied). In de verzameling validatiemonsters moeten dus de meest voorkomende matrices vertegenwoordigd zijn, op basis van inzicht in de relatieve aandelen van de verschillende monsters in de monsterstroom van het laboratorium. In het WAC wordt voorgesteld om minstens 5 verschillende monsters te analyseren onder intra-reproduceerbaarheidscondities (op verschillende dagen, met weerspiegeling van typische laboratoriumomstandigheden qua uitvoerende analisten, kalibratie,...).

Teneinde de variabiliteit in functie van analysecondities, aard van het monster en dergelijke mee in rekening te brengen, wordt de uiteindelijke aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de analysemethode gelijkgesteld aan de hoogste van de voor de verschillende monsters bekomen waarden.

Dit impliceert dat aantoonbaarheids- en bepalingsgrenzen afhankelijk zijn van het type monster dat werd gebruikt (of beter een uniek kenmerk is van elk individueel monster) en bijgevolg enkel het definiëren van een eenduidige matrix van het type monster waarop de AG/BG werd afgeleid kan leiden tot het onderling vergelijken van aantoonbaarheids- en bepalingsgrenzen tussen verschillende laboratoria en/of het aftoetsen of het laboratorium voldoet aan de wettelijk vastgelegde rapportage-eisen.

Om deze reden werd voorgesteld om synthetische matrix monsters aan te maken voor het afleiden van de bepalingsgrenzen.

4.2. SYNTHETISCH AFVALWATER

Uit de VMM databank werden volgende gegevens bekomen.

Parameter	Aantal	Mediaan	95-percentiel	99-percentiel	Maximum	Eenheid
Lozing bedrijven => oppervlaktewater						
BZV ₅	14209	3,5	44	280	16000	mgO ₂ /L
CZV	15253	46	305	1070	24000	mgO ₂ /L
Cl ⁻	7241	560	6630	20600	66000	mg/L
SO ₄ ²⁻	1213	320	1800	4400	5900	mg/L
N t	13521	4,6	40,96	91	586,73	mgN/L
P t	14159	0,74	8	24	2840	mgP/L
TOC	27	69	190	300	300	mgC/L
EC 20	2199	45500	55600	58200	63500	μS/cm
ZS	14491	10,7	85,9	340	8710	mg/L
Lozing bedrijven => riool						
BZV ₅	13179	210	3041	6900	30910	mgO ₂ /L
CZV	13349	544	5090	13100	250000	mgO ₂ /L
Cl ⁻	4136	408	3482	6400	20800	mg/L
SO ₄ ²⁻	492	224,5	1700	7740	18870	mg/L
N t	12771	16	162	364	6300	mgN/L
P t	13370	3,97	41	99	908	mgP/L
EC 20	3	1991	6870	6870	6870	μS/cm
ZS	13519	59	700	1850	67600	mg/L
Lozing RWZI => oppervlaktewater						
BZV ₅	16824	<	7,6	13	190	mgO ₂ /L
CZV	16892	27	51	84	420	mgO ₂ /L
Cl ⁻	16871	112	293	730	2460	mg/L
SO ₄ ²⁻	16	71,5	90	95	95	mg/L
N t	16869	4,85	19,7	39,51	86,8	mgN/L
P t	16863	0,69	4,36	8,22	29,8	mgP/L
ZS	16884	4,7	16,4	27,8	120	mg/L

Binnen de werkgroep werd afgesproken om de interference check solution (ICS) zoals beschreven in EPA 6020A als “mediaan” matrix te gebruiken en de EPA 6020A *10 als “99 percentiel” matrix.

MATRIX	mg/l	mg/l
	mediaan	99 percentiel
Ca	300	3000
Cl	2000	20000
P	100	1000
S	100	1000
Mg	100	1000
Na	250	2500
K	100	1000
C	200	2000
Ec		

4.3. SYNTHETISCH OPPERVLAKTEWATER

Voor de matrixsamenstelling van oppervlaktewater werd beroep gedaan op de databank van VMM. De mediaan en 95 percentiel waardes werden afgeleid op basis van een 40000 individuele data (m.u.v. Ca en Mg, waarvoor 6000 tal data ter beschikking waren).

oppervlaktewater	mediaan	95 percentiel	99 percentiel	
Ca	82	181	2000	mg/l
Cl	61	781	4800	mg/l
P	0,48	2,04	5	mg/l
S	25	68	287	mg/l
Mg	9,2	35	465	mg/l
Na				mg/l
K				mg/l
C*	9,2	25,8	65	mg/l
E _c (20°C)	700	2845	12760	µs/cm
ZS	19	81	230	mg/l
N	5,8	15	28	mg/l
CZV	28	78	194	mgO ₂ /L
BZV ₅	2,4	13	46	mgO ₂ /L

(* C werd afgeleid op basis van CZV-gehalte/3)

4.4. SYNTHETISCH GRONDWATER

Voor de matrixsamenstelling van grondwater werd beroep gedaan op de databank van VMM. Deze De mediaan en 95 percentiel waardes werden afgeleid op basis van ca. 80000 metingen per parameter, vooral kenmerkend voor de ondiepe watervoerende lagen (freatisch pakket).

grondwater	mediaan	95 percentiel	99 percentiel	
Ca	87	211	213	mg/l
Cl	43	159	1200	mg/l
P	0,036	0,36	1,76	mg/l
S	27,4	81,4	133,5	mg/l
Mg	11,1	30	88,1	mg/l
Na	20,3	101	888	mg/l
K	3,45	30,4	70,2	mg/l
C	3,9	34,5	94	mg/l
EC	641	1381	5040	µs/cm

4.5. SYNTHETISCHE AFVALWATERMONSTERS PROEFRONDE

4.5.1. AANMAAK VAN DE SYNTHETISCHE MONTERS

In onderstaande tabel zijn de toegevoegde reagentia aangegeven:

		AW 1	AW2	AW3
		20 liter	10 liter	10 liter
NaCl	g	0,4026	2,0307	44,0045
CaCl ₂ ·2H ₂ O	g	22,0428	110,5312	29,5237
Ca(NO ₃) ₂	g			
KCl	g	4,0357	20,2533	56,0357
NaNO ₃	g	3,427	16,9733	1,3606
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	g	22	110,0055	
NaOAc	g	14,0169	70,003	6,6466
30% HCl suprapur	ml	81	405	50
96% H ₂ SO ₄ suprapur	ml	3,4	17	
85% H ₃ PO ₄	ml	4,4	22	
65 % HNO ₃ suprapur	ml	200	100	100

In onderstaande tabel zijn de berekende concentraties weergegeven:

	AW 1	AW2	AW3
	mg/l	mg/l	mg/l
Ca	300	3009	804
Cl	1999	20009	8436
P	101	1011	
S	98	982	
Mg	104	1043	
Na	251	2502	1954
K	106	1062	2939
C	205	2049	195

4.5.2. OVERZICHT SAMENSTELLING SYNTHETISCH AFVALWATERMONSTER

	norm	norm 1/5	RG bijlage 4.2.5.2	Voorstel RG 2013	AW1	AW2	AW3
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
aluminium			100	100	25	100	100
antimoon	100	20	20	20	25	100	100
arseen	5	1	15	10	5	5	5
barium	70	14	10	10	25	100	100
beryllium	0,1	0,02		0,5	1	5	5
boor	700	140	200	150		100	100
cadmium	0,8	0,16	2	0,8	1	5	5
cerium			100		5	50	50
chroom	50	10	10	10	25	100	100
ijzer			50	50	25	50	50
kobalt	0,6	0,12	10	1	1	5	5
koper	50	10	25	10	25	50	50
lood	50	10	25	10	25	50	50
mangaan			20	20	25	50	50
molybdeen	350	70	20	20	25	100	100
nikkel	30	6	10	5	5	50	50
seleen	3	0,6	5	5	5	5	5
tellurium	100	20		20	2,5	10	10
thallium	0,2	0,04		5	1	5	5
tin	40	8	40	10	25	50	50
titanium	100	20	20	5	25	100	100
uranium	1	0,2		0,2	1	2,5	2,5
vanadium	5	1		2,5	5	5	5
zilver	0,4	0,08	10	5	1	5	5
zink	200	40	25	25	25	100	100
					EPA 6020A	EPA 6020*10	AP04
MATRIX					mg/l	mg/l	mg/l
Ca					300	3000	804
Cl					2000	20000	6758
P					100	1000	
S					100	1000	
Mg					100	1000	
Na					250	2500	1954
K					100	1000	2937
C					200	2000	194

4.6. SYNTHETISCHE OPPERVLAKTEWATERMONSTERS PROEFRONDE

4.6.1. AANMAAK VAN DE SYNTHETISCHE MONTERS

In onderstaande tabel zijn de toegevoegde reagentia aangegeven:

		OW 1	OW2	OW3
		20 liter	10 liter	10 liter
NaCl	g	0,765	1,814	22,502
CaCl ₂ ·2H ₂ O	g	0,905	7,354	73,473
Ca(NO ₃) ₂	g	10,450		
KCl	g	0,202	0,953	2,001
NaNO ₃	g	0,041	0,207	2,503
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	g	2,194	5,309	52,849
NaOAc	g	0,700	0,851	1,713
30% HCl suprapur	ml	100	50	50
96% H ₂ SO ₄ suprapur	ml	0,866	1,73	4,33
85% H ₃ PO ₄	ml	0,022	0,11	0,11
65 % HNO ₃ suprapur	ml	200	100	100

In onderstaande tabel zijn de berekende concentraties weergegeven:

	OW 1	OW2	OW3
	mg/l	mg/l	mg/l
Ca	140	200	2000
Cl	1727	2188	6683
P	0,51	5,1	5,1
S	25	100	250
Mg	10	50	501
Na	25	101	1001
K	5,3	50	105
C	10,2	25	50

4.6.2. OVERZICHT SAMENSTELLING SYNTHETISCH OPPERVLAKE WATER MONSTER

	norm	norm 1/5	RG bijlage 4.2.5.2	BG (Richtlijn 2000/60/ EG)*	OW1	OW2	OW3
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
aluminium			100	3000	10	50	50
antimoon	100	20	20	1	10	50	50
arseen	5	1	15	3	1	2,5	2,5
barium	70	14	10	10	10	50	50
beryllium	0,1	0,02			0,1	2,5	2,5
boor	700	140	200	200	10	50	50
cadmium	0,8	0,16	2	0,2	0,1	2,5	2,5
cerium			100		1	25	25
chroom	50	10	10	2	10	50	50
ijzer			50	60	10	25	25
kobalt	0,6	0,12	10	2	0,1	2,5	2,5
koper	50	10	25	6	10	25	25
lood	50	10	25	2	10	25	25
mangaan			20	50	10	25	25
molybdeen	350	70	20		10	50	50
nikkel	30	6	10	4	1	25	25
seleen	3	0,6	5	2	1	2,5	2,5
tellurium	100	20		2	1	5	5
thallium	0,2	0,04		4	0,1	2,5	2,5
tin	40	8	40	4	10	25	25
titanium	100	20	20		10	50	50
uranium	1	0,2			0,1	1	1
vanadium	5	1		1	1	2,5	2,5
zilver	0,4	0,08	10	1	0,1	2,5	2,5
zink	200	40	25	12	10	50	50
					mediaan	95 perc.	99 perc.
MATRIX					mg/l	mg/l	mg/l
Ca					100	200	2000
Cl					50	750	5000
P					0,5	5	5
S					25	100	250
Mg					10	50	500
Na					25	100	1000
K					5	50	100
C					10	25	50

* Richtlijn 2000/60/EG van het Europees Parlement en de Raad van 23 oktober 2000 tot vaststelling van een kader voor communautaire maatregelen betreffende het waterbeleid zijn deze vastgelegd in:
http://www.ejustice.just.fgov.be/cgi/article.pl?language=nl&caller=summary&pub_date=2011-10-31&numac=2011035900

4.7. SYNTHETISCHE GRONDWATERMONSTERS PROEFRONDE

4.7.1. AANMAAK VAN DE SYNTHETISCHE MONTERS

In onderstaande tabel zijn de toegevoegde reagentia aangegeven:

		GW 1	GW2	GW3
		20 liter	10 liter	10 liter
NaCl	g	1,043	1,405	14,760
CaCl ₂ ·2H ₂ O	g	0,507	0,354	0,359
Ca(NO ₃) ₂	g	11,027	11,306	11,250
KCl	g	0,200	0,951	1,906
NaNO ₃	g			12,086
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	g	2,212	5,301	10,604
NaOAc	g	0,343	1,708	3,406
30% HCl suprapur	ml			
96% H ₂ SO ₄ suprapur	ml	0,866	1,730	1,730
85% H ₃ PO ₄	ml	0,0022	0,011	0,435
65 % HNO ₃ suprapur	ml	200	100	100

In onderstaande tabel zijn de berekende concentraties weergegeven:

	GW 1	GW2	GW3
	mg/l	mg/l	mg/l
Ca	141	285	284
Cl	49	147	1003
P	0,051	0,51	20
S	25	100	100
Mg	10	50	100
Na	25	103	1003
K	5,2	50	100
C	5,0	50	100

Overzicht samenstelling synthetisch grondwatermonster

	Grondwater kwaliteitsnorm	drempelwaarde	1/5 norm	GW1	GW2	GW3
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
aluminium				25	12,5	12,5
antimoon	10		2	2,5	12,5	12,5
arseen	20	10	2	2,5	12,5	12,5
barium	1000		200	25	125	125
boor	1000		200	25	125	125
cadmium	5	2,5	0,5	0,25	1,25	1,25
chroom	50		10	2,5	12,5	12,5
ijzer	20000		4000			
kobalt				2,5	12,5	12,5
koper	100		20	2,5	12,5	12,5
lood	20	10	2	2,5	12,5	12,5
mangaan	1000		200	25	125	125
nikkel	40	23	4,6	2,5	12,5	12,5
seleen	10		2	2,5	12,5	12,5
zink	500	305	61	25	125	125
				mediaan	95 perc.	99 perc.
MATRIX				mg/l	mg/l	mg/l
Ca				100	200	200
Cl				50	150	1000
P				0,05	0,5	2
S				25	100	100
Mg				10	50	100
Na				25	100	1000
K				5	50	100
C				5	50	100

* Richtlijn 2000/60/EG van het Europees Parlement en de Raad van 23 oktober 2000 tot vaststelling van een kader voor communautaire maatregelen betreffende het waterbeleid zijn deze vastgelegd in:
http://www.ejustice.just.fgov.be/cgi/article.pl?language=nl&caller=summary&pub_date=2011-10-31&numac=2011035900

HOOFDSTUK 5. EVALUATIE GEBRUIK INTERNE STANDAARDEN

Tegenwoordig wordt het gebruik van interne standaarden algemeen toegepast om te corrigeren voor matrix effecten (zowel bij ICP-OES als ICP-MS). Bij de organisatie van de proefronde werd op voorhand gesteld dat de terugvinding van de gebruikte interne standaard(en) > 70 % moest zijn. In dit hoofdstuk wordt een evaluatie gemaakt van het gebruik van de interne standaard bij de analyse van de synthetische monsters.

5.1. GEBRUIK INTERNE STANDAARD ICP-OES

Door het VITO laboratorium werden alle afvalwatermonsters in 5-voud geanalyseerd met ICP-OES (ICAP, Thermo Scientific). Daarnaast werden de monsters zonder toevoegen van matrix elementen (dus enkel met spoorelementen) eveneens in 5-voud geanalyseerd. Bij de analyse werd on-line volgende interne standaarden toegevoegd:

element	Golflengte (nm)	Atoom (I)/ion (II) lijn	Relatieve intensiteit	Concentratie (mg/l)
Ge I	265.118 {127}	I	30000	5
In II	230.606 {446}	II	200000	10
In I	325.609 {104}	I	200000	10
Rh II	233.477 {445}	II	100000	10
Rh I	343.489 { 98}	I	250000	10
Y II	371.030 { 91}	II	7000000	0,4

De ICP-OES voorkeurslijnen (met aanduiding atoom/ionlijn) die werden gerapporteerd zijn:

As 189.042 (I), Cd 214.438 (II), Cr 205.560 (II), Cu 324.754 (I), Pb 220.353 (II), Ni 231.604 (II), Zn 213.856 (I), Sb 206.833 (I), Ba 445.403 (II), Mo 202.030 (II), V 292.402 (II), Co 228.616 (II), Se 196.090 (I).

Op basis van de interne standaard metingen die in dit onderzoek werden uitgevoerd binnen VITO, werd vastgesteld dat de verschillen in terugvinding van de verschillende interne standaarden (maximum recovery – minimum recovery) gemiddeld 10 % bedroeg op eenzelfde afvalwater monster (bv. recovery interne standaard In (II) 73 % en Rh (II) 83% op afvalwater 3). Op basis van herhalingsmetingen op deze afvalwater monsters binnen VITO, werd een gemiddelde variatie op de terugvinding per interne standaard van ± 2 % (standaard deviatie) vastgesteld bij analyse van hetzelfde monster (bv. recovery interne standaard Rh (II) $83 \pm 1,7$ % op afvalwater 3).

Bij wijze van voorbeeld, varieerde voor afvalwater 2 (dat in een 4-voudige verdunning werd gemeten) de range aan recovery van de interne standaarden tussen 70 en 84 %. Voor eenzelfde oplossing van afvalwater 2 maar zonder matrix (m.a.w. enkel spoorelementen), varieerde de range aan recovery van de interne standaarden tussen 98 en 104 %. In onderstaande figuur zijn voor de elementen antimoon, barium, cadmium, chroom, koper, lood, mangaan, molybdeen en nikkel (elementen aanwezig in een concentratie die voldoende gevoelig kan gemeten worden) de gemiddelde interne standaard gecorrigeerde waarden voor afvalwater 2 uitgezet ($n = 5$) t.o.v. de gemiddelde gemeten concentratie van het element in afvalwater 2 zonder matrix ($n = 5$).

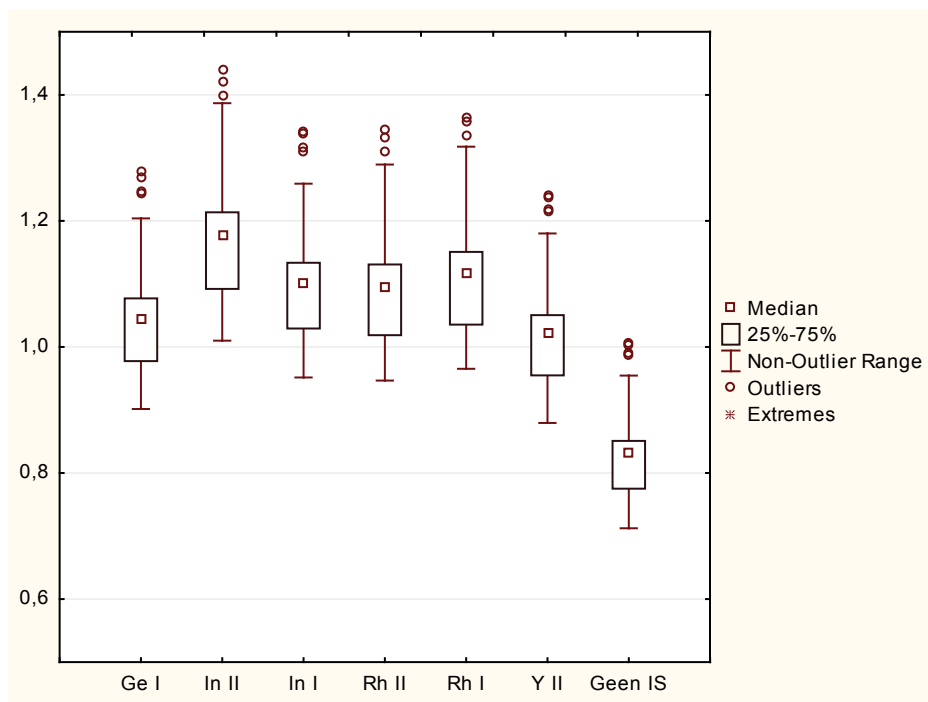


Figure 12: Invloed correctie interne standaard bij de bepaling met ICP-OES.

Voor afvalwater 2 werd voor de elementen antimoon, barium, cadmium, chroom, koper, lood, mangaan, molybdeen en nikkel gemiddeld een te hoge waarde teruggevonden na correctie met interne standaard (gemiddelde bias + 5 tot + 17 %). Afhankelijk van de keuze van interne standaard voor correctie van de elementen, zorgt dit voor een bijkomende variabiliteit. Zonder correctie met interne standaard wordt gemiddeld 17 % te lage gehalten gemeten. Voor de data van de proefronde werd door VITO de data gecorrigeerd met Rh II gerapporteerd, in de laagste verdunning waarvoor terugvinding > 70 %.

5.2. GEBRUIK INTERNE STANDAARD ICP-MS

Door het VITO laboratorium werden alle synthetische monsters in 5-voud geanalyseerd met ICP-MS (Nexion, Perkin Elmer). Daarnaast werden de monsters zonder toevoegen van matrix elementen (dus enkel met spoorelementen) eveneens in 5-voud geanalyseerd. Bij de analyse werd on-line (verhouding 1:5) volgende interne standaarden toegevoegd : Bi, Ge, In, Lu, Re, Rh, Sc, Tb en Y. De concentratie van de elementen in de interne standaard oplossing bedraagt 100 µg/l (voor Ge 1000 µg/l). Volgende elementen en interne standaarden werden geselecteerd voor de rapportering van de analyses met ICP-MS in de proefronde.

element	Interne standaard
Cr_DRC 52	Ge_DRC 72 (IS)
As_KEDLF 75	Ge_KEDLF 72 (IS)
Se_KEDLF 82	Ge_KEDLF 72 (IS)
V_KEDHF 51	Ge_KEDHF 72 (IS)
Co_KEDHF 59	Ge_KEDHF 72 (IS)
Ni_KEDHF 60	Ge_KEDHF 72 (IS)

Cu_KEDHF 63	Ge_KEDHF 72 (IS)
Zn_KEDHF 68	Ge_KEDHF 72 (IS)
Cd_KEDHF 111	In_KEDHF 115 (IS)
Mo_STD 98	Rh_STD 103 (IS)
Sn_STD 118	In_STD 115 (IS)
Sb_STD 121	In_STD 115 (IS)
Ba_STD 135	In_STD 115 (IS)
Pb_STD 208	Tb_STD 159 (IS)

Op basis van de interne standaard metingen die in dit onderzoek werden gerapporteerd, werd vastgesteld dat verschillen (maximum recovery – minimum recovery) in terugvinding tussen de recovery van de verschillende interne standaarden sterk varieert tussen de laboratoria. Hierbij dient ook opgemerkt te worden dat monsters in verschillende verdunningen werden geanalyseerd. In onderstaande figuur zijn voor de afzonderlijke proefronde monsters het verschil tussen de maximale recovery en de minimale recovery van interne standaard voorgesteld voor alle laboratoria. Bijvoorbeeld, voor AW3 werd een mediaan verschil tussen de maximale recovery en de minimale recovery van de verschillende interne standaarden van 15 % vastgesteld (door één laboratorium werd een verschil van 3 % gerapporteerd, door een ander laboratorium 30%).

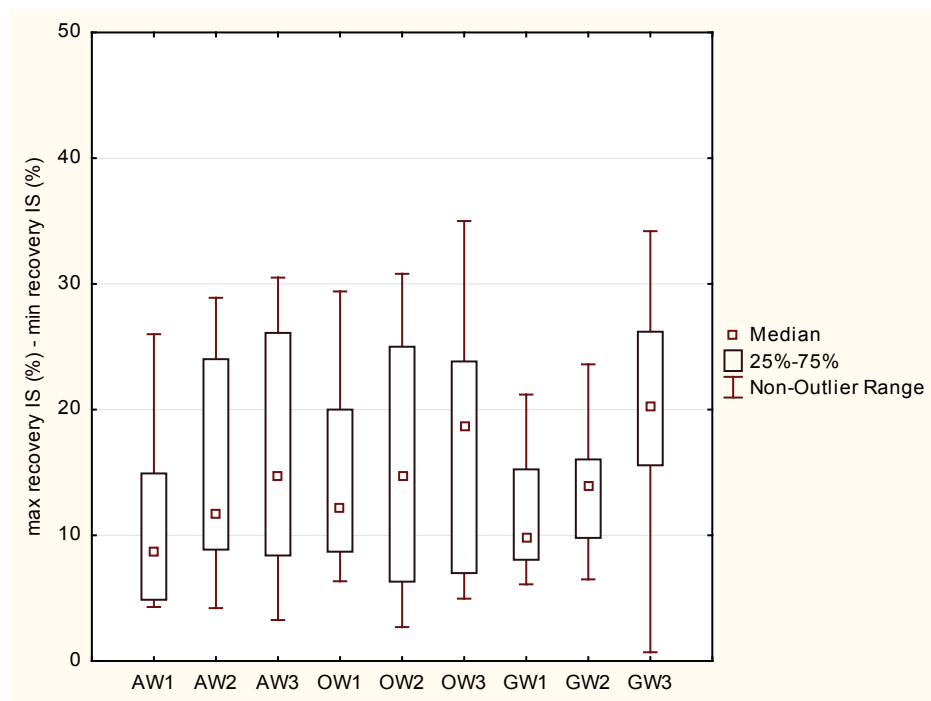


Figure 13: Invloed correctie interne standaard bij de bepaling met ICP-MS.

5.3. BESLUIT GEBRUIK VAN INTERNE STANDAARDEN

Eenduidige uitspraken over correctie met interne standaarden zijn – zoals verwacht – moeilijk te maken. Dit is niet verrassend omdat matrixeffecten afhankelijk zijn van de matrix, de analiet, het concentratieniveau van de analiet en de relatieve concentratie van de matrix. Bovendien zijn ze afhankelijk van de gebruiksomstandigheden van het ICP-OES/ICP-MS-systeem, inclusief het type

monsterinductiesysteem en de configuratie van het instrument. Zowel de keuze van interne standaard als de spreiding op de meting van de interne standaard heeft een bijkomende invloed op de precisie.

In de huidige EN / ISO /US EPA standaarden wordt vermeld dat interne standaarden kunnen worden gebruikt. Enkel in USEPA wordt bijkomend gesteld dat de terugvinding van de interne standaard > 70 %. Extra criteria op het gebruik van interne standaarden zijn echter wenselijk. Deze criteria zouden betrekking moeten hebben op de spreiding (standaard deviatie) van de interne standaard tijdens de meting van het monster (bv. < 3 %), op de grootte van het signaal (bv. >100.000 cps) alsook op een maximale bovengrens. Deze laatste is vooral van belang wanneer in een bepaalde ICP-MS analysemode (bv. reactie cel) wordt geanalyseerd en ook het signaal van de interne standaard aanzienlijk wordt gereduceerd.

HOOFDSTUK 6. VERWERKING VAN DE PROEFRONDE

In dit hoofdstuk wordt een overzicht gegeven van de verwerking van de proefronde data. Dit omvat:

- een evaluatie van de bepalingsgrenzen en voorstel van rapportagegrens
- een evaluatie van de precisie en juistheid van de proefronde per element.
- een evaluatie van de precisie en juistheid door erkende laboratoria en expert ICP-MS laboratoria.

6.1. DEELNEMERS

Volgende laboratoria hebben deelgenomen aan de proefronde: Al-West, BASF, Bayer, BDB, De Watergroep, Derva, Ecce, Eurofins Barneveld, Ineos, Lovap, Monsanto Europe nv, PCM, Pidpa, PIH, Servaco, SGS, TMVW/Farys, VMM, Water-link, VITO, Agilent, Perkin Elmer, Thermo Scientific. Volgende instrumenten werden ingezet:

ICP-OES	ICP-MS
Agilent 720	Agilent 7700
ICP-OES: Varian 720 ES	Agilent 7700x
Perkin Elmer 4300 DV + 5300 DV (Al, Fe, Mn)	Agilent 7900 ICPMS met opties H2, ISIS3 en UHMI
Perkin Elmer 7300DV	Agilent ICP-MS 7700x
Perkin Elmer Optima 8300	Thermo Scientific iCAP Q
SpectroBlue TI Ametek (Sysmex)	ICP-MS Agilent 7500
Varian Vista Pro (Axiaal)	Perin Elmer NexION 300D
	PerkinElmer NexION 300S
	Thermo Scientific Electron X SeriesII
	Thermo Scientific iCAP-Q
	Thermo Scientific X2 series
	Varian 820MS

6.2. BEPALINGSGRENZEN VOOR ELEMENTEN IN AFVAL-, OPPERVLAKTE- EN GRONDWATER

Krachtens Richtlijn 2000/60/EG van het Europees Parlement en de Raad van 23 oktober 2000 tot vaststelling van een kader voor communautaire maatregelen betreffende het waterbeleid, bedraagt de bepalingsgrens **ten hoogste 30 % van de geldende Europese en Vlaamse milieukwaliteitsnorm**. In onderstaande tabel zijn de bepalingsgrenzen samengevat gerapporteerd door de erkende laboratoria (75 en 50 percentiel waarden). Op basis van deze gegevens zijn in de kolommen RG AW en RG OW de voorgestelde rapportagegrens-eisen samengevat. Deze zijn

afgeleid als 30 % van het indelingscriterium (GS), tenzij analytisch niet haalbaar. In deze gevallen werd gestreefd naar de 75 percentiel-waarde van BG ICP-MS.

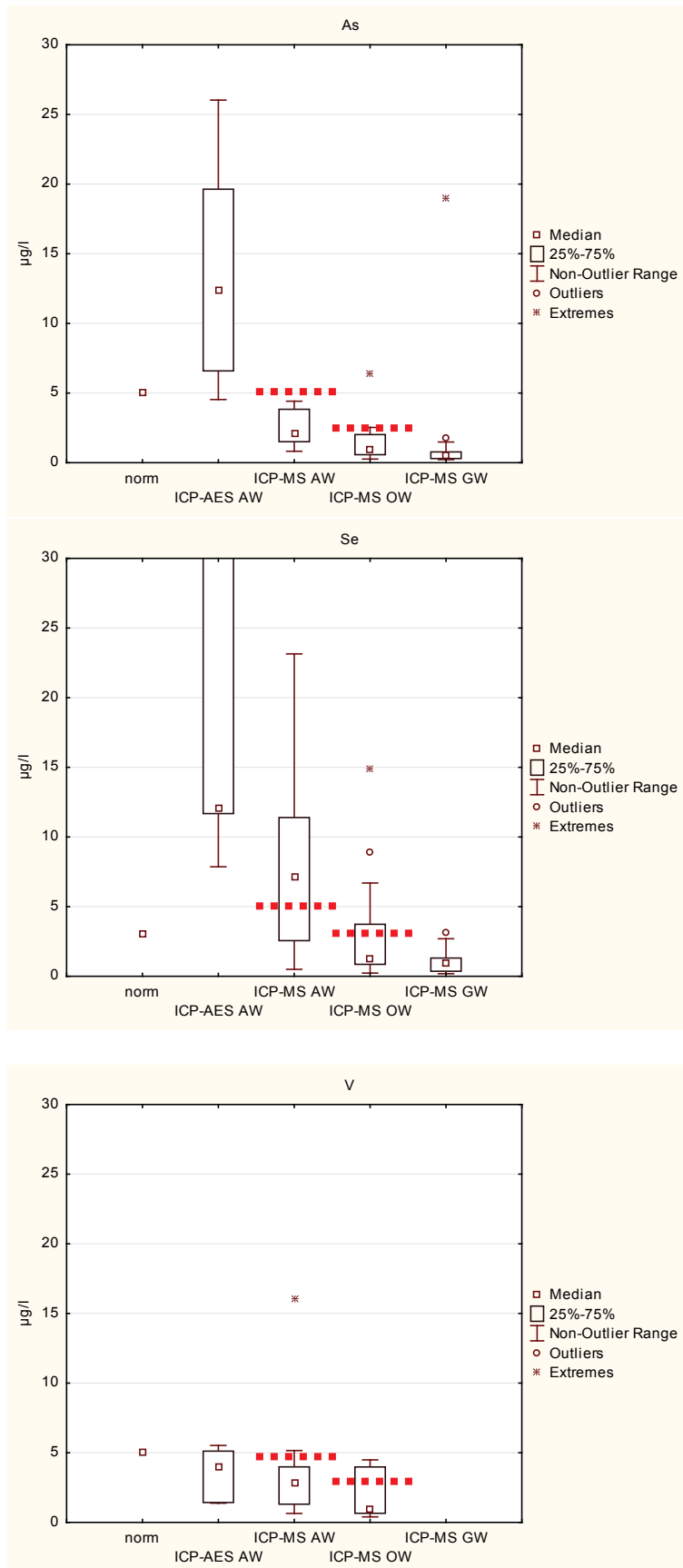
	norm	Norm 50%	Norm 30 %	BG ICP-OES AW		BG ICP-MS AW		BG ICP-MS OW	
µg/l				75perc	50perc	75perc	50perc	75perc	50perc
aluminium				50,1	33,6	88,2	33,1	78,9	23,1
antimoon	100	50	30	20,8	13,0	5,3	4,0	3,2	2,4
arseen	5	2,5	1,5	18,2	12,4	3,8	2,1	1,7	0,9
barium	70	35	21	7,3	5,0	8,0	5,7	2,7	1,9
beryllium	0,1	0,05	0,03	0,23	0,19	1,32	0,74	0,56	0,11
boor	700	350	210	16,3	13,9	246,0	114,7	189,2	53,1
cadmium	0,8	0,4	0,24	2,02	1,30	0,95	0,50	0,45	0,18
cerium				11,9	10,0	2,8	1,3	1,1	0,2
chroom	50	25	15	10,5	5,5	13,5	4,5	7,3	3,7
ijzer				50,6	21,3	93,7	41,6	61,0	32,9
kobalt	0,6	0,3	0,18	3,63	3,26	0,50	0,41	0,37	0,19
koper	50	25	15	10,2	7,4	18,7	8,6	14,3	11,5
lood	50	25	15	14,6	12,3	6,8	4,8	2,1	1,6
mangaan				8,5	4,9	16,0	7,7	6,7	3,1
molybdeen	350	175	105	15,6	5,2	7,8	4,5	2,1	1,9
nikkel	30	15	9	10,1	7,4	6,8	4,5	6,3	3,3
seleen	3	1,5	0,9	34,2	12,0	11,0	7,1	3,7	1,3
tellurium	100	50	30	19,3	13,4	3,2	1,8	2,3	0,9
thallium	0,2	0,1	0,06	11,78	5,95	0,96	0,53	0,48	0,10
tin	40	20	12	13,0	9,0	11,0	8,2	6,3	2,6
titanium	100	50	30	8,4	4,8	34,3	29,0	12,5	10,5
uranium	1	0,5	0,3	71,7	56,8	0,39	0,28	0,25	0,05
vanadium	5	2,5	1,5	4,9	4,0	4,0	2,8	3,3	0,9
zilver	0,4	0,2	0,12	4,56	3,02	0,94	0,42	0,25	0,15
zink	200	100	60	12,5	9,1	32,4	19,6	27,1	14,5

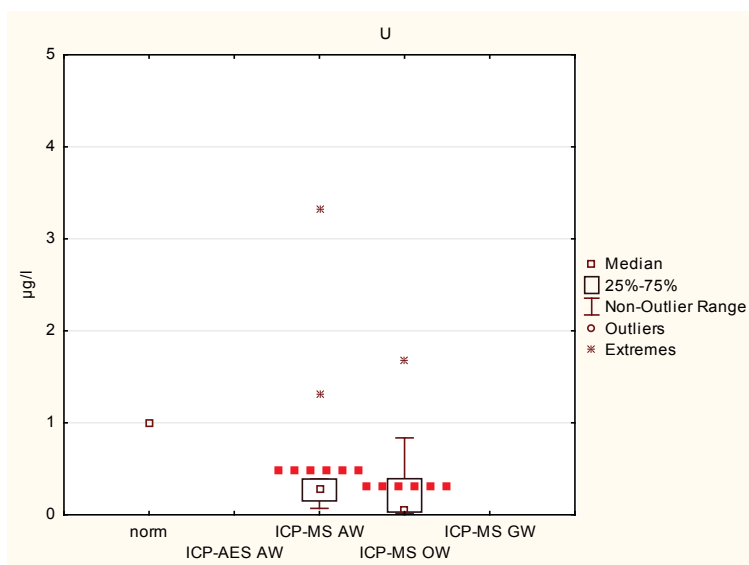
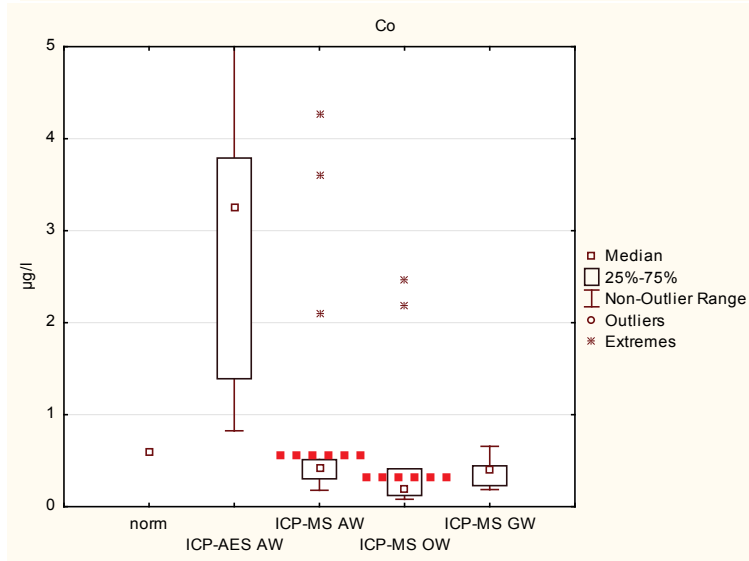
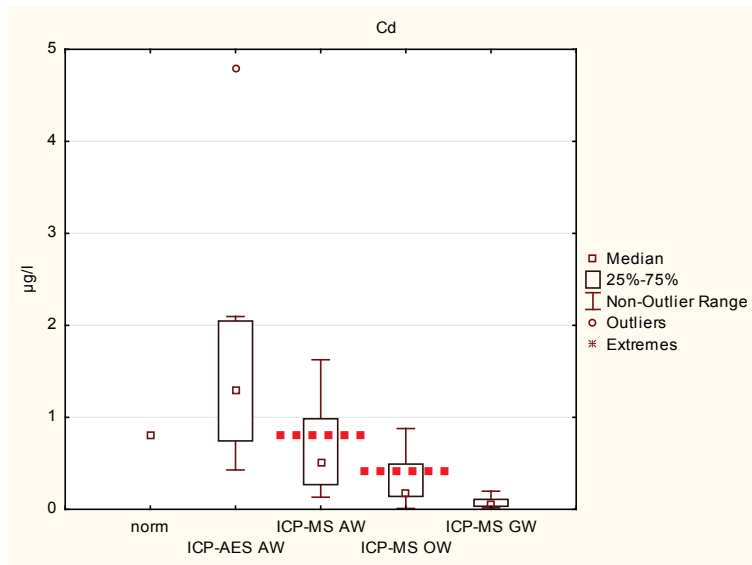
In bijlage 2.3.1 Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater is het indelingscriterium (GS) opgenomen en dit geeft de concentratie aan vanaf wanneer het afvalwater beschouwd moet worden als 'bedrijfsafvalwater met gevaarlijke stoffen'. Voor de indelingscriteria die lager liggen dan de rapportagegrens, vermeld in bijlage 4.2.5.2 van titel II van het Vlareem, geldt dat de bedrijven vergunningsplichtig zijn voor deze parameter zodra de concentratie in het afvalwater boven de rapportagegrens, vermeld in artikel 4 van bijlage 4.2.5.2, ligt.

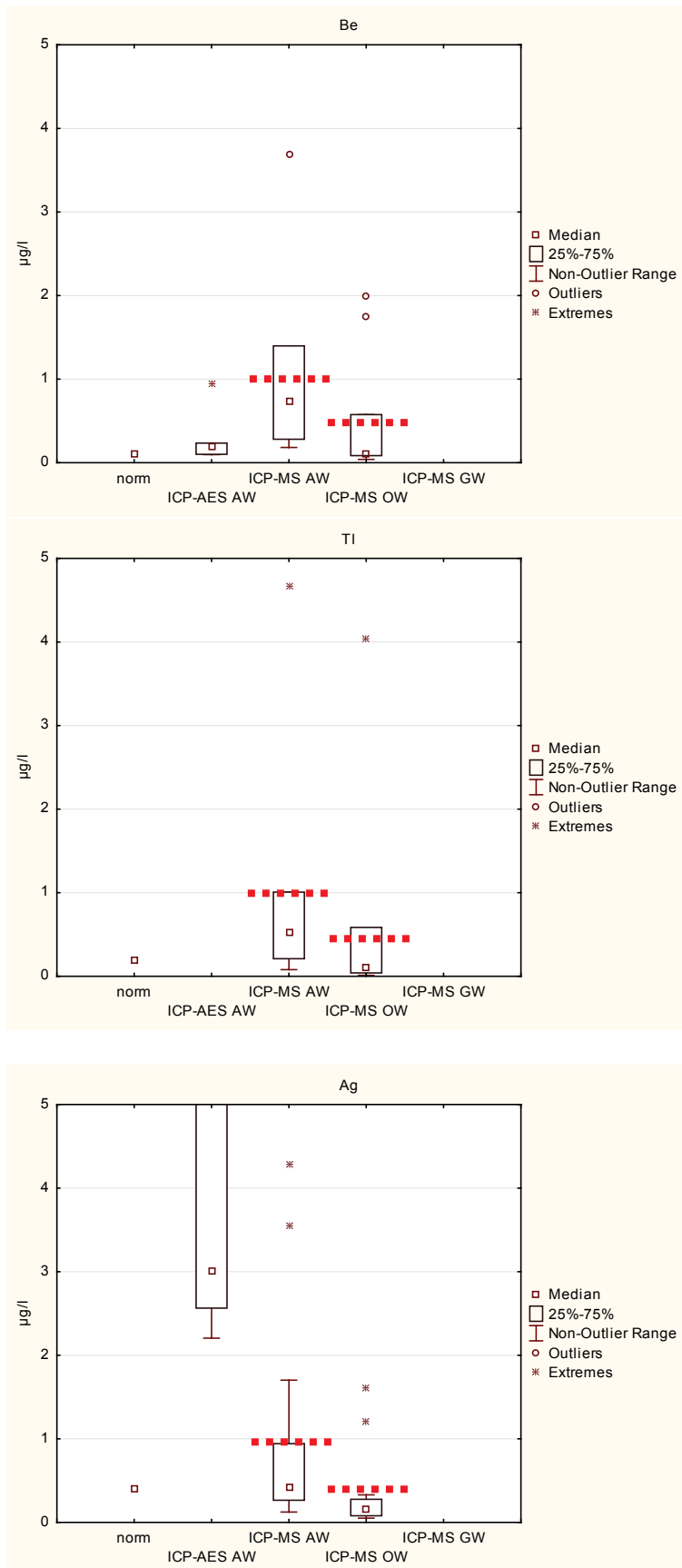
BG < 30 % norm
BG < 50 % norm
BG = norm
BG > norm

µg/l	norm	Norm 50%	Norm 30 %	Bijlage 4.2.5.2	RG AW	RG OW
aluminium				100	100	
antimoon	100	50	30	20	30	30
arseen	5	2,5	1,5	15	5	2,5
barium	70	35	21	10	21	21
beryllium	0,1	0,05	0,03		1	0,5
boor	700	350	210	200	210	210
cadmium	0,8	0,4	0,24	2	0,8	0,4
cerium				100	100	
chroom	50	25	15	10	15	15
ijzer				50	100	
kobalt	0,6	0,3	0,18	10	0,6	0,3
koper	50	25	15	25	15	15
lood	50	25	15	25	15	15
mangaan				20	20	
molybdeen	350	175	105	20	105	105
nikkel	30	15	9	10	9	9
seleen	3	1,5	0,9	5	5	3
tellurium	100	50	30		30	30
thallium	0,2	0,1	0,06		1	0,5
tin	40	20	12	40	12	12
titanium	100	50	30	20	30	30
uranium	1	0,5	0,3		0,5	0,3
vanadium	5	2,5	1,5		5	2,5
zilver	0,4	0,2	0,12	10	1	0,4
zink	200	100	60	25	60	60

Voor de elementen As, Be, Cd, Co, Se, Tl, U, V en Ag kan niet worden voldaan aan het criterium 30 % van het indelingscriterium (GS). Voor deze elementen zijn in onderstaande figuren Box en Whisker plots weergegeven van de gerapporteerde bepalingsgrenzen voor afval- en oppervlakte water. De rode stippellijn stelt het concentratieniveau voor van de voorgestelde rapportagegrens.







Voor de bepaling van elementen in grondwater, voldoen alle bepalingsgrenzen aan het criterium < 30 % van de normwaarde.

BG < 30 % norm BG < 50 % norm BG = norm BG > norm						
µg/l	Grondwater kwaliteitsnorm	Grondwater drempelwaarde	30% norm	RG GW	BG ICP-MS	
					75 perc	50 perc
aluminium					9,48	5,58
antimoon	10		3	3	0,70	0,44
arseen	20	10	3	3	0,62	0,50
barium	1000		300	300	5,36	3,50
boor	1000		300	300	16,80	7,40
cadmium	5	2,5	0,75	0,75	0,07	0,05
chromium	50		15	15	0,48	0,37
ijzer	20000		6000	6000	7,71	1,00
kobalt					0,44	0,25
koper	100		30	30	0,74	0,62
lood	20	10	3	3	0,43	0,26
mangaan	1000		300	300	4,03	1,81
nikkel	40	23	6,9	6,9	0,91	0,74
seleen	10		3	3	1,23	0,82
zink	500	305	91,5	91,5	4,82	3,91

6.3. STATISTISCHE VERWERKING PROEFRONDE MONSTERS

6.3.1. GEBRUIK VAN INTEREN STANDAARDEN

Door de laboratoria werden Y, Rh, Sc, In en/of Bi gebruikt als interne standaard bij de bepaling met ICP-OES. Bij de bepaling met ICP-MS werden volgende interne standaarden gebruikt:

	IS1	IS2	IS3	IS4	IS5	IS6	IS7
lab1	Sc	Sc He	Rh	Rh He	Lu		
lab2	Sc	Ge	Rh	Cs			
lab3	Li	Sc	In	Bi			
lab4	Li	Rh	In	Ir	Sc	Ge	
lab5	Sc	Ge	Rh	In			
lab6	Sc	Ge	Rh	Ir			
lab7	Sc	Rh	Ir	In			
lab8	Be	Ga/GaCCT	Rh/RhCCT	In	Bi		
lab9	Ga	Ge (DRC)	Ge(KED)	Rh	Bi		
lab10	Sc	Ga CCT	Ga	Rh CCT	Rh	Ir CCT	Ir
lab11	In 115	Tb 159	Ir 193	In/115-H2	In/115-He		
lab12	6Li	45Sc	71Ga	103Rh	193Ir		
lab13	Li 6	Sc 45	Ge 72	Rh 103	Ir 193		

	IS1	IS2	IS3	IS4	IS5	IS6	IS7
lab14	Li	Sc	Ga	Rh	Lu		
lab15	Sc	Ge	Rh	Ir			
lab16	6Li	45Sc	71Ga	103Rh	193Ir		

6.3.2. STATISTISCHE VERWERKING PER MONSTER

Hieronder wordt per monster een samenvatting gegeven van de verwerking, waarbij

- μ consensuswaarde
- u fout op consensuswaarde
- σ_{groep} groepsspreiding
- $\text{RSD}\%$ groeps RSD%
- n aantal deelnemers waarvan de resultaten gebruikt werden voor de berekening van de kengetallen

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	$\text{RSD}\%$	n
aluminium	$\mu\text{g/l}$	32,92	4,343	9,828	29,85	8
antimoon	$\mu\text{g/l}$	24,7	1,638	3,21	13	6
arseen	$\mu\text{g/l}$	5,438	2,028	3,627	66,69	5
barium	$\mu\text{g/l}$	25,25	1,018	2,303	9,119	8
beryllium	$\mu\text{g/l}$	0,9268	0,1136	0,2032	21,92	5
boor	$\mu\text{g/l}$	22,83	6,675	11,94	52,29	5
cadmium	$\mu\text{g/l}$	0,8575	0,2188	0,4951	57,73	8
cerium						
chromium	$\mu\text{g/l}$	25,7	1,119	2,685	10,45	9
ijzer	$\mu\text{g/l}$	27,74	4,43	9,377	33,8	7
kobalt	$\mu\text{g/l}$	1,162	0,5745	1,216	104,6	7
koper	$\mu\text{g/l}$	25,09	1,283	3,079	12,27	9
lood	$\mu\text{g/l}$	23,61	1,582	3,796	16,08	9
mangaan	$\mu\text{g/l}$	27,15	1,248	2,823	10,4	8
molybdeen	$\mu\text{g/l}$	25,1	1,001	2,264	9,02	8
nikkel	$\mu\text{g/l}$	6,303	0,5825	1,398	22,18	9
seleen	$\mu\text{g/l}$	8,825	2,085	4,086	46,3	6
tellurium						
thallium						
tin	$\mu\text{g/l}$	27,37	3,133	6,14	22,44	6
titanium	$\mu\text{g/l}$	24,59	0,892	1,888	7,676	7
uranium						
vanadium	$\mu\text{g/l}$	5,751	1,068	2,26	39,3	7
zilver	$\mu\text{g/l}$	1,448	0,4418	0,7904	54,59	5
zink	$\mu\text{g/l}$	26,41	1,179	2,668	10,1	8

Tabel 3: verwerking data proefronde AW 1, bepaling met ICP-OES (enkel data analyse van eerste bepaling werd gebruikt).

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
aluminium	$\mu\text{g/l}$	112,8	9,347	21,15	18,74	8
antimoon	$\mu\text{g/l}$	108,8	10,78	21,12	19,41	6
arseen	$\mu\text{g/l}$	10,74	2,471	4,421	41,15	5
barium	$\mu\text{g/l}$	103	7,345	16,62	16,13	8
beryllium	$\mu\text{g/l}$	5,491	0,6395	1,144	20,84	5
boor	$\mu\text{g/l}$	104	9,542	17,07	16,42	5
cadmium	$\mu\text{g/l}$	4,821	0,6614	1,4	29,04	7
cerium						
chroom	$\mu\text{g/l}$	114,7	9,588	23,01	20,07	9
ijzer	$\mu\text{g/l}$	51,4	5,498	12,44	24,21	8
kobalt	$\mu\text{g/l}$	5,648	0,8543	1,933	34,24	8
koper	$\mu\text{g/l}$	51,7	6,754	16,21	31,35	9
lood	$\mu\text{g/l}$	39,17	7,804	18,73	47,83	9
mangaan	$\mu\text{g/l}$	54,85	2,402	5,435	9,908	8
molybdeen	$\mu\text{g/l}$	102,2	4,941	11,18	10,93	8
nikkel	$\mu\text{g/l}$	51,46	2,55	6,12	11,89	9
seleen						
tellurium	$\mu\text{g/l}$	19,54	6,658	11,91	60,98	5
thallium						
tin	$\mu\text{g/l}$	59,78	12,52	24,53	41,03	6
titanium	$\mu\text{g/l}$	92,47	6,888	14,58	15,77	7
uranium						
vanadium	$\mu\text{g/l}$	13,35	7,308	14,32	107,3	6
zilver	$\mu\text{g/l}$	4,816	0,5844	1,237	25,69	7
zink	$\mu\text{g/l}$	106,5	7,314	16,55	15,54	8

Tabel 4: verwerking data proefronde AW 2, bepaling met ICP-OES.

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
aluminium	$\mu\text{g/l}$	137,4	12,83	29,02	21,13	8
antimoon	$\mu\text{g/l}$	108,1	4,432	8,684	8,034	6
arseen						
barium	$\mu\text{g/l}$	96,44	5,401	12,22	12,67	8
beryllium	$\mu\text{g/l}$	5,13	0,4275	0,7648	14,91	5
boor	$\mu\text{g/l}$	85,76	17,66	31,6	36,85	5
cadmium	$\mu\text{g/l}$	4,975	0,5732	1,297	26,07	8
cerium						
chroom	$\mu\text{g/l}$	99,76	3,713	8,911	8,933	9
ijzer	$\mu\text{g/l}$	50,77	4,08	9,233	18,19	8
kobalt	$\mu\text{g/l}$	4,582	0,4088	0,925	20,19	8
koper	$\mu\text{g/l}$	50,73	3,56	8,544	16,84	9
lood	$\mu\text{g/l}$	48,92	4,362	10,47	21,41	9
mangaan	$\mu\text{g/l}$	51,56	1,772	4,009	7,776	8

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
molybdeen	$\mu\text{g/l}$	100,8	4,069	9,208	9,133	8
nikkel	$\mu\text{g/l}$	51,18	1,946	4,67	9,126	9
seleen	$\mu\text{g/l}$	8,91	1,583	3,102	34,82	6
tellurium	$\mu\text{g/l}$	19,02	7,809	13,97	73,45	5
thallium						
tin	$\mu\text{g/l}$	51,13	3,786	7,419	14,51	6
titanium	$\mu\text{g/l}$	98,93	4,633	9,807	9,913	7
uranium						
vanadium	$\mu\text{g/l}$	7,803	3,003	6,357	81,47	7
zilver	$\mu\text{g/l}$	4,679	1,073	2,429	51,91	8
zink	$\mu\text{g/l}$	108,3	6,541	14,8	13,68	8

Tabel 5: verwerking data proefronde AW 3, bepaling met ICP-OES.

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
aluminium	$\mu\text{g/l}$	38,36	6,092	14,62	38,1	9
antimoon	$\mu\text{g/l}$	25,67	0,9086	2,518	9,81	12
arseen	$\mu\text{g/l}$	5,509	0,3308	0,9543	17,32	13
barium	$\mu\text{g/l}$	26,18	0,709	2,045	7,812	13
beryllium	$\mu\text{g/l}$	1,121	0,08429	0,2023	18,05	9
boor	$\mu\text{g/l}$	55,7	19,39	46,53	83,55	9
cadmium	$\mu\text{g/l}$	1,057	0,06618	0,1909	18,06	13
cerium	$\mu\text{g/l}$	6,205	0,427	0,9662	15,57	8
chroom	$\mu\text{g/l}$	27,25	0,9685	2,684	9,851	12
ijzer	$\mu\text{g/l}$	44,72	9,494	25,19	56,32	11
kobalt	$\mu\text{g/l}$	1,055	0,03104	0,08601	8,155	12
koper	$\mu\text{g/l}$	26,66	1,556	4,311	16,17	12
lood	$\mu\text{g/l}$	25,02	0,5297	1,528	6,106	13
mangaan	$\mu\text{g/l}$	26,71	1,136	3,277	12,27	13
molybdeen	$\mu\text{g/l}$	26,79	0,9266	2,568	9,585	12
nikkel	$\mu\text{g/l}$	5,567	0,6986	2,015	36,19	13
seleen	$\mu\text{g/l}$	5,244	0,5882	1,63	31,09	12
tellurium	$\mu\text{g/l}$	2,444	0,1413	0,3392	13,88	9
thallium	$\mu\text{g/l}$	1,125	0,08267	0,1984	17,63	9
tin	$\mu\text{g/l}$	26,22	0,9109	2,417	9,216	11
titanium	$\mu\text{g/l}$	33,27	3,221	7,73	23,23	9
uranium	$\mu\text{g/l}$	0,9116	0,07367	0,1768	19,4	9
vanadium	$\mu\text{g/l}$	5,519	0,3437	0,8248	14,94	9
zilver	$\mu\text{g/l}$	1,04	0,03829	0,1061	10,2	12
zink	$\mu\text{g/l}$	34,84	4,334	11,5	33,01	11

Tabel 6: verwerking data proefronde AW 1, bepaling met ICP-MS (enkel data analyse van eerste bepaling werd gebruikt).

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
aluminium	$\mu\text{g/l}$	119,4	8,85	21,24	17,79	9
antimoon	$\mu\text{g/l}$	110,6	5,167	14,32	12,95	12
arseen	$\mu\text{g/l}$	7,954	0,8509	2,358	29,64	12
barium	$\mu\text{g/l}$	117,5	3,838	11,07	9,424	13
beryllium	$\mu\text{g/l}$	4,718	0,3405	0,8613	18,26	10
boor	$\mu\text{g/l}$	163	52,42	125,8	77,15	9
cadmium	$\mu\text{g/l}$	5,305	0,1447	0,4173	7,865	13
cerium	$\mu\text{g/l}$	55,29	3,548	8,029	14,52	8
chroom	$\mu\text{g/l}$	104,8	3,789	10,5	10,01	12
ijzer	$\mu\text{g/l}$	78,18	9,886	26,23	33,55	11
kobalt	$\mu\text{g/l}$	4,973	0,1926	0,5556	11,17	13
koper	$\mu\text{g/l}$	48,58	3,516	9,743	20,06	12
lood	$\mu\text{g/l}$	49,31	1,345	3,881	7,87	13
mangaan	$\mu\text{g/l}$	55,1	1,804	5,203	9,443	13
molybdeen	$\mu\text{g/l}$	111,7	2,951	8,178	7,324	12
nikkel	$\mu\text{g/l}$	49,27	2,431	7,013	14,23	13
seleen	$\mu\text{g/l}$	8,171	1,786	5,153	63,07	13
tellurium	$\mu\text{g/l}$	8,98	0,7234	1,83	20,37	10
thallium	$\mu\text{g/l}$	4,653	0,3504	0,8865	19,05	10
tin	$\mu\text{g/l}$	51,85	1,593	4,228	8,155	11
titanium	$\mu\text{g/l}$	151,1	15,91	35,99	23,81	8
uranium	$\mu\text{g/l}$	2,672	0,1295	0,3108	11,63	9
vanadium	$\mu\text{g/l}$	7,233	1,609	3,862	53,39	9
zilver	$\mu\text{g/l}$	5,021	0,1177	0,3263	6,499	12
zink	$\mu\text{g/l}$	103,4	5,766	15,3	14,79	11

Tabel 7: verwerking data proefronde AW 2, bepaling met ICP-MS

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
aluminium	$\mu\text{g/l}$	116,3	10,36	24,87	21,39	9
antimoon	$\mu\text{g/l}$	105,4	4,814	13,34	12,66	12
arseen	$\mu\text{g/l}$	6,577	0,5615	1,556	23,66	12
barium	$\mu\text{g/l}$	107,6	3,113	8,979	8,342	13
beryllium	$\mu\text{g/l}$	4,335	0,3546	0,897	20,69	10
boor	$\mu\text{g/l}$	107,7	20,47	49,13	45,61	9
cadmium	$\mu\text{g/l}$	5,347	0,2177	0,6279	11,74	13
cerium	$\mu\text{g/l}$	54,16	3,971	8,986	16,59	8
chroom	$\mu\text{g/l}$	100,6	2,675	7,414	7,369	12
ijzer	$\mu\text{g/l}$	69,82	10,44	27,7	39,68	11
kobalt	$\mu\text{g/l}$	4,71	0,189	0,5451	11,57	13
koper	$\mu\text{g/l}$	47,04	1,782	4,938	10,5	12
lood	$\mu\text{g/l}$	47,83	1,605	4,63	9,681	13
mangaan	$\mu\text{g/l}$	51,02	1,312	3,785	7,419	13

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
molybdeen	$\mu\text{g/l}$	109,8	3,092	8,569	7,803	12
nikkel	$\mu\text{g/l}$	46,35	1,552	4,302	9,281	12
seleen	$\mu\text{g/l}$	6,654	0,8778	2,532	38,05	13
tellurium	$\mu\text{g/l}$	9,011	0,6874	1,739	19,3	10
thallium	$\mu\text{g/l}$	4,721	0,3764	0,9523	20,17	10
tin	$\mu\text{g/l}$	50,37	2,266	6,012	11,94	11
titanium	$\mu\text{g/l}$	108,8	3,893	8,808	8,099	8
uranium	$\mu\text{g/l}$	2,438	0,1354	0,325	13,33	9
vanadium	$\mu\text{g/l}$	5,931	0,9342	2,242	37,8	9
zilver	$\mu\text{g/l}$	4,934	0,1629	0,4515	9,151	12
zink	$\mu\text{g/l}$	99,79	6,177	16,39	16,43	11

Tabel 8: verwerking data proefronde AW 3, bepaling met ICP-MS

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
aluminium	$\mu\text{g/l}$	19,66	5,013	13,3	67,65	11
antimoon	$\mu\text{g/l}$	10,12	0,3248	0,9723	9,607	14
arseen	$\mu\text{g/l}$	1,318	0,2318	0,6686	50,72	13
barium	$\mu\text{g/l}$	10,45	0,2535	0,7311	6,994	13
beryllium	$\mu\text{g/l}$	0,08553	0,02484	0,0562	65,71	8
boor	$\mu\text{g/l}$	26,12	8,099	20,49	78,43	10
cadmium	$\mu\text{g/l}$	0,13	0,01607	0,04636	35,67	13
cerium	$\mu\text{g/l}$	1,161	0,08136	0,1841	15,86	8
chroom	$\mu\text{g/l}$	10,45	0,4528	1,306	12,5	13
ijzer	$\mu\text{g/l}$	19,66	3,521	9,342	47,52	11
kobalt	$\mu\text{g/l}$	0,1228	0,01401	0,03717	30,27	11
koper	$\mu\text{g/l}$	12,33	0,9049	2,61	21,16	13
lood	$\mu\text{g/l}$	10,24	0,2883	0,8629	8,427	14
mangaan	$\mu\text{g/l}$	11,1	0,5439	1,628	14,67	14
molybdeen	$\mu\text{g/l}$	10,48	0,4774	1,323	12,63	12
nikkel	$\mu\text{g/l}$	1,241	0,1987	0,5949	47,93	14
seleen	$\mu\text{g/l}$	0,9327	0,1438	0,3986	42,73	12
tellurium	$\mu\text{g/l}$	0,8982	0,1073	0,2576	28,68	9
thallium	$\mu\text{g/l}$	0,1332	0,02763	0,05848	43,9	7
tin	$\mu\text{g/l}$	9,835	0,5075	1,284	13,06	10
titanium	$\mu\text{g/l}$	11,03	1,059	2,542	23,04	9
uranium	$\mu\text{g/l}$	0,1084	0,01053	0,02527	23,3	9
vanadium	$\mu\text{g/l}$	1,139	0,2602	0,6244	54,81	9
zilver	$\mu\text{g/l}$	0,1401	0,0219	0,0554	39,53	10
zink	$\mu\text{g/l}$	14,56	2,819	7,812	53,64	12

Tabel 9: verwerking data proefronde OW 1, bepaling met ICP-MS (enkel data analyse van eerste bepaling werd gebruikt).

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
aluminium	$\mu\text{g/l}$	60,15	3,912	10,38	17,26	11
antimoon	$\mu\text{g/l}$	51,41	1,788	5,353	10,41	14
arseen	$\mu\text{g/l}$	2,752	0,2874	0,8289	30,12	13
barium	$\mu\text{g/l}$	51,35	1,114	3,336	6,496	14
beryllium	$\mu\text{g/l}$	2,507	0,2485	0,5964	23,79	9
boor	$\mu\text{g/l}$	60,87	13,57	36	59,13	11
cadmium	$\mu\text{g/l}$	2,558	0,08001	0,2395	9,361	14
cerium	$\mu\text{g/l}$	26,01	1,689	3,822	14,69	8
chroom	$\mu\text{g/l}$	50,66	1,256	3,622	7,149	13
ijzer	$\mu\text{g/l}$	31,76	4,233	11,73	36,94	12
kobalt	$\mu\text{g/l}$	2,507	0,1013	0,3033	12,1	14
koper	$\mu\text{g/l}$	27,59	1,793	5,172	18,75	13
lood	$\mu\text{g/l}$	24,96	0,8025	2,402	9,622	14
mangaan	$\mu\text{g/l}$	26,17	0,4831	1,446	5,526	14
molybdeen	$\mu\text{g/l}$	52,52	1,501	4,16	7,92	12
nikkel	$\mu\text{g/l}$	24,71	0,8022	2,314	9,367	13
seleen	$\mu\text{g/l}$	2,683	0,3043	0,8777	32,72	13
tellurium	$\mu\text{g/l}$	4,777	0,2715	0,6868	14,38	10
thallium	$\mu\text{g/l}$	2,344	0,1722	0,4132	17,63	9
tin	$\mu\text{g/l}$	24,49	1,265	3,199	13,06	10
titanium	$\mu\text{g/l}$	54,75	4,101	9,279	16,95	8
uranium	$\mu\text{g/l}$	0,9474	0,07012	0,1774	18,73	10
vanadium	$\mu\text{g/l}$	2,666	0,2133	0,512	19,21	9
zilver	$\mu\text{g/l}$	2,665	0,1705	0,4724	17,72	12
zink	$\mu\text{g/l}$	51,99	3,252	9,011	17,33	12

Tabel 10: verwerking data proefronde OW 2, bepaling met ICP-MS

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
aluminium	$\mu\text{g/l}$	67,43	7,651	20,3	30,11	11
antimoon	$\mu\text{g/l}$	51,89	1,331	3,985	7,68	14
arseen	$\mu\text{g/l}$	4,007	0,7374	2,127	53,08	13
barium	$\mu\text{g/l}$	56,27	1,142	3,418	6,074	14
beryllium	$\mu\text{g/l}$	2,368	0,194	0,4656	19,66	9
boor	$\mu\text{g/l}$	54,65	4,33	11,49	21,02	11
cadmium	$\mu\text{g/l}$	2,633	0,07133	0,2135	8,107	14
cerium	$\mu\text{g/l}$	26,78	1,498	3,389	12,65	8
chroom	$\mu\text{g/l}$	50,37	1,263	3,644	7,233	13
ijzer	$\mu\text{g/l}$	44,71	6,405	17,75	39,7	12
kobalt	$\mu\text{g/l}$	2,498	0,0766	0,2293	9,177	14
koper	$\mu\text{g/l}$	24,98	0,778	2,244	8,983	13
lood	$\mu\text{g/l}$	24,94	0,7981	2,389	9,581	14
mangaan	$\mu\text{g/l}$	26,53	0,9765	2,923	11,02	14

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
molybdeen	$\mu\text{g/l}$	53,66	0,8736	2,421	4,512	12
nikkel	$\mu\text{g/l}$	24,96	1,091	3,267	13,09	14
seleen	$\mu\text{g/l}$	3,078	0,4042	1,166	37,89	13
tellurium	$\mu\text{g/l}$	4,37	0,4356	1,102	25,22	10
thallium	$\mu\text{g/l}$	2,449	0,1566	0,3544	14,47	8
tin	$\mu\text{g/l}$	25,31	1,368	3,46	13,67	10
titanium	$\mu\text{g/l}$	56,46	4,826	10,92	19,35	8
uranium	$\mu\text{g/l}$	1,091	0,05183	0,1244	11,4	9
vanadium	$\mu\text{g/l}$	3,374	0,5629	1,351	40,05	9
zilver	$\mu\text{g/l}$	2,569	0,1431	0,3967	15,45	12
zink	$\mu\text{g/l}$	49,27	4,77	13,22	26,83	12

Tabel 11: verwerking data proefronde OW 3, bepaling met ICP-MS.

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
aluminium	$\mu\text{g/l}$	25,96	0,9046	2,507	9,658	12
antimoon	$\mu\text{g/l}$	2,548	0,08282	0,2566	10,07	15
arseen	$\mu\text{g/l}$	2,692	0,06597	0,2044	7,595	15
barium	$\mu\text{g/l}$	25,46	0,4888	1,463	5,744	14
boor	$\mu\text{g/l}$	24,17	1,789	4,957	20,51	12
cadmium	$\mu\text{g/l}$	0,245	0,007233	0,02241	9,147	15
chroom	$\mu\text{g/l}$	2,516	0,05776	0,1729	6,872	14
ijzer	$\mu\text{g/l}$	1,484	0,5328	1,348	90,82	10
kobalt	$\mu\text{g/l}$	2,551	0,04393	0,1315	5,156	14
koper	$\mu\text{g/l}$	2,391	0,08617	0,267	11,17	15
lood	$\mu\text{g/l}$	2,489	0,0621	0,1924	7,728	15
mangaan	$\mu\text{g/l}$	26,06	0,3237	1,003	3,849	15
nikkel	$\mu\text{g/l}$	2,474	0,06523	0,2021	8,17	15
seleen	$\mu\text{g/l}$	2,511	0,08101	0,251	9,998	15
zink	$\mu\text{g/l}$	25,35	0,465	1,392	5,492	14

Tabel 12: verwerking data proefronde GW 1, bepaling met ICP-MS (enkel data analyse van eerste bepaling werd gebruikt).

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
aluminium	$\mu\text{g/l}$	12,75	0,525	1,455	11,41	12
antimoon	$\mu\text{g/l}$	12,87	0,2608	0,8081	6,281	15
arseen	$\mu\text{g/l}$	13,33	0,2868	0,8885	6,667	15
barium	$\mu\text{g/l}$	129,4	1,564	4,683	3,619	14
boor	$\mu\text{g/l}$	116	5,872	15,58	13,44	11
cadmium	$\mu\text{g/l}$	1,188	0,02187	0,06775	5,703	15
chroom	$\mu\text{g/l}$	12,64	0,2374	0,7106	5,622	14
ijzer	$\mu\text{g/l}$	2,953	0,3582	0,9062	30,68	10
kobalt	$\mu\text{g/l}$	12,62	0,2575	0,7709	6,11	14
koper	$\mu\text{g/l}$	11,8	0,2867	0,8882	7,526	15

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
lood	$\mu\text{g/l}$	12,11	0,3273	1,014	8,374	15
mangaan	$\mu\text{g/l}$	128,9	2,52	7,808	6,057	15
nikkel	$\mu\text{g/l}$	12,05	0,2664	0,8255	6,848	15
seleen	$\mu\text{g/l}$	12,86	0,3234	1,002	7,787	15
zink	$\mu\text{g/l}$	119,4	3,123	9,007	7,546	13

Tabel 13: verwerking data proefronde GW 2, bepaling met ICP-MS.

parameter	eenheid	μ	u	σ_{groep}	RSD%	n
aluminium	$\mu\text{g/l}$	14,12	0,5748	1,593	11,28	12
antimoon	$\mu\text{g/l}$	13	0,3369	1,044	8,027	15
arseen	$\mu\text{g/l}$	13,65	0,5283	1,637	12	15
barium	$\mu\text{g/l}$	131,5	2,43	7,274	5,531	14
boor	$\mu\text{g/l}$	115,3	6,647	18,42	15,98	12
cadmium	$\mu\text{g/l}$	1,173	0,03389	0,105	8,947	15
chromium	$\mu\text{g/l}$	12,94	0,4059	1,215	9,389	14
ijzer	$\mu\text{g/l}$	2,343	0,4807	1,216	51,91	10
kobalt	$\mu\text{g/l}$	12,64	0,319	0,955	7,558	14
koper	$\mu\text{g/l}$	11,69	0,2792	0,8652	7,404	15
lood	$\mu\text{g/l}$	12,06	0,3983	1,234	10,23	15
mangaan	$\mu\text{g/l}$	131,6	3,227	9,998	7,595	15
nikkel	$\mu\text{g/l}$	11,95	0,3357	1,04	8,701	15
seleen	$\mu\text{g/l}$	12,38	0,5858	1,815	14,67	15
zink	$\mu\text{g/l}$	121,1	6,019	16,68	13,77	12

Tabel 14: verwerking data proefronde GW 3, bepaling met ICP-MS.

6.4. OVERZICHT ANALYTISCHE PRESTATIES PER ELEMENT

Hieronder wordt per element een samenvatting gegeven van de verwerking, voor de foutvlaggen werd $2 \cdot \sigma_{\text{groep}}$ uitgezet (zie §6.2).

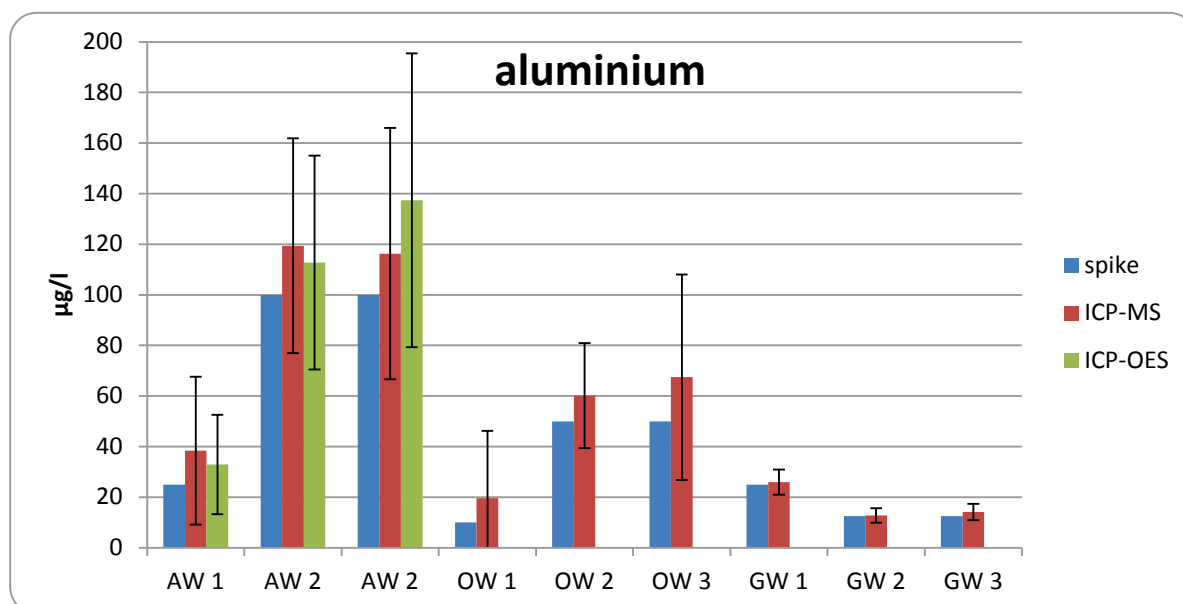


Figure 14: resultaten proefronde voor de bepaling van Al in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

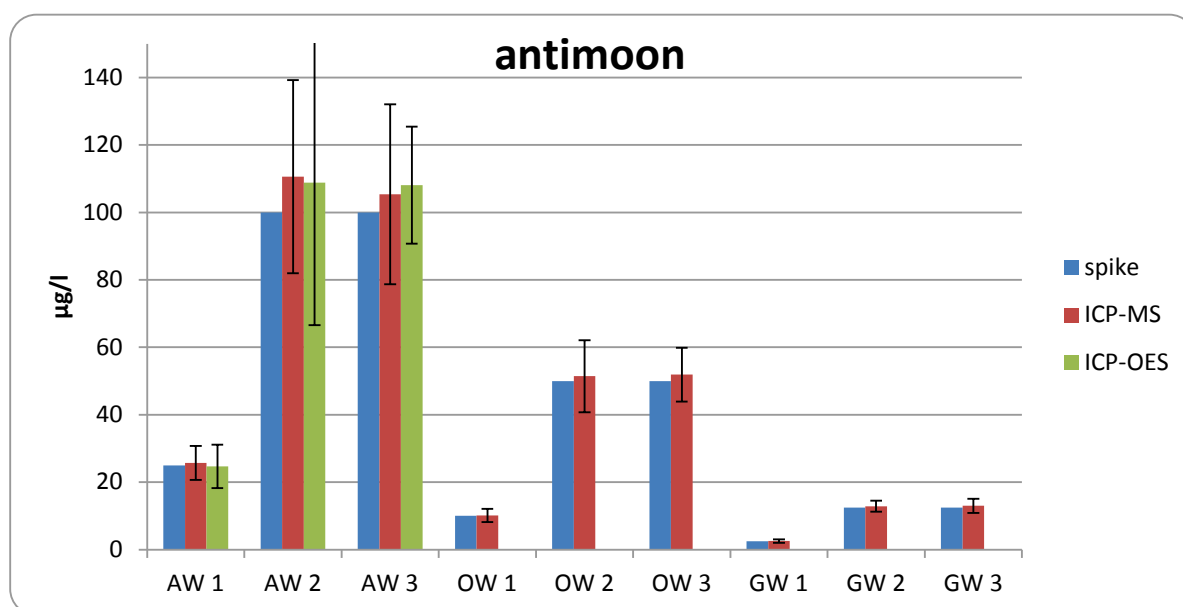


Figure 15: resultaten proefronde voor de bepaling van Sb in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

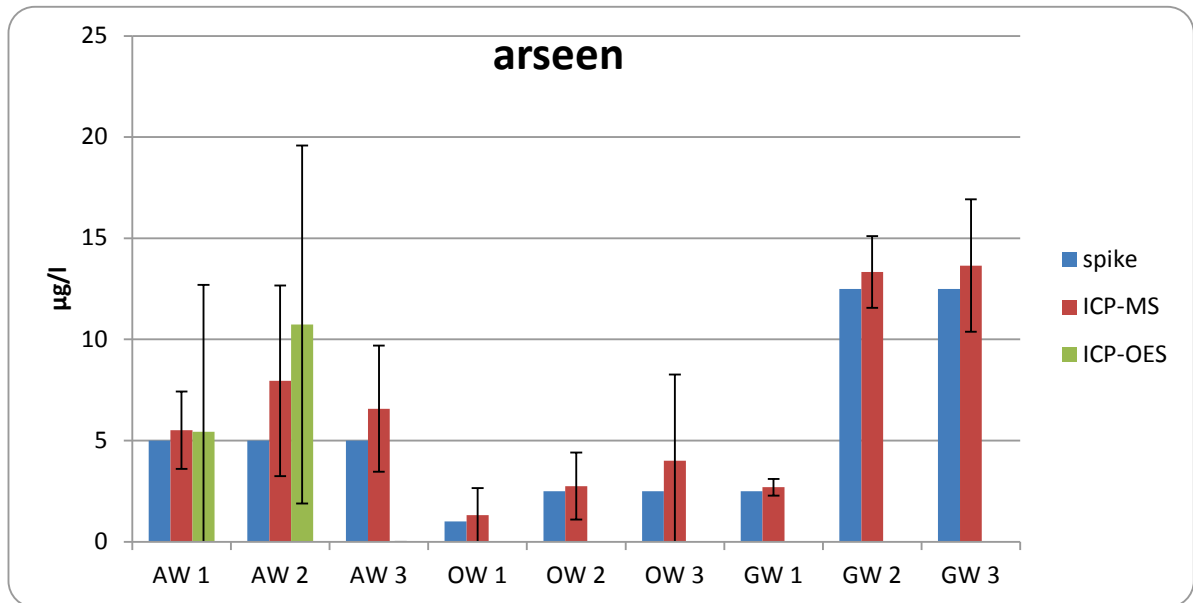


Figure 16: resultaten proefronde voor de bepaling van As in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

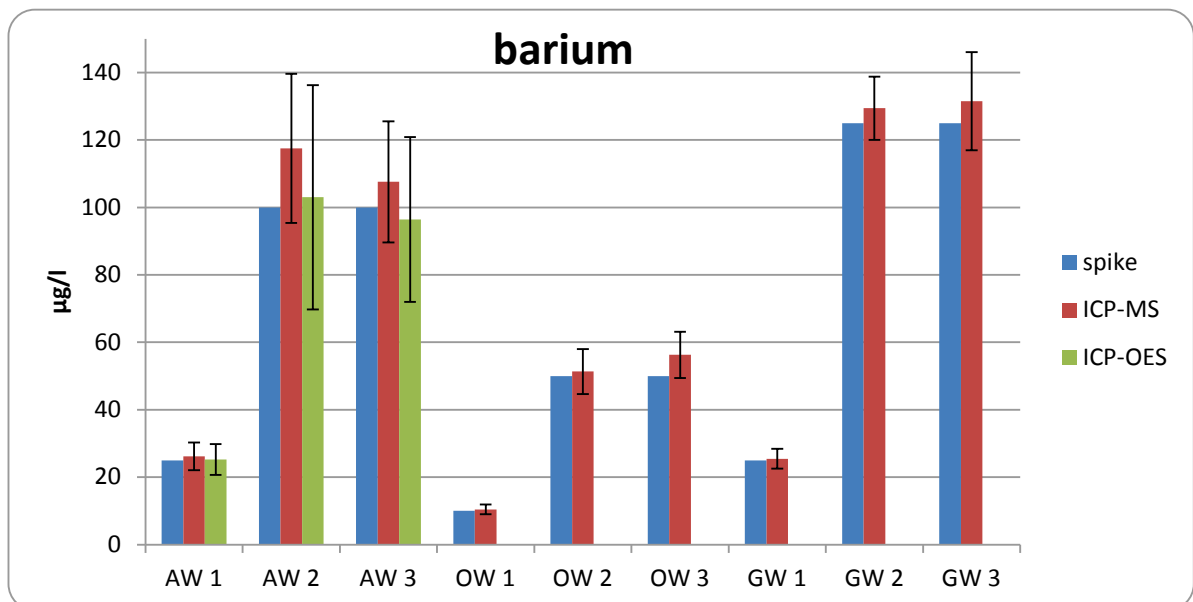


Figure 17: resultaten proefronde voor de bepaling van Ba in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

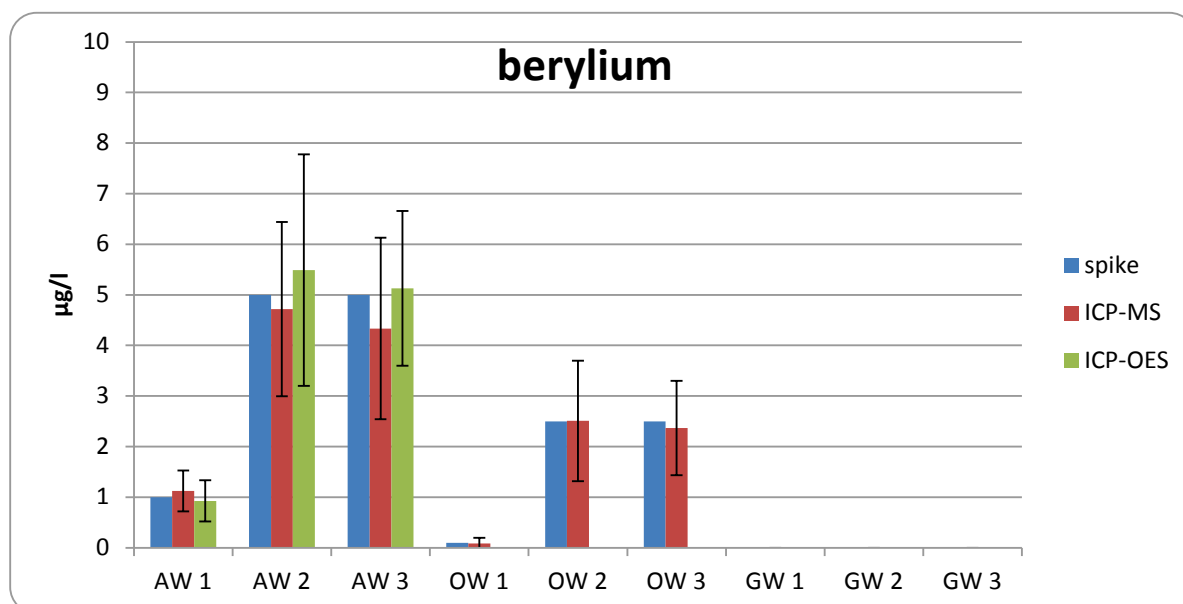


Figure 18: resultaten proefronde voor de bepaling van Be in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

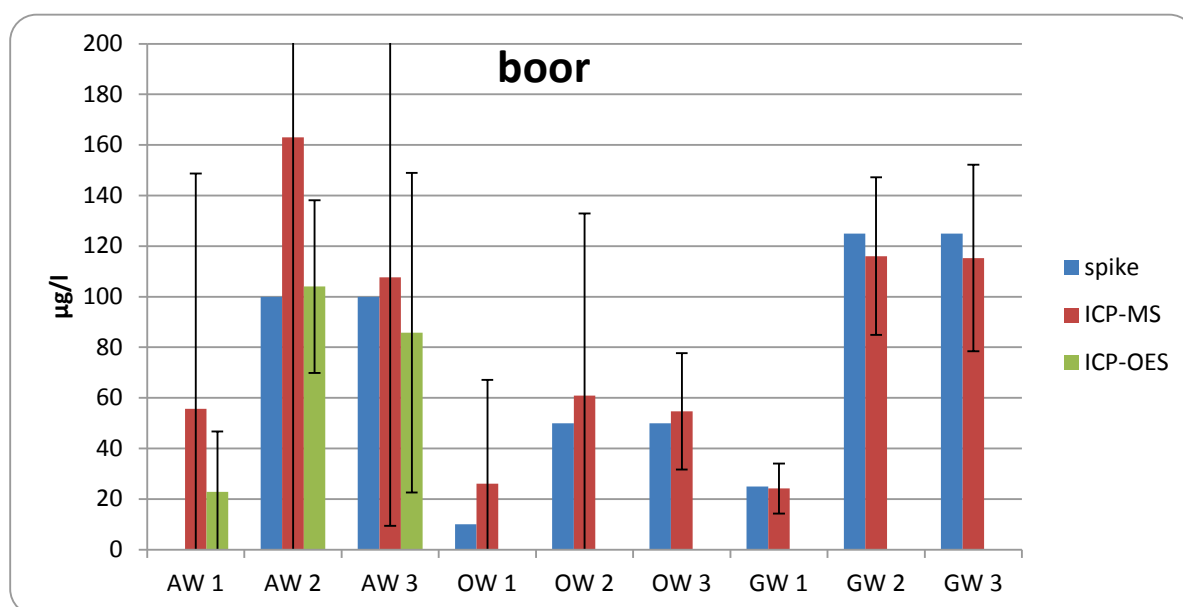


Figure 19: resultaten proefronde voor de bepaling van B in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

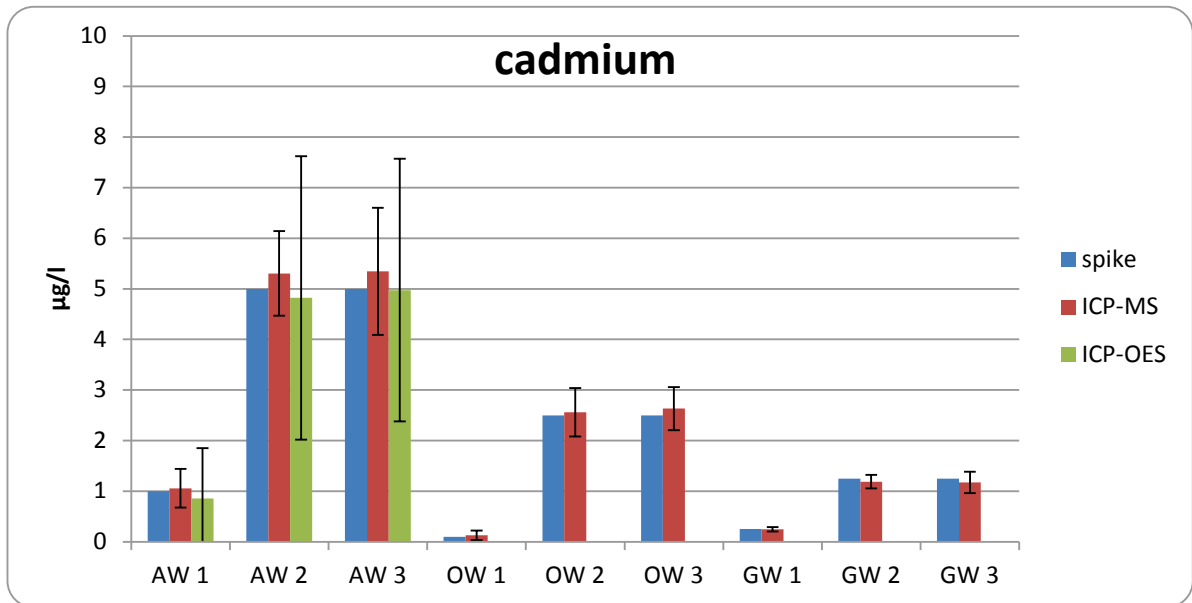


Figure 20: resultaten proefronde voor de bepaling van Cd in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

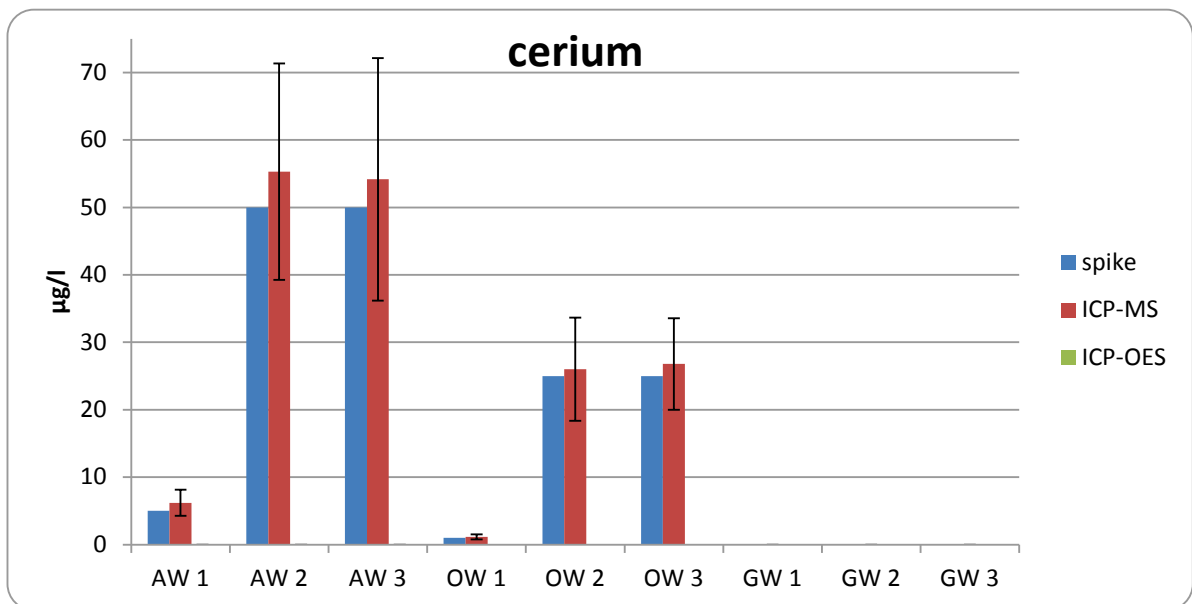


Figure 21: resultaten proefronde voor de bepaling van Ce in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

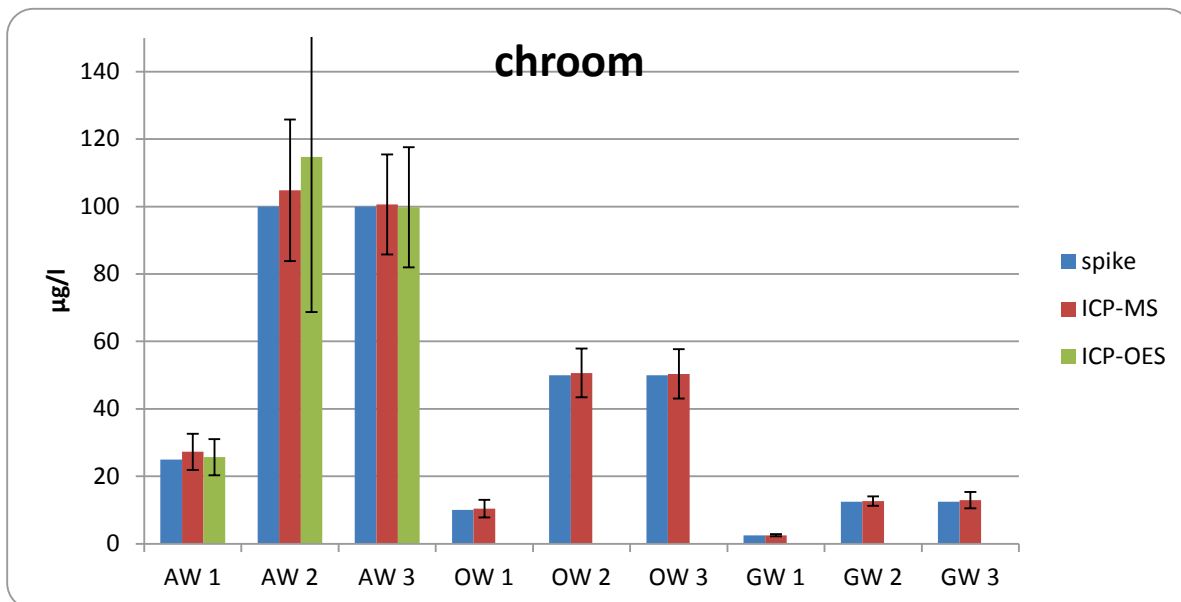


Figure 22: resultaten proefronde voor de bepaling van Cr in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

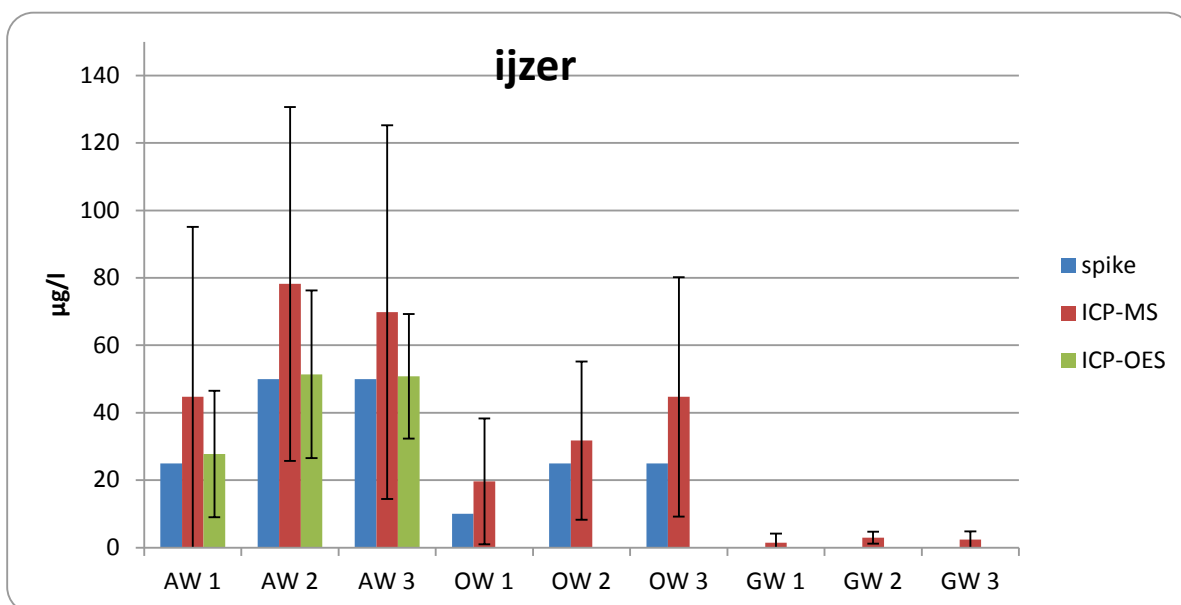


Figure 23: resultaten proefronde voor de bepaling van Fe in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

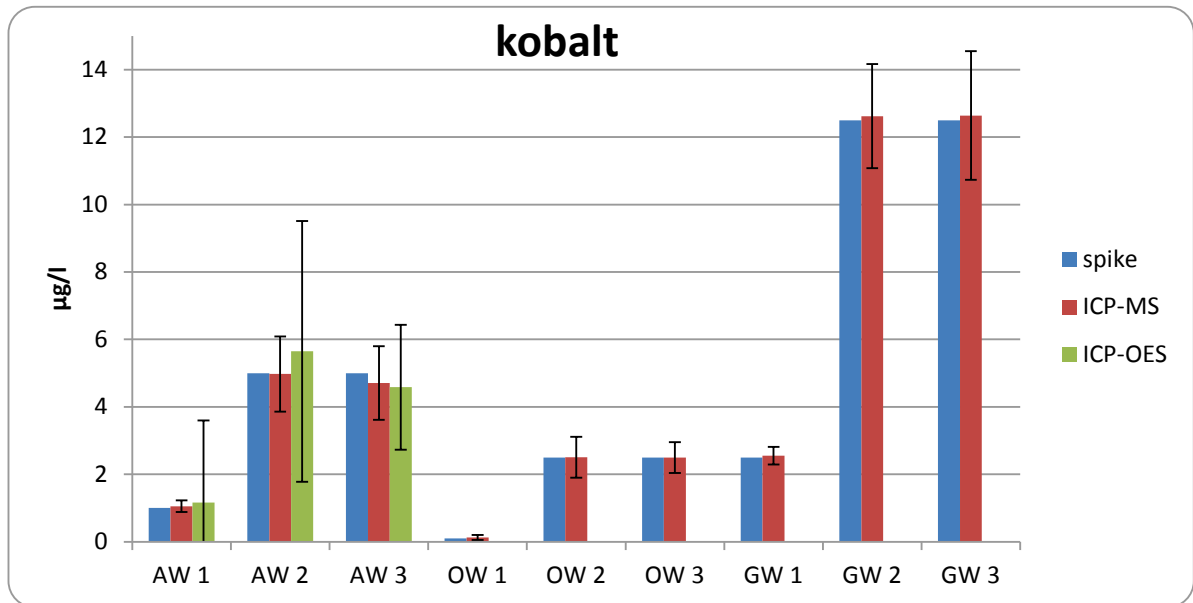


Figure 24: resultaten proefronde voor de bepaling van Co in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

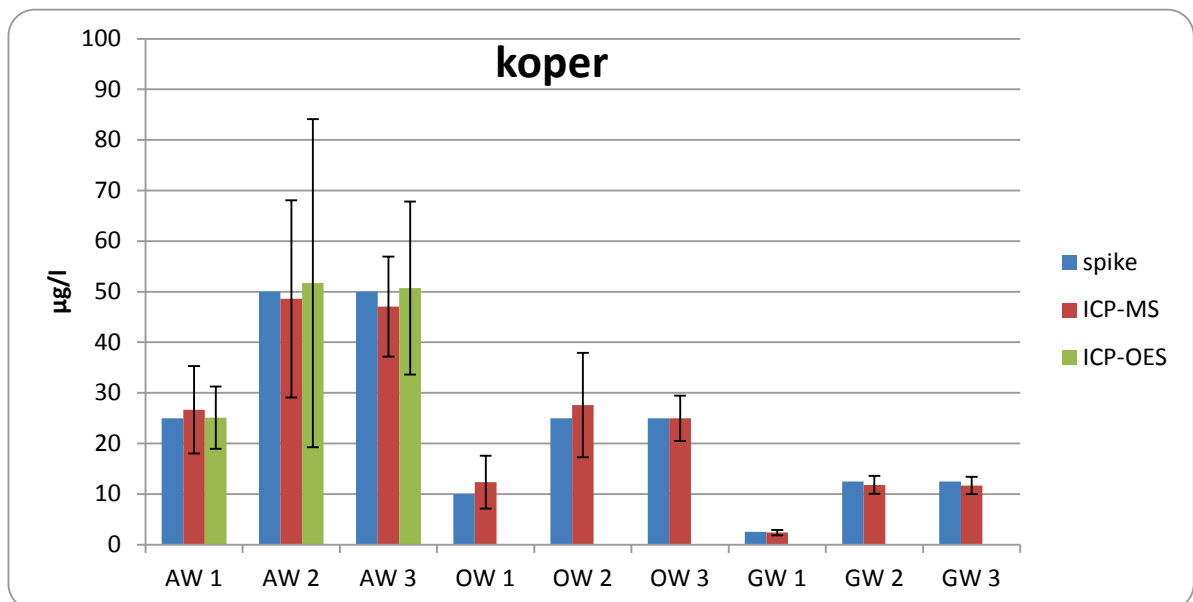


Figure 25: resultaten proefronde voor de bepaling van Cu in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

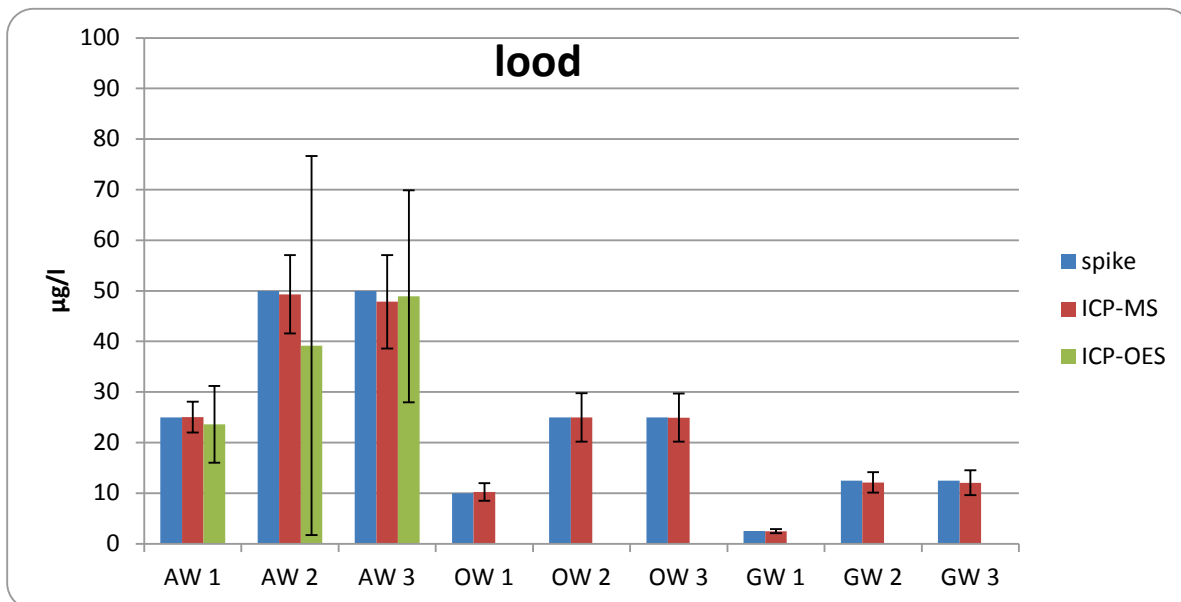


Figure 26: resultaten proefronde voor de bepaling van Pb in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

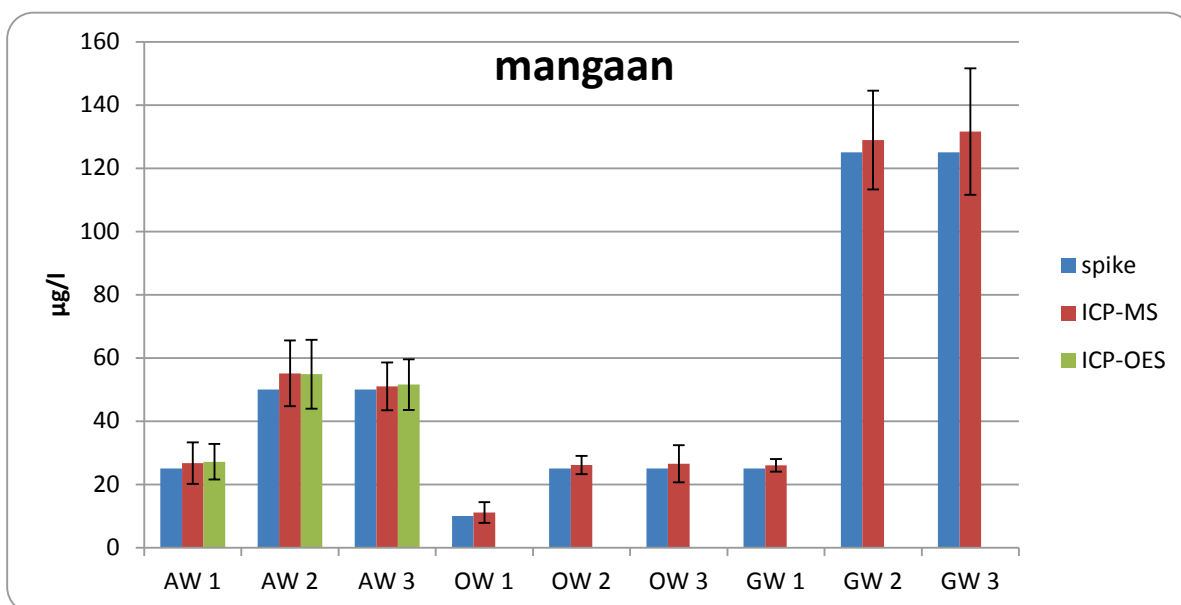


Figure 27: resultaten proefronde voor de bepaling van Mn in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

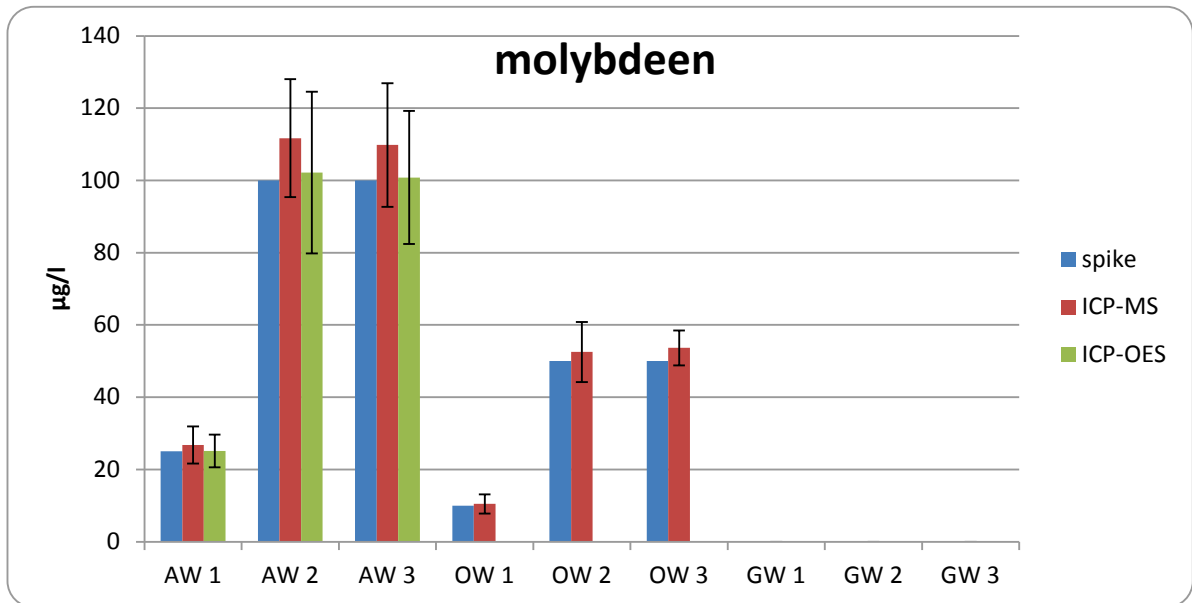


Figure 28: resultaten proefronde voor de bepaling van Mo in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

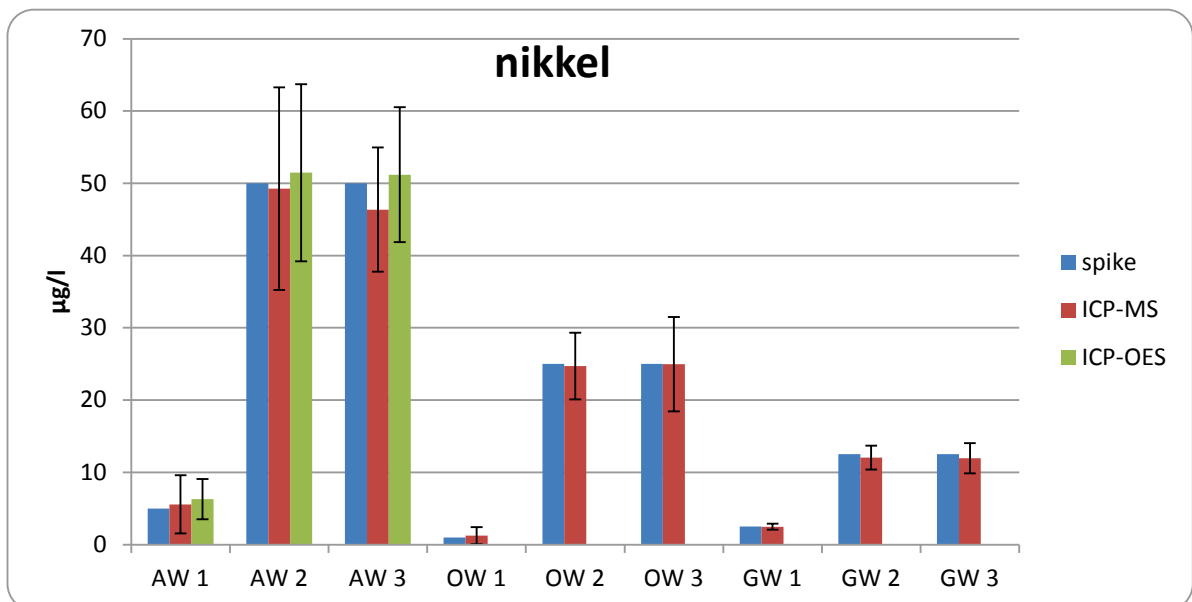


Figure 29: resultaten proefronde voor de bepaling van Ni in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

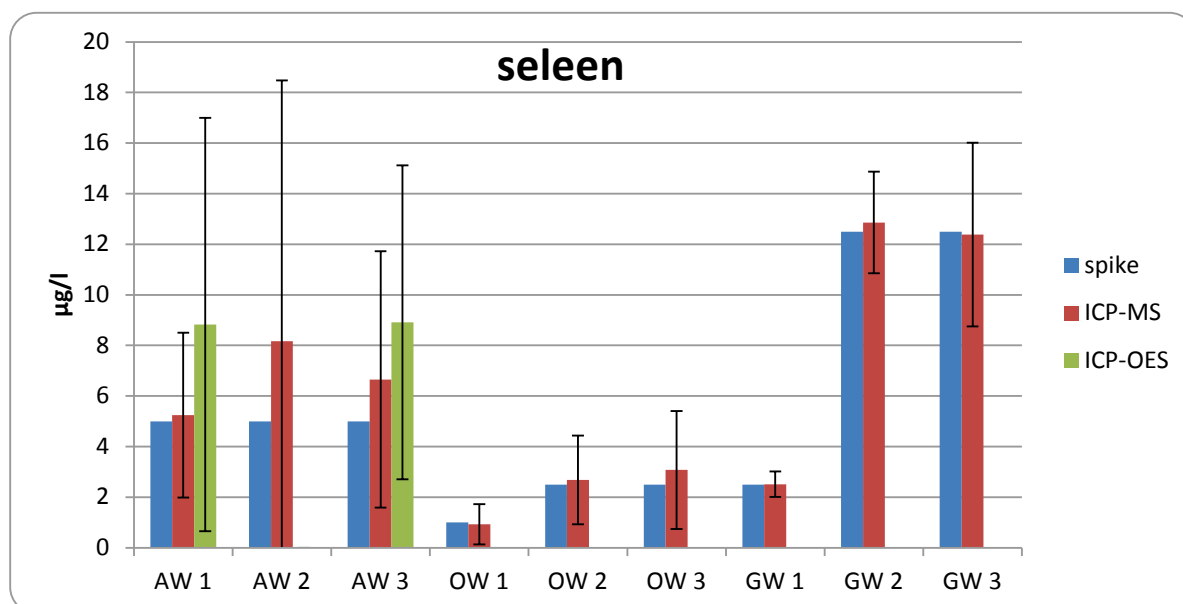


Figure 30: resultaten proefronde voor de bepaling van Se in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

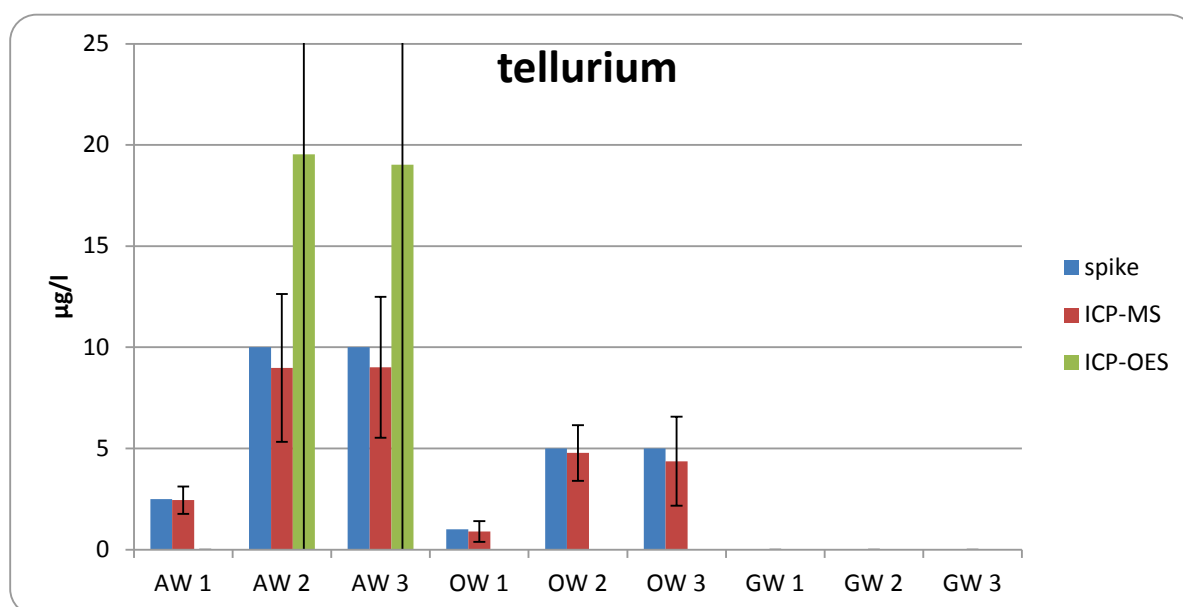


Figure 31: resultaten proefronde voor de bepaling van Te in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

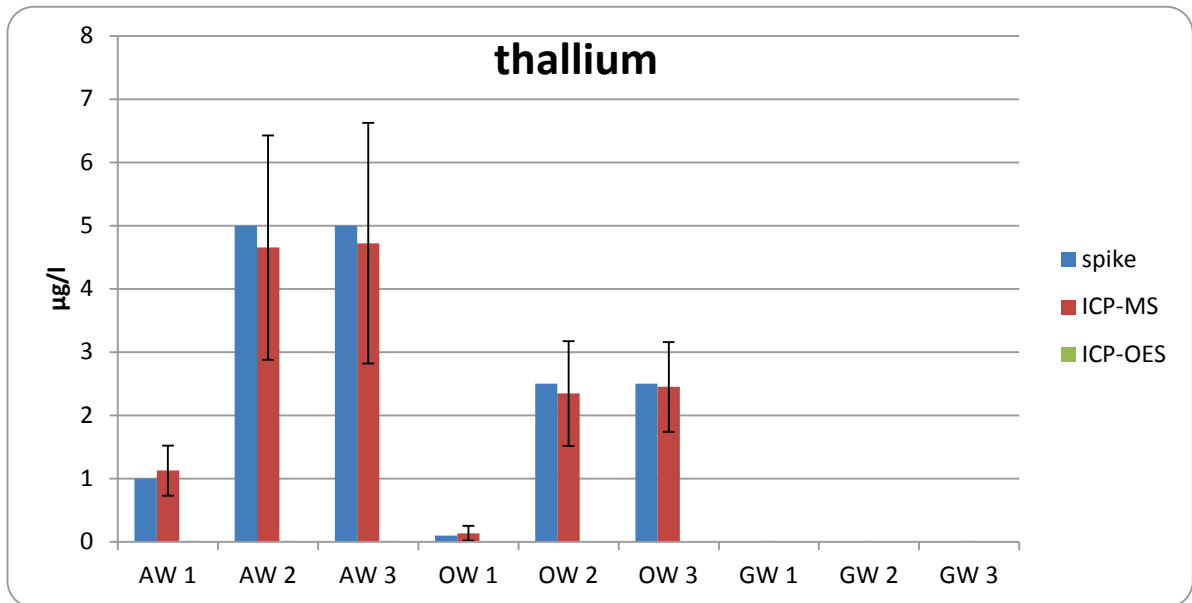


Figure 32: resultaten proefronde voor de bepaling van Tl in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

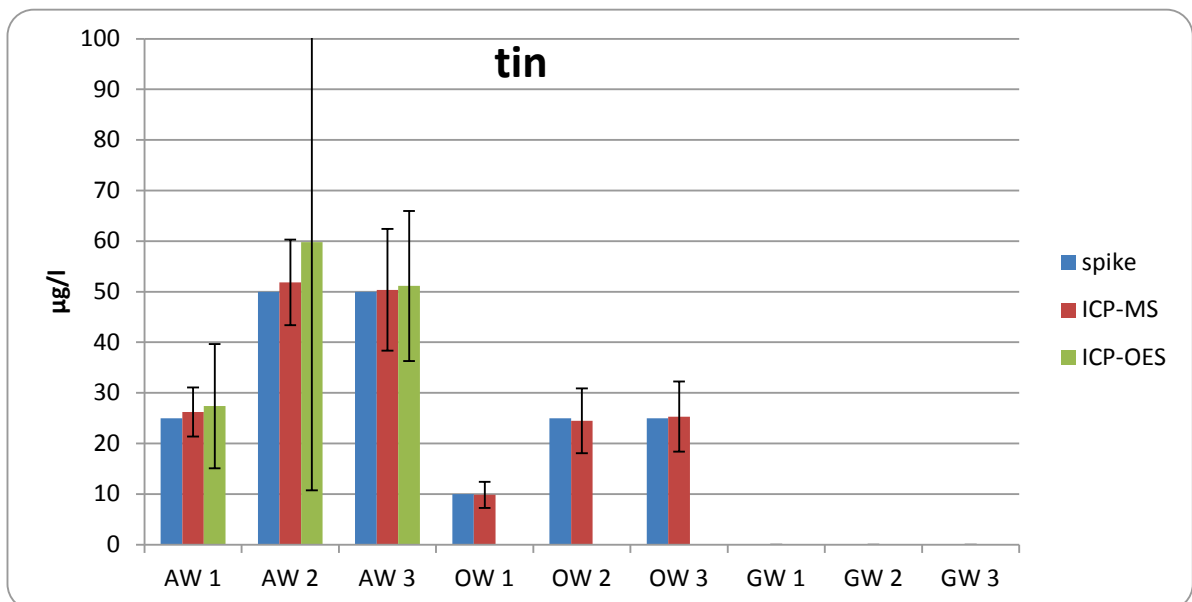


Figure 33: resultaten proefronde voor de bepaling van Sn in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

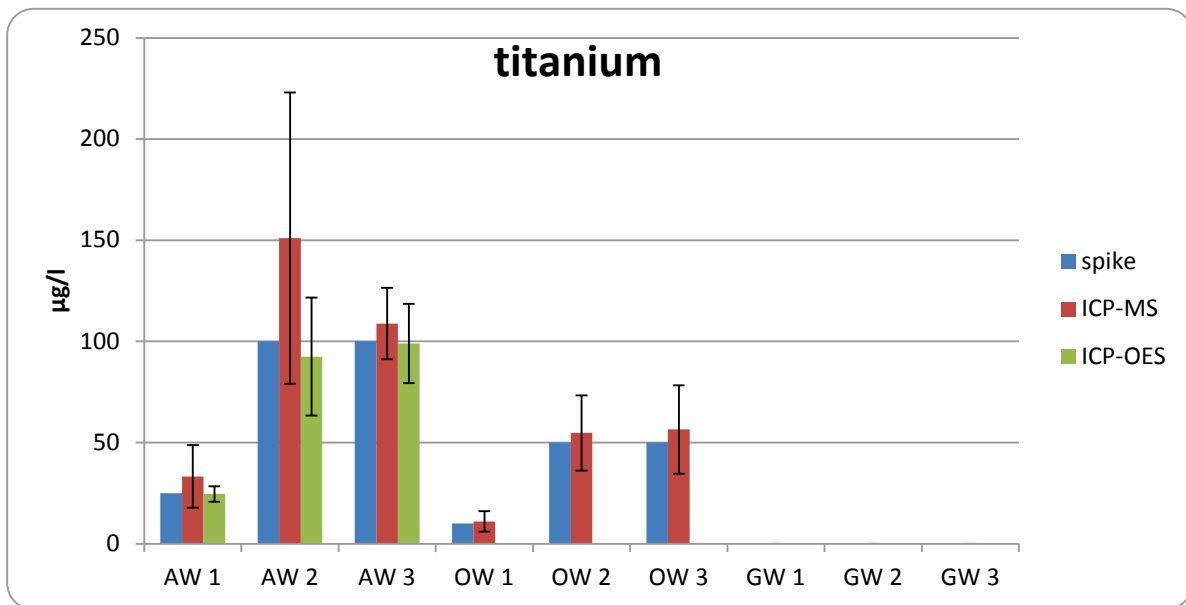


Figure 34: resultaten proefronde voor de bepaling van Ti in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

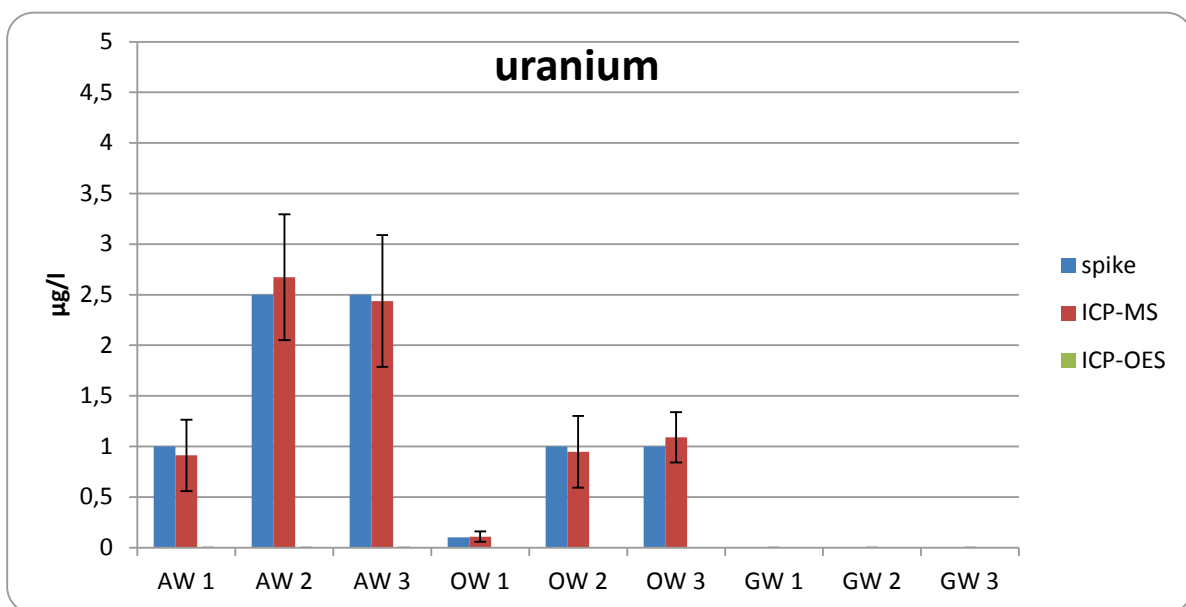


Figure 35: resultaten proefronde voor de bepaling van U in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

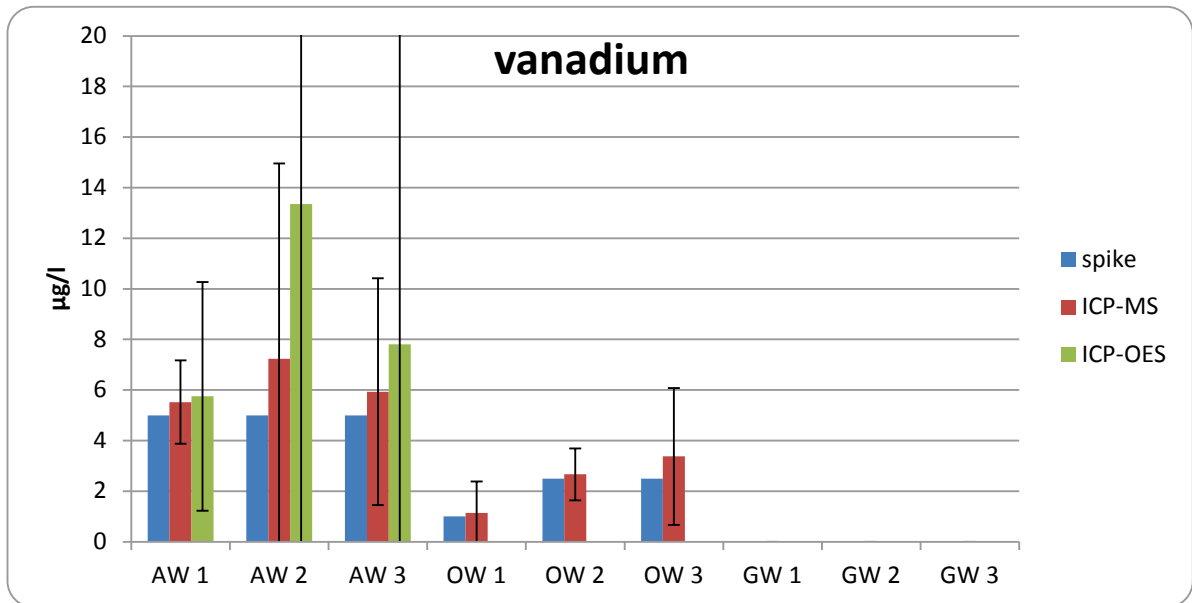


Figure 36: resultaten proefronde voor de bepaling van V in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

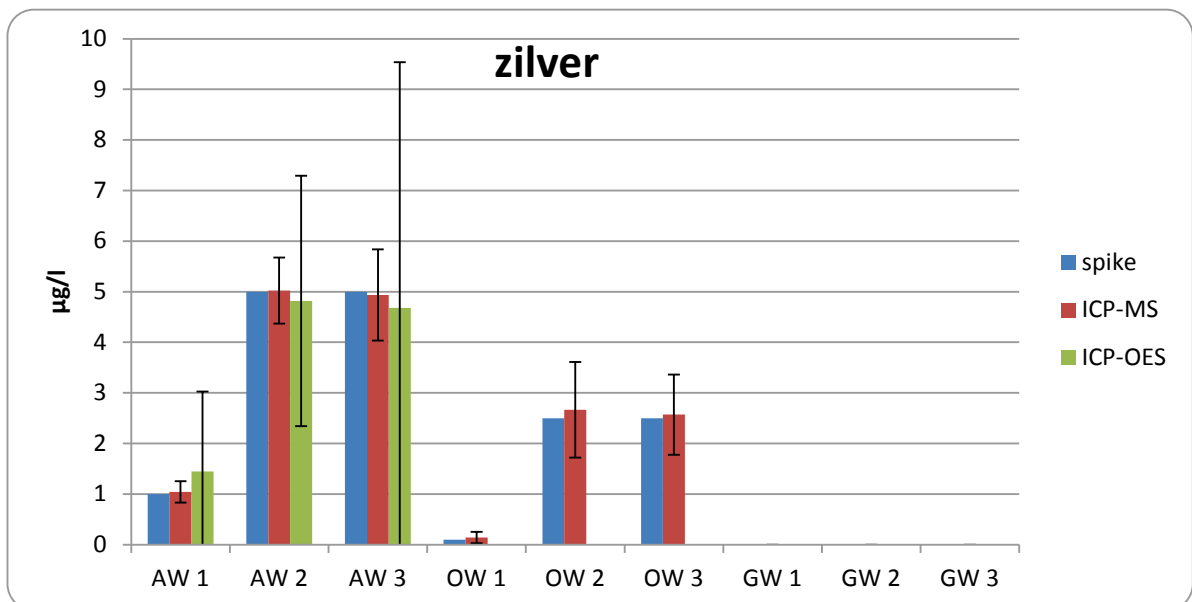


Figure 37: resultaten proefronde voor de bepaling van Ag in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

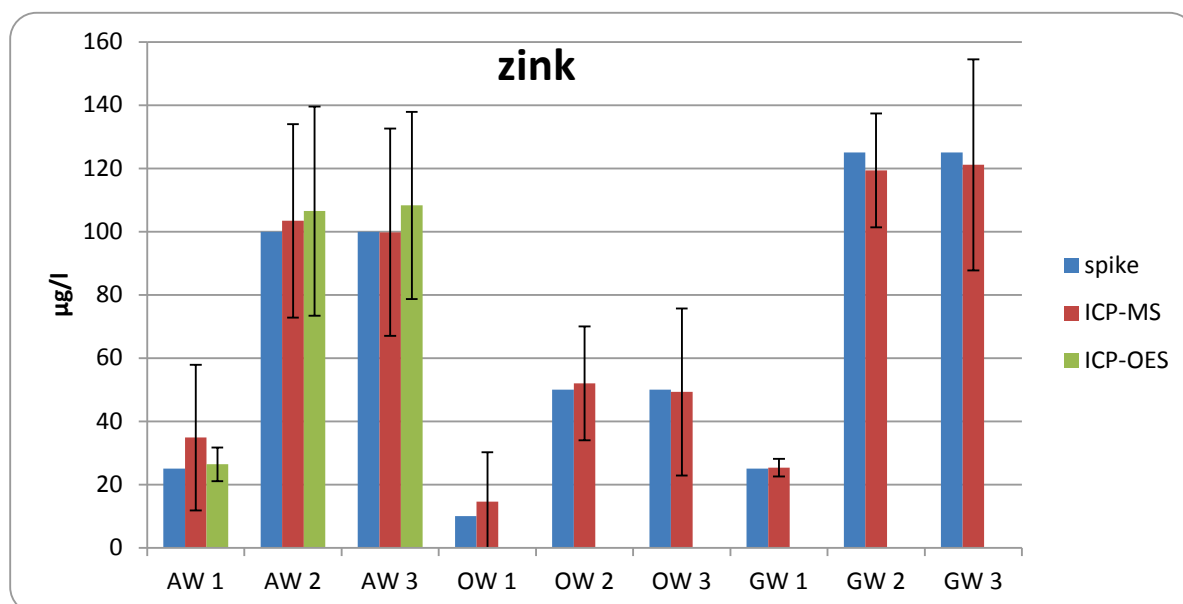
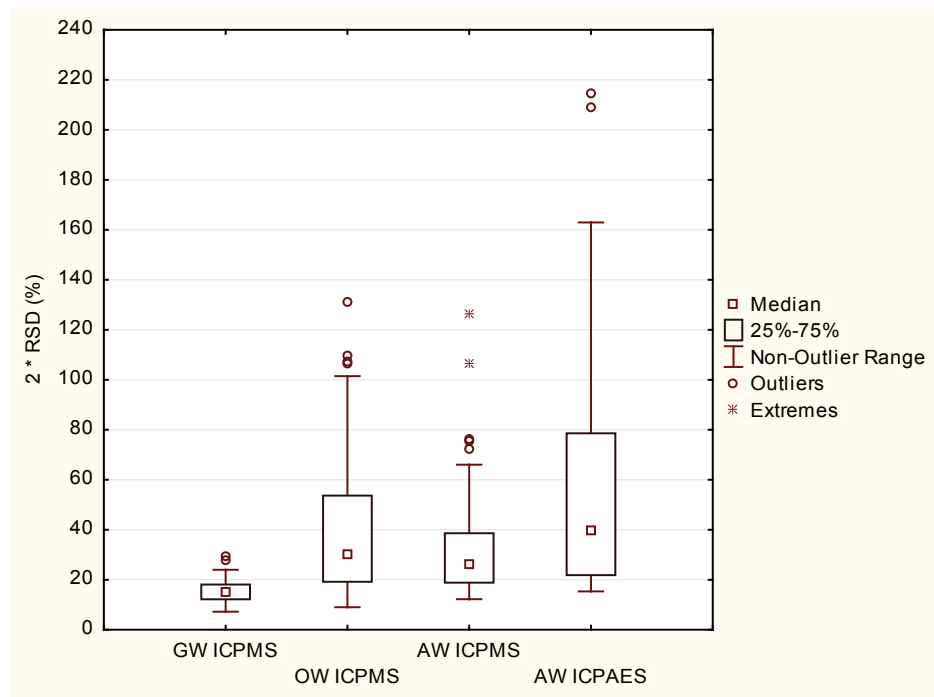


Figure 38: resultaten proefronde voor de bepaling van Zn in afval-, oppervlakte- en grondwater (foutvlag is 95 % CI).

6.5. PRECISIE EN JUISTHEID

De precisie werd berekend als $2 \times$ relatieve standaard afwijkingen ($2 \times \text{RSD}_{\%}$, zie §6.2) bekomen voor alle elementen in de proefronde (m.u.v. Fe, B en Al) zijn uitgezet per type water in onderstaande figuur



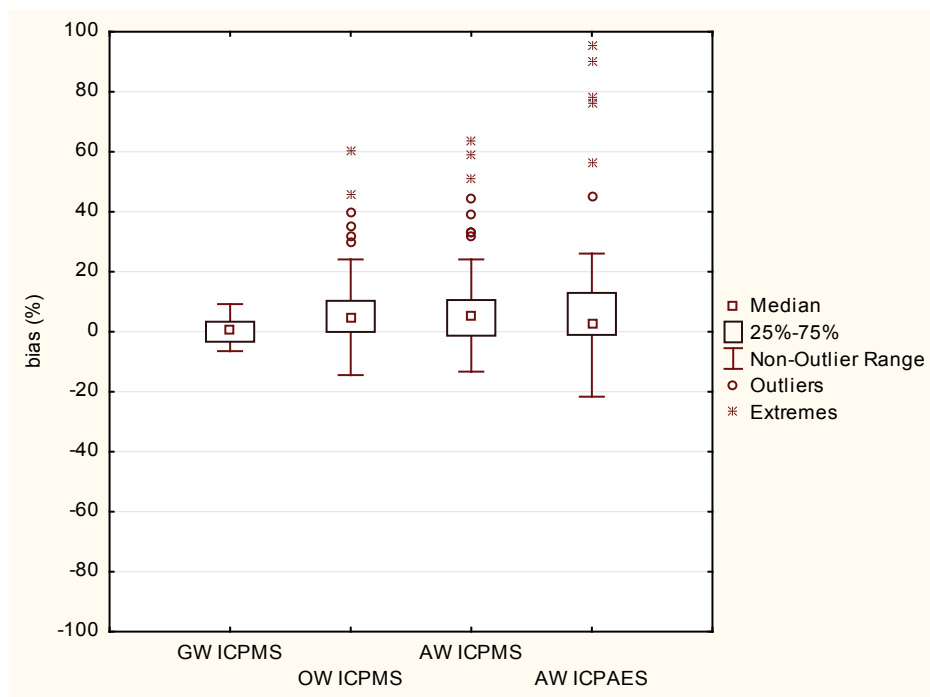
De berekende mediaanwaarde van de precisie (95 %CI) bedraagt:

- 15 % voor de bepaling van elementen met ICP-MS in grondwater,
- 30 % voor de bepaling van elementen met ICP-MS in afval- en oppervlaktewater,
- 40 % voor de bepaling van elementen met ICP-OES in afval- en oppervlaktewater,

De grotere spreiding die wordt vastgesteld bij de ICP-OES bepaling is mede veroorzaakt door de lagere concentraties van de proefronde (concentraties rond bepalingsgrens).

De juistheid berekend als relatieve bias,

$$\frac{[\mu (\text{consensuswaarde, zie §6.2}) - \text{gespikte waarde (zie § HOOFDSTUK 4)}]}{\text{gespikte waarde}}$$
 en dit bekomen voor alle elementen in de proefronde (m.u.v. Fe, B en Al) zijn uitgezet per type water in onderstaande figuur.



De berekende mediaanwaarde van de bias (95 %CI) bedraagt:

- + 1 % voor de bepaling van elementen met ICP-MS in grondwater,
- + 5 % voor de bepaling van elementen met ICP-MS in afval- en oppervlaktewater,
- + 2 % voor de bepaling van elementen met ICP-OES in afval- en oppervlaktewater,

De extreem positieve bias waarden ($> + 20$ %) zijn te wijten aan een combinatie van onvoldoende ondervangen van spectrale interferenties (bv. As, Se, V, Zn), bijdrage van contaminaties bij aanmaak synthetische monsters (bv. Cu, Zn) en de relatief grotere bijdrage van de blanco bij de analyse van verdunningen. De afwezigheid van extreem negatieve bias waarden (< -20 %) heeft onder meer te maken met de vooropgestelde ondergrens op de terugvinding van de interne standaard (minimum 70 %).

6.6. ANALYSE ICP-MS EXPERT LABORATORIA

De verschillende synthetische monsters werden eveneens geanalyseerd met volgende instrumenten:

- ICP-MS , iCAP Q Thermo Scientific, PFA verstuiver met FAST loop injectie (1 ml), 1/1 toevoegen interne standaard, He + standaard mode.
- ICP-MS Agilent 7900, Integrated Sample Introduction System (ISIS 3) en Ultra High Matrix Introduction (UHMI), He (low/high flow), H₂ en standaard mode,
- ICP-MS Nexion 300s Perkin Elmer, He (low/high flow), DRC (NH₃) en standaard mode

In onderstaande figuren wordt een overzicht gegeven van deze analyses.

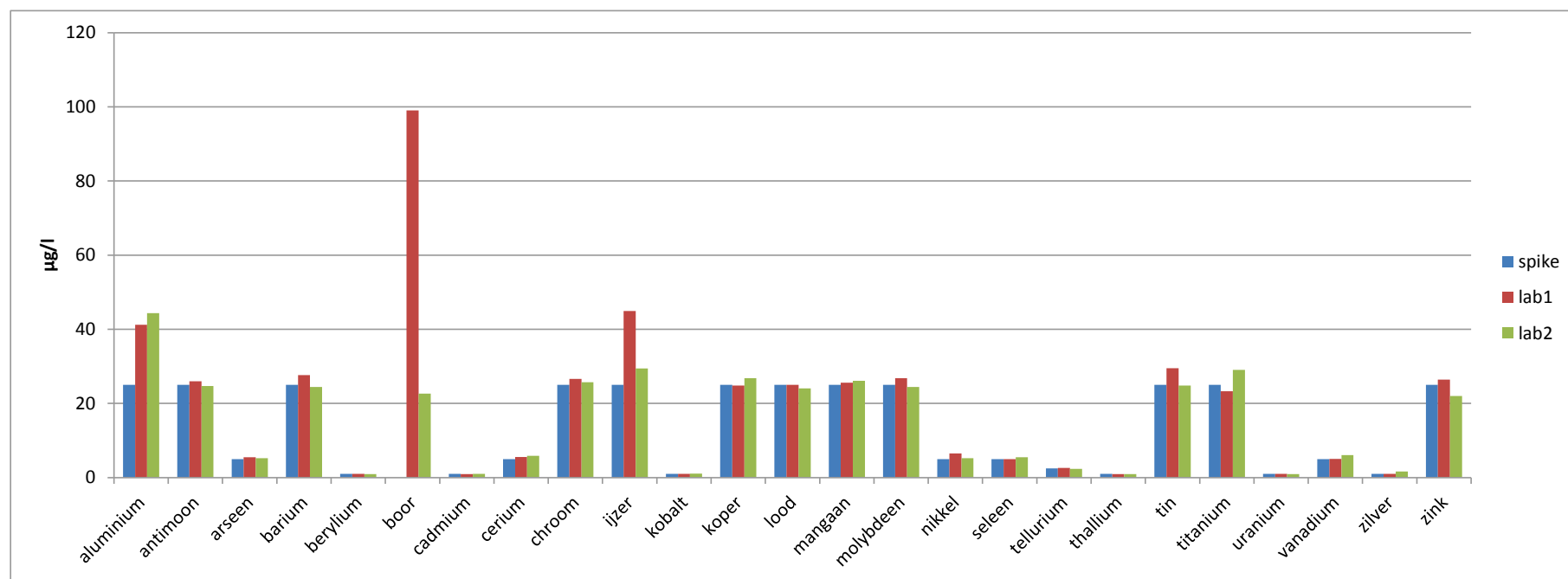


Figure 39: overzicht gemeten concentraties met ICP-MS (en spike waarde) voor de verschillende elementen in synthetisch afvalwater 1.

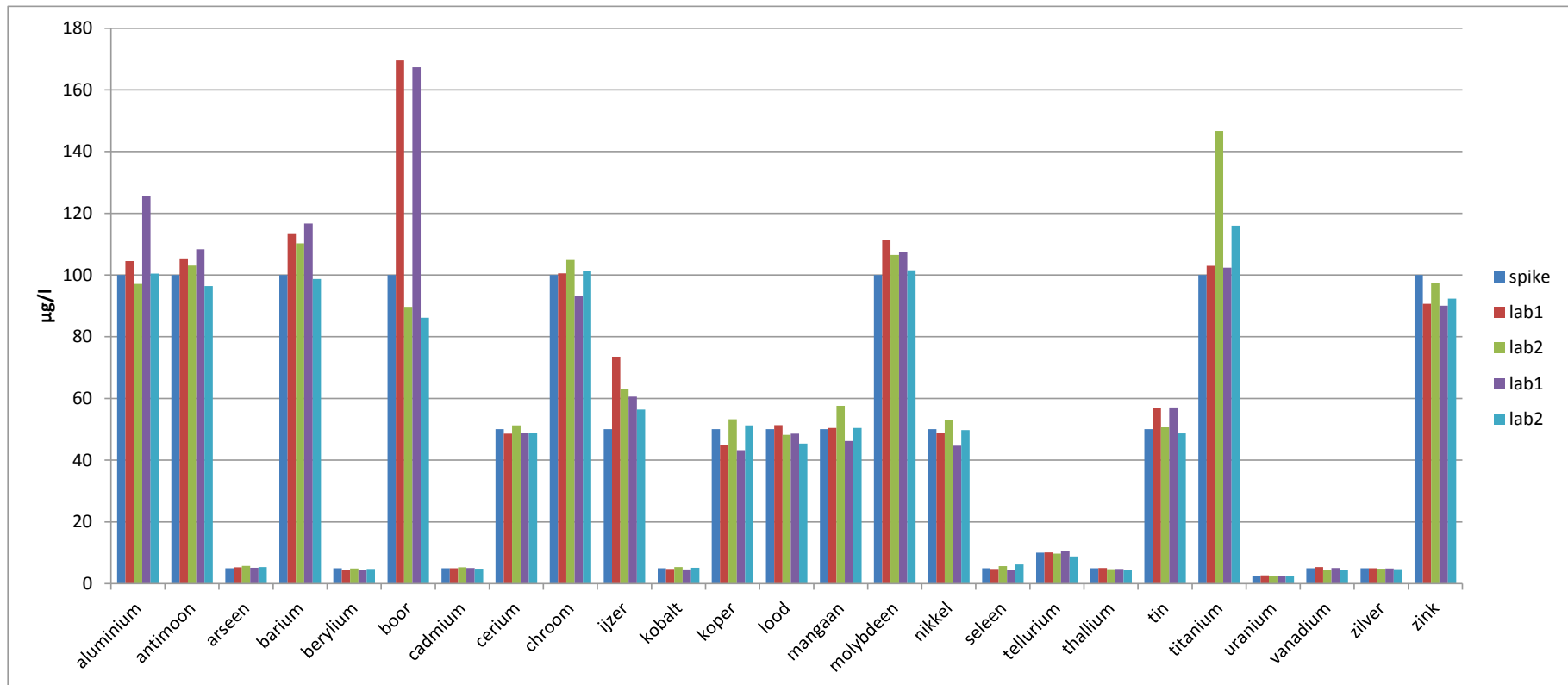


Figure 40: overzicht gemeten concentraties met ICP-MS (en spike waarde) voor de verschillende elementen in synthetisch afvalwater 2 en 3.

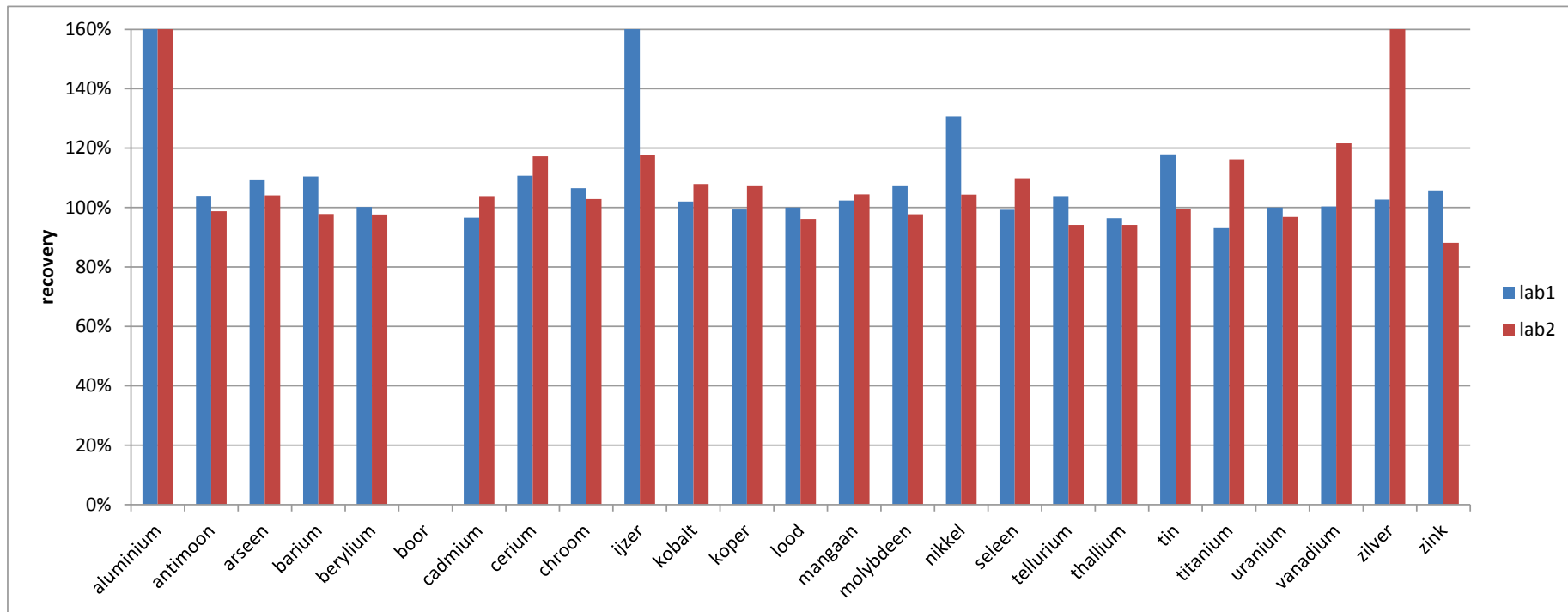


Figure 41: overzicht van de terugvinding van de spike waarde (%) voor de verschillende elementen bepaald met ICP-MS in synthetisch afvalwater 1.

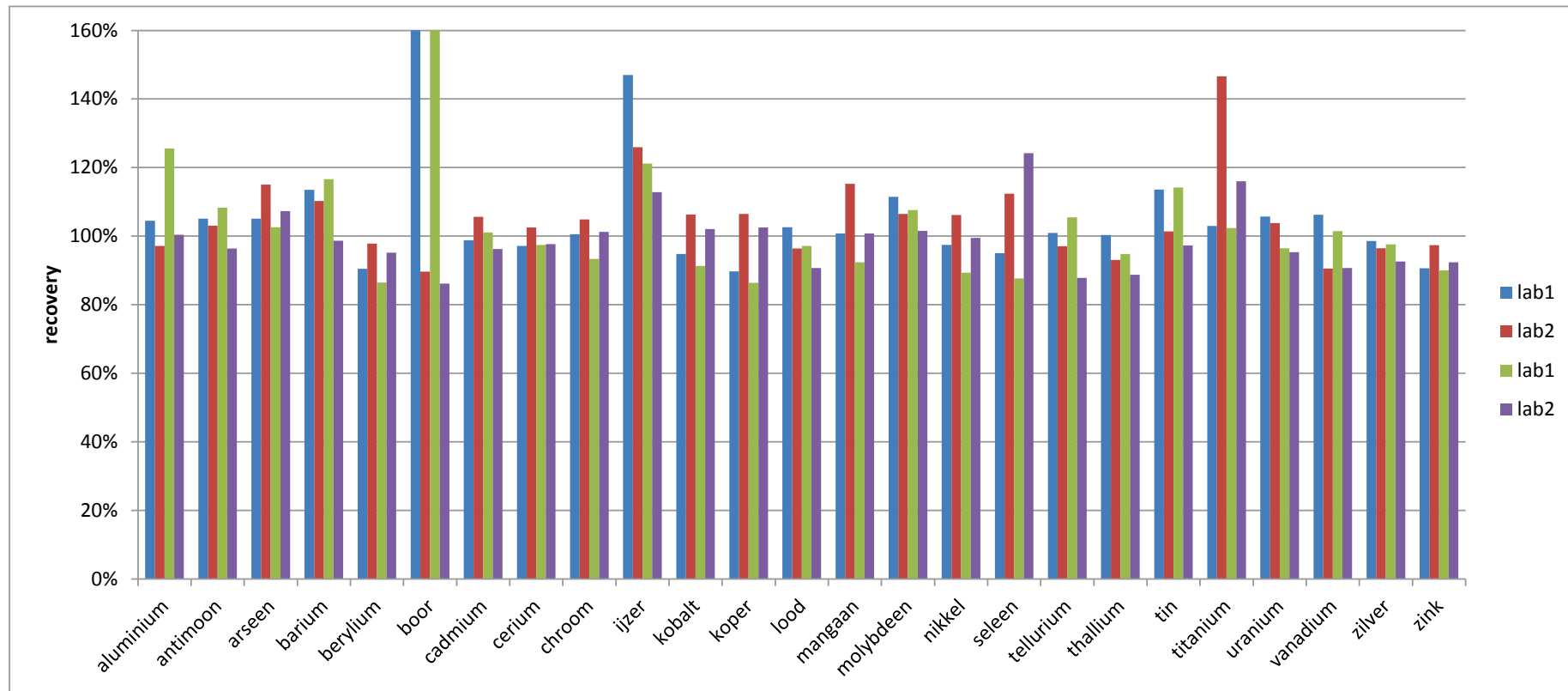


Figure 42: overzicht van de terugvinding van de spike waarde (%) voor de verschillende elementen bepaald met ICP-MS in synthetisch afvalwater 2 en 3.

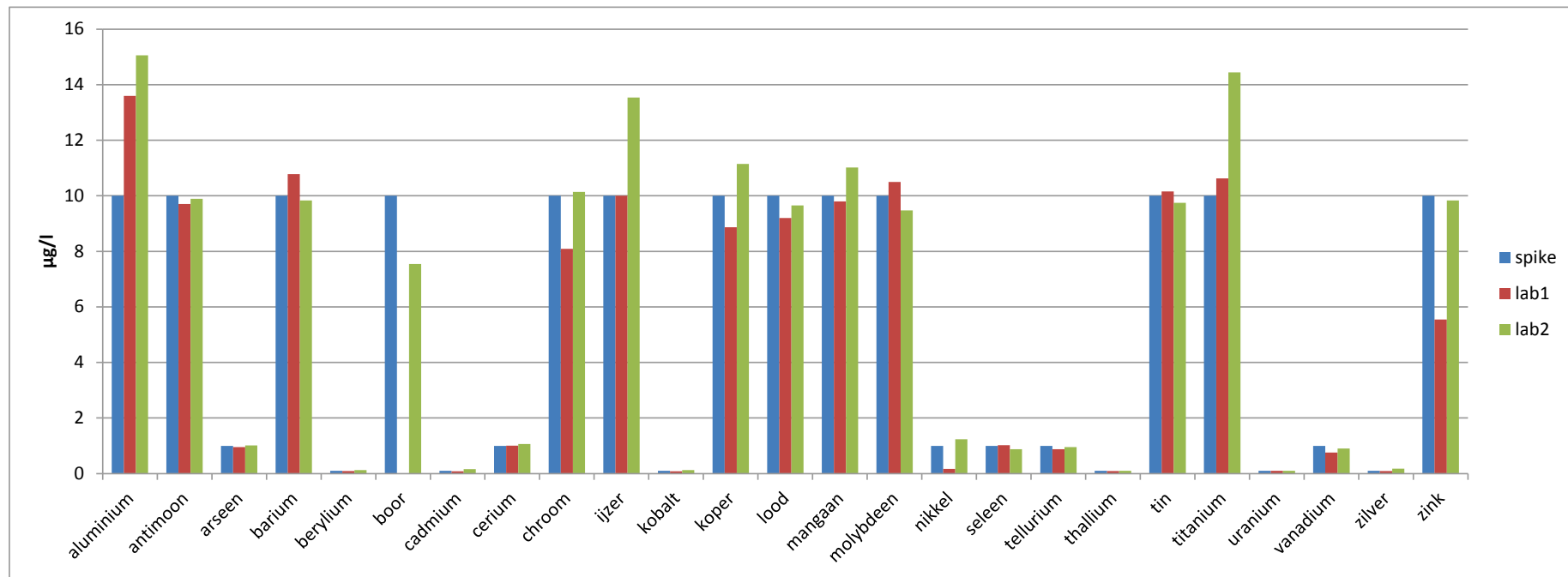


Figure 43: overzicht gemeten concentraties met ICP-MS (en spike waarde) voor de verschillende elementen in synthetisch oppervlaktewater 1.

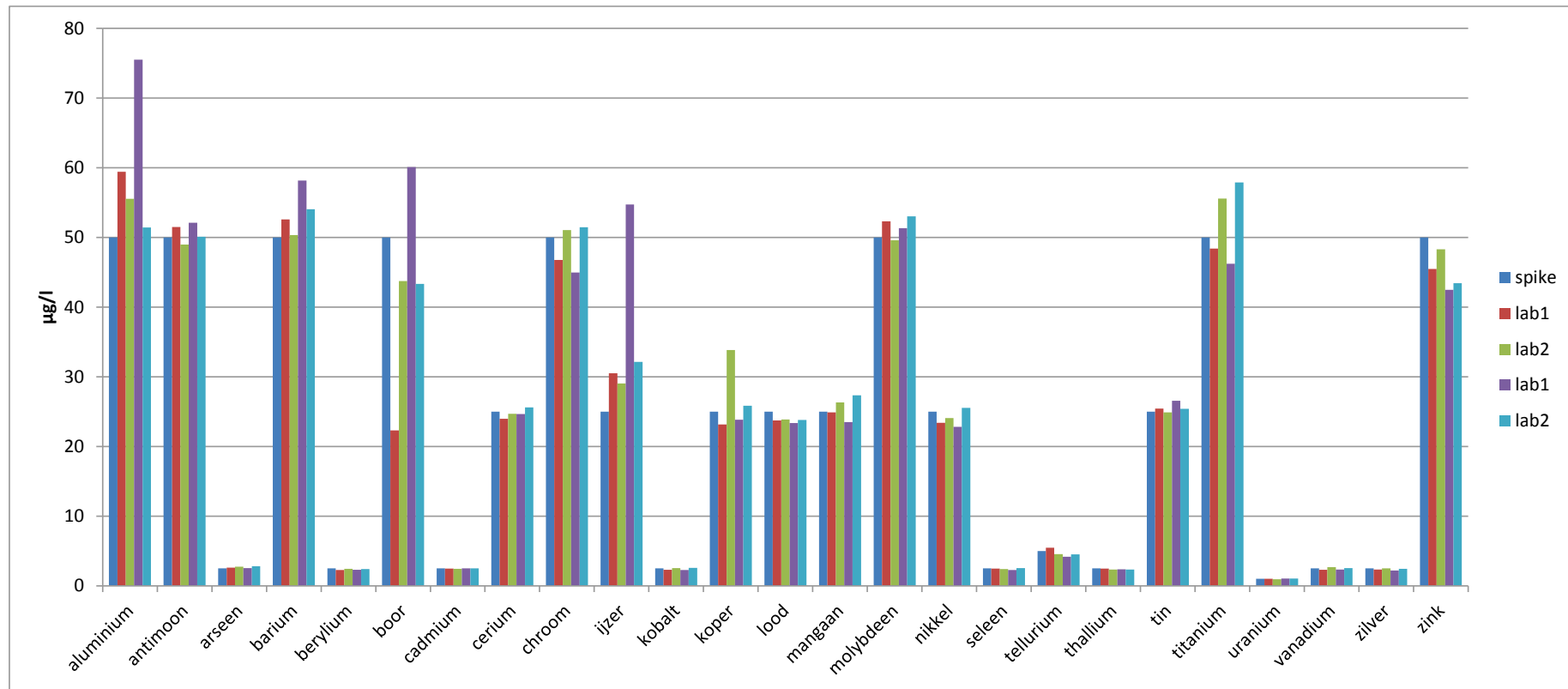


Figure 44: overzicht gemeten concentraties met ICP-MS (en spike waarde) voor de verschillende elementen in synthetisch oppervlaktewater 2 en 3.

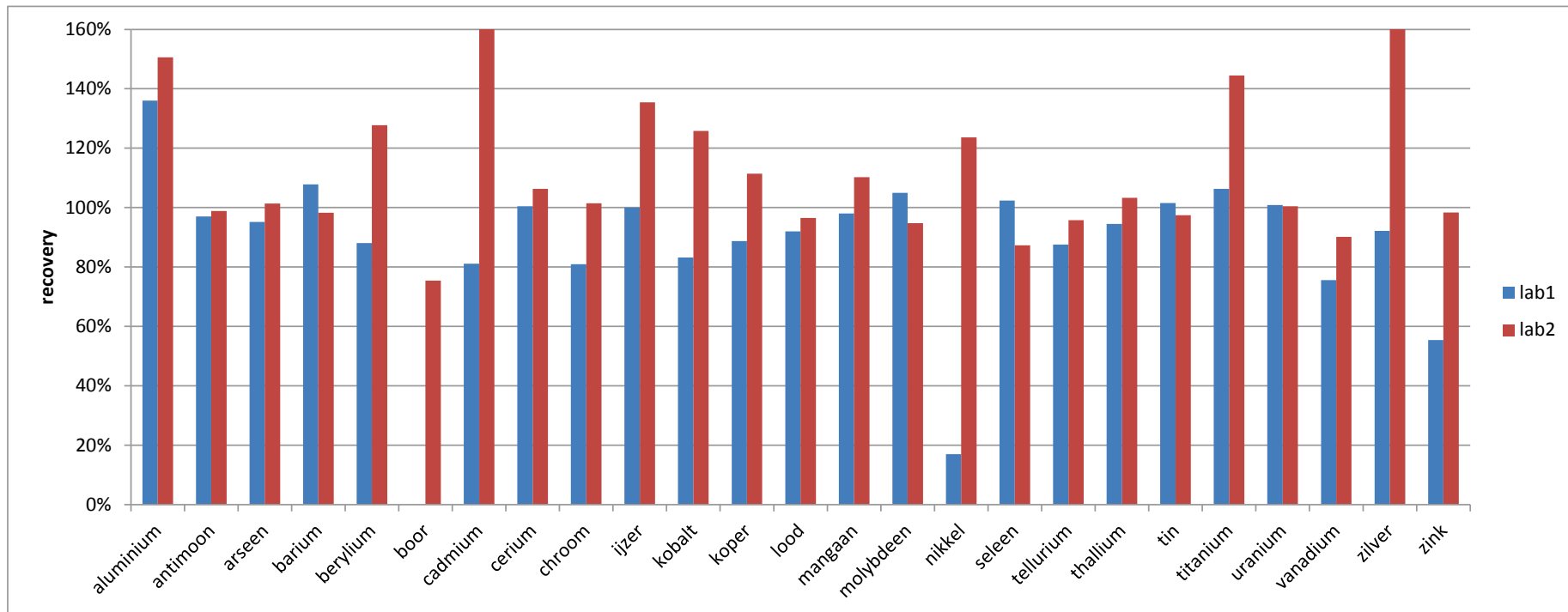


Figure 45: overzicht van de terugvinding van de spike waarde (%) voor de verschillende elementen bepaald met ICP-MS in synthetisch oppervlaktewater
1.

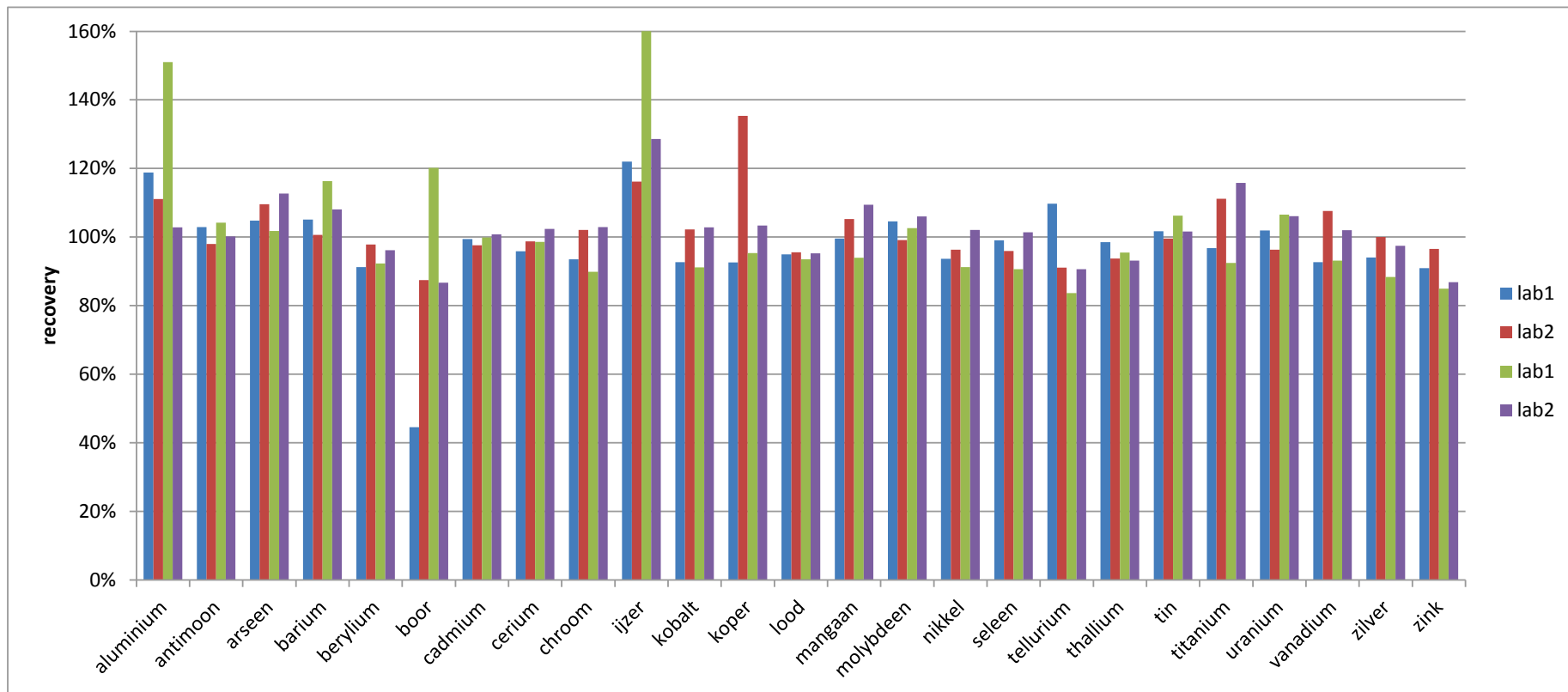


Figure 46: overzicht van de terugvinding van de spike waarde (%) voor de verschillende elementen bepaald met ICP-MS in synthetisch oppervlaktewater 2 en 3.

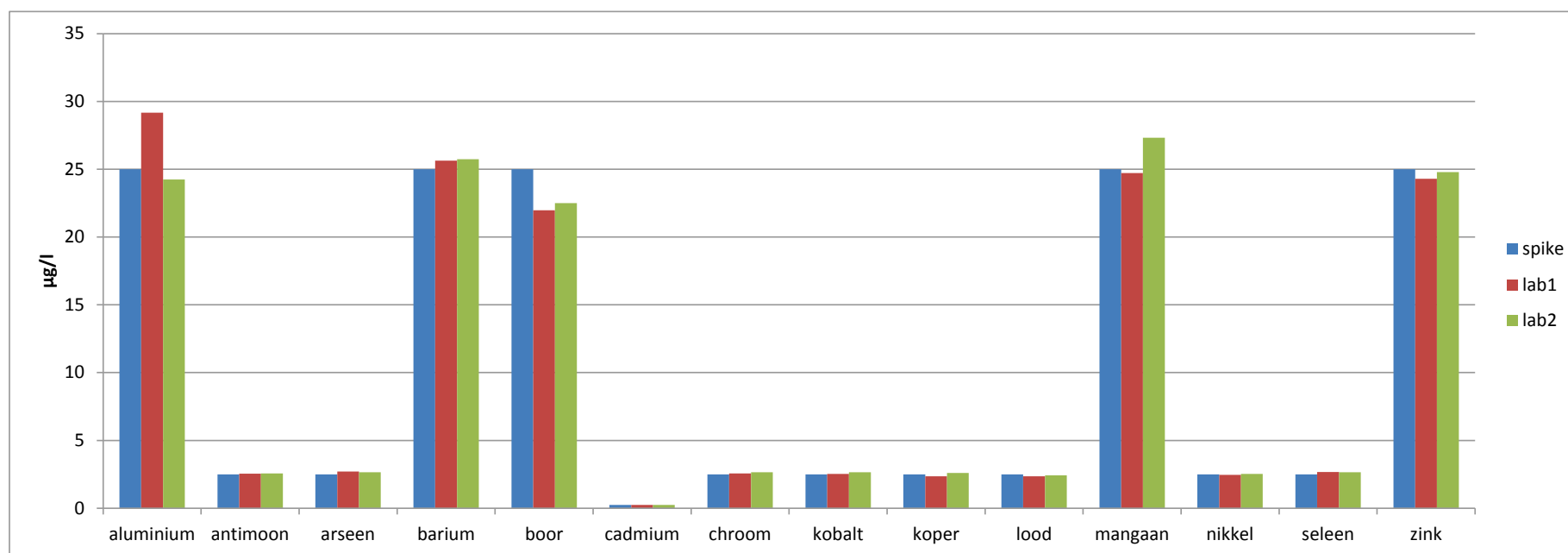


Figure 47: overzicht gemeten concentraties met ICP-MS (en spike waarde) voor de verschillende elementen in synthetisch grondwater 1.

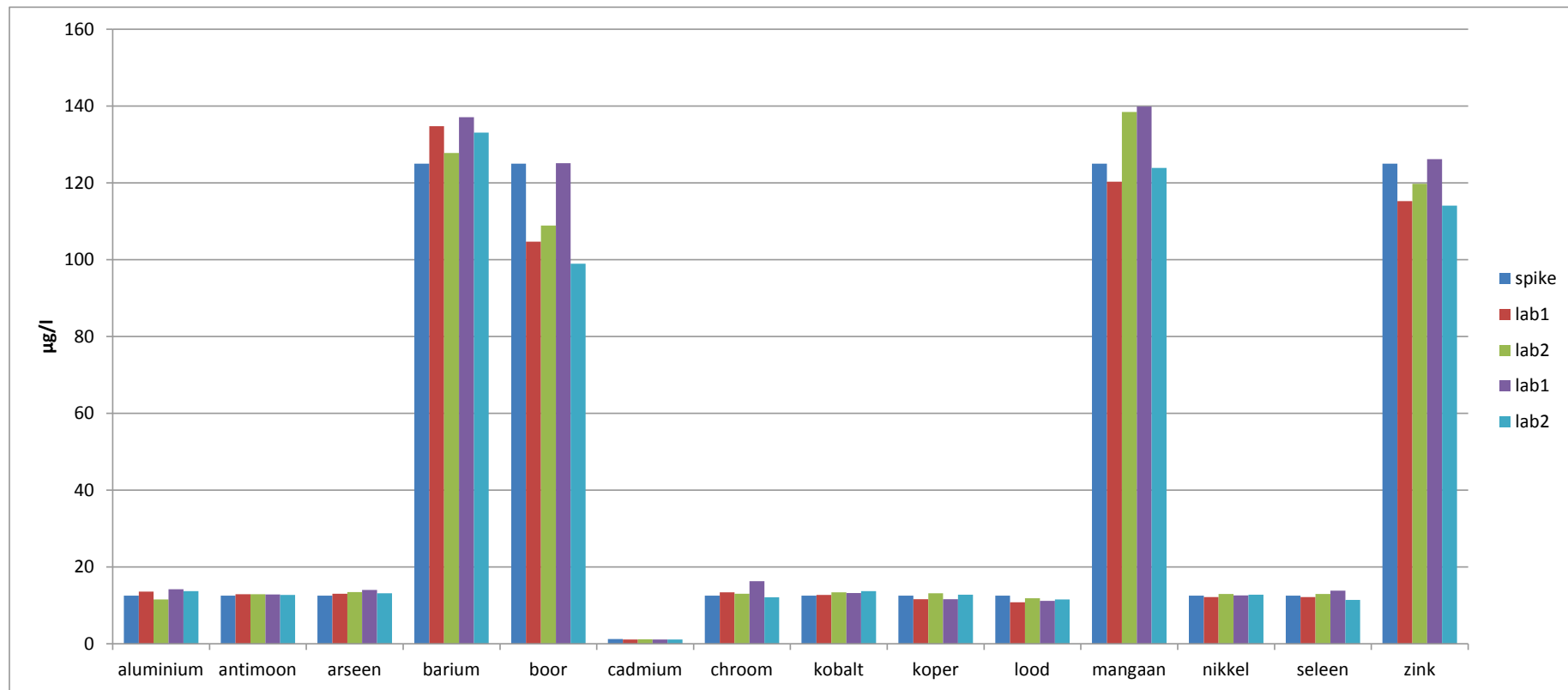


Figure 48: overzicht gemeten concentraties met ICP-MS (en spike waarde) voor de verschillende elementen in synthetisch grondwater 2 en 3.

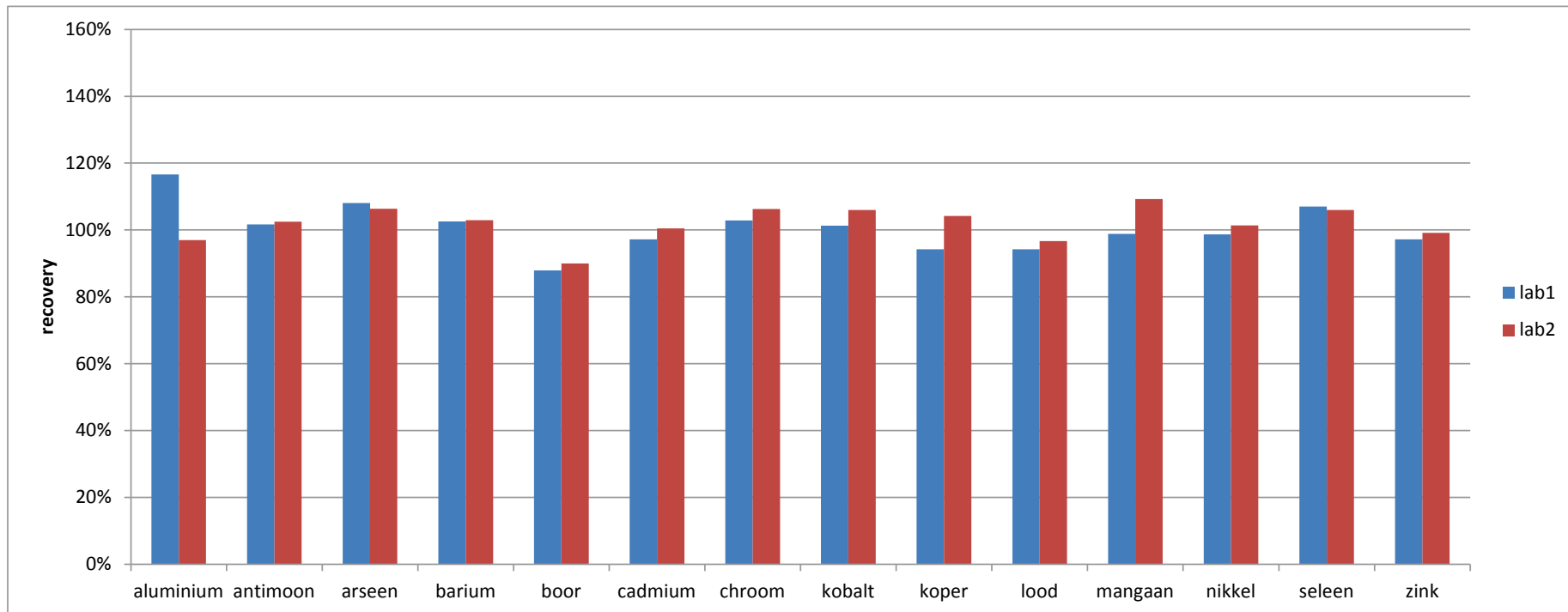


Figure 49: overzicht van de terugvinding van de spike waarde (%) voor de verschillende elementen bepaald met ICP-MS in synthetisch grondwater 1.

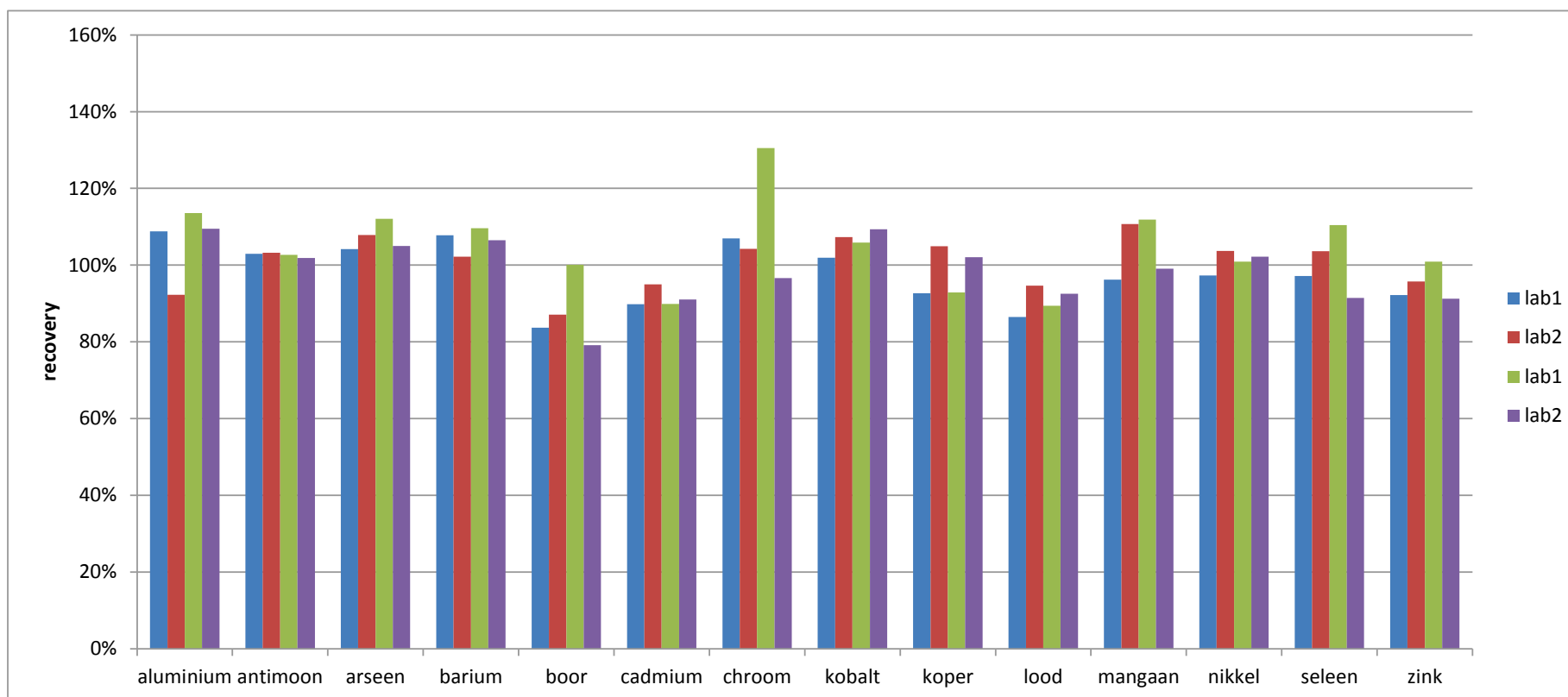


Figure 50: overzicht van de terugvinding van de spike waarde (%) voor de verschillende elementen bepaald met ICP-MS in synthetisch grondwater 2 en 3.

De resultaten van de ICP-MS analyses door expert laboratoria geven aan dat de huidige generatie van (quadrupool) ICP-MS instrumenten (gecombineerd met innovatieve monsterintroductiesystemen) kunnen ingezet worden voor de bepaling van elementen in afval-, oppervlakte- en grondwater.

Door 2 erkende laboratoria werden eveneens analyses uitgevoerd met hoge resolutie ICP-MS (Element II, Thermo Scientific). De gerapporteerde data met dit type instrument door de 2 erkende laboratoria toonden geen meerwaarde aan naar gevoeligheid of ondervangen van spectrale interferenties in vergelijking met de data van de expert laboratoria gebruik makend van quadrupool ICP-MS.

6.7. BESLUIT PROEFRONDE

Bij de bepaling van elementen in afvalwater kan voor de elementen As, Be, Cd, Co, Se, Tl, U, V en Ag niet worden voldaan aan het criterium 30 % van het indelingscriterium (GS). Voor de elementen Be, Se, Tl, en Ag is de ICP-MS voorgestelde rapportagegrens groter dan het indelingscriterium, en kan bijgevolg een overschrijding niet analytisch worden getoetst. Bij de bepaling van elementen in oppervlaktewater, kan enkel voor de elementen Be en Tl de basismilieukwaliteitsnorm niet analytisch worden getoetst. Voor de bepaling van elementen in grondwater, voldoen alle bepalingsgrenzen aan het criterium $< 30\%$ van de normwaarde.

Bij de bepaling van Al, Fe en B met ICP-MS werden grote spreidingen vastgesteld tussen de resultaten van de erkende laboratoria, hierbij wordt verondersteld dat dit o.a. een gevolg is van contaminatie (blanco). Een procedure blanco wordt steeds mee geanalyseerd en gecontroleerd, blanco correctie is facultatief. Bij de bepaling van As, Se, Ti, V en Zn met ICP-MS worden grote meetspreidingen vastgesteld op concentratieniveaus rond de normwaarde, hierbij wordt verondersteld dat dit o.a. een gevolg is van het onvoldoende ondervangen van spectrale interferenties.

Algemeen kan worden gesteld dat de mediaan van de inter-laboratorium precisie (95 % confidentie interval) voor de bepaling van elementen:

- 15 % bedraagt voor de bepaling van elementen met ICP-MS in grondwater,
- 30 % bedraagt voor de bepaling van elementen met ICP-MS in afval- en oppervlaktewater,
- 40 % bedraagt voor de bepaling van elementen met ICP-OES in afval- en oppervlaktewater,

(De grotere spreiding die wordt vastgesteld bij de ICP-OES bepaling is mede veroorzaakt door de lagere concentraties van sommige elementen in de synthetische monsters).

Dit wil zeggen dat, bv. voor de bepaling van elementen met ICP-MS in de 3 synthetische afvalwaters, 50 % van de vastgestelde inter-laboratorium spreiding tussen de erkende laboratoria $> 30\%$.

HOOFDSTUK 7. OVERZICHTSTABEL RAPPORTAGEGRENZEN

Voor het afleiden van de rapportagegrenzen van elementen in afval-, oppervlakte en grondwater wordt verwezen naar hoofdstuk 6. In dit hoofdstuk wordt de onderbouwing van de rapportagegrenzen gegeven van de overige anorganische parameters in oppervlakte- en grondwater enerzijds en voor de organische parameters in drink, oppervlakte- en grondwater anderzijds

7.1. RAPPORTAGEGRENZEN VOOR NUTRIËNTEN IN OPPERVLAKE- EN GRONDWATER

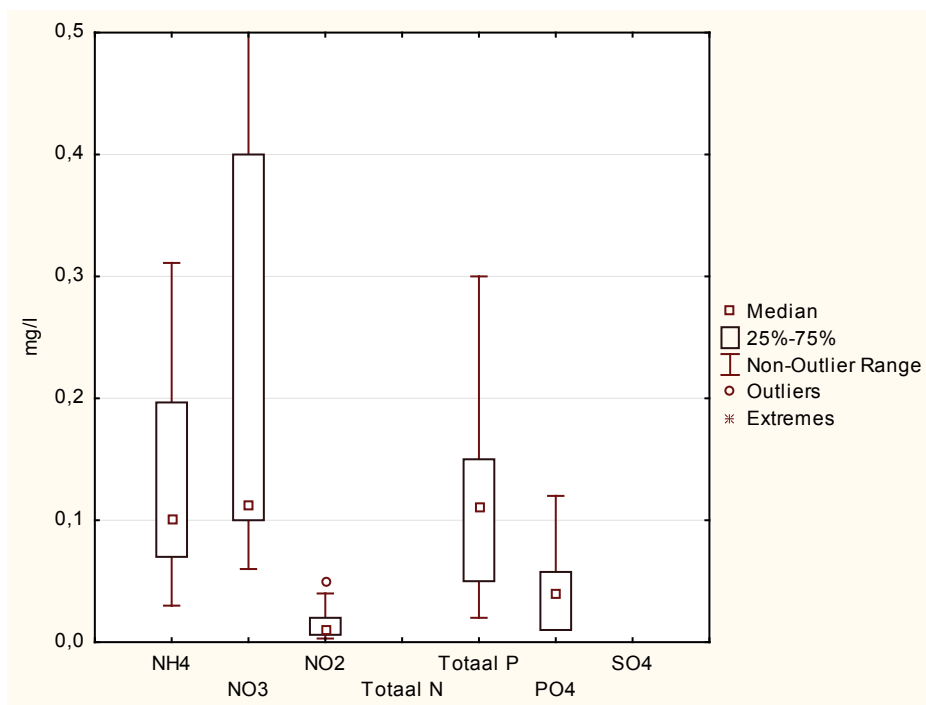
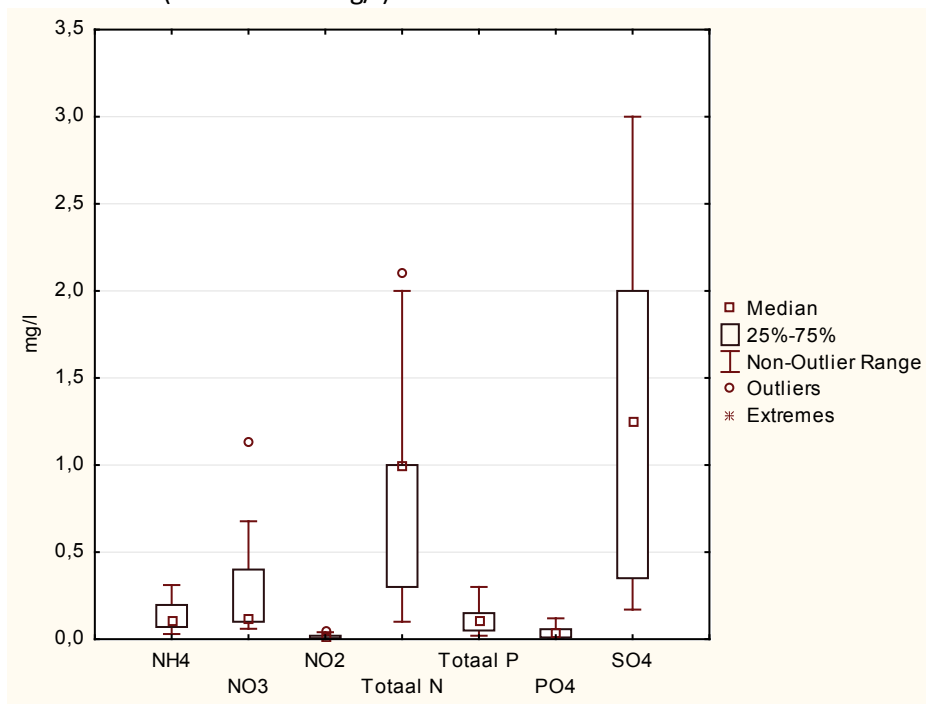
Voor de parameters ammonium, nitriet, nitraat, totaal stikstof, totaal fosfor, orthofosfaat en sulfaat werd aan de erkende laboratoria bepalingsgrenzen opgevraagd. Van 12 erkende laboratoria werden bepalingsgrenzen ontvangen. Voor de parameters ammonium, nitriet, nitraat, orthofosfaat en sulfaat werden volgende bepalingsmethodes opgegeven:

- WAC/III/C/001 Bepaling van opgeloste anionen door vloeistofchromatografie. Bepaling van bromide, chloride, fluoride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat
- WAC/III/C/002 Bepaling van ionen met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie – ammonium, chloride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat
- WAC/III/C/010 Bepaling van het gehalte aan orthofosfaat met behulp van doorstroomanalyse
- WAC/III/D/031 Bepaling van het gehalte aan nitrietstikstof en nitraatstikstof en de som van beide met behulp van doorstroomanalyse
- WAC/III/E/021 Bepaling van het gehalte aan ammonium stikstof met behulp van doorstroomanalyse

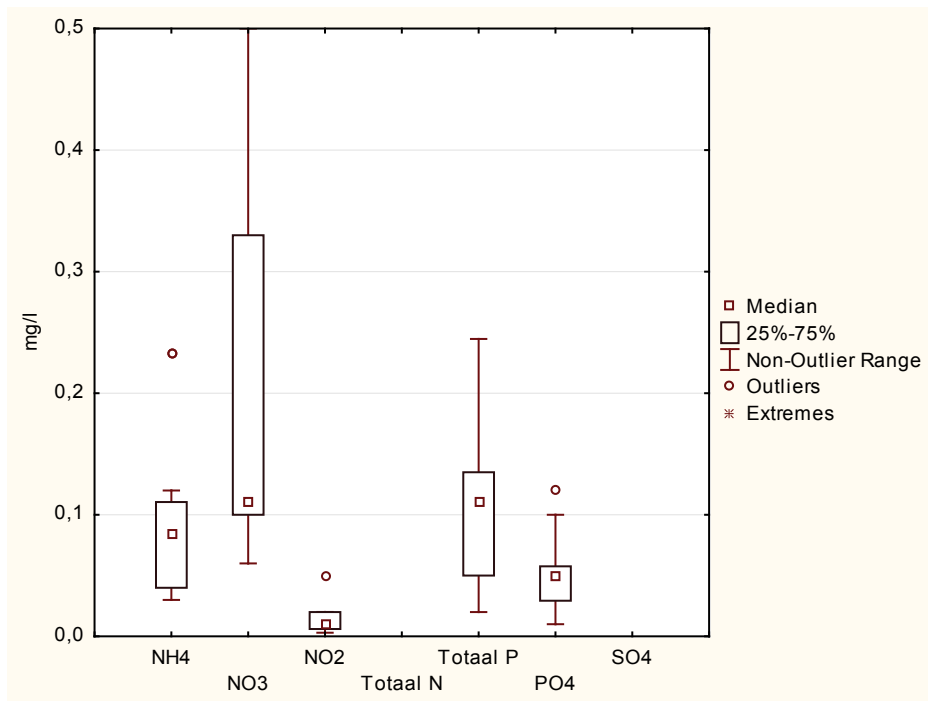
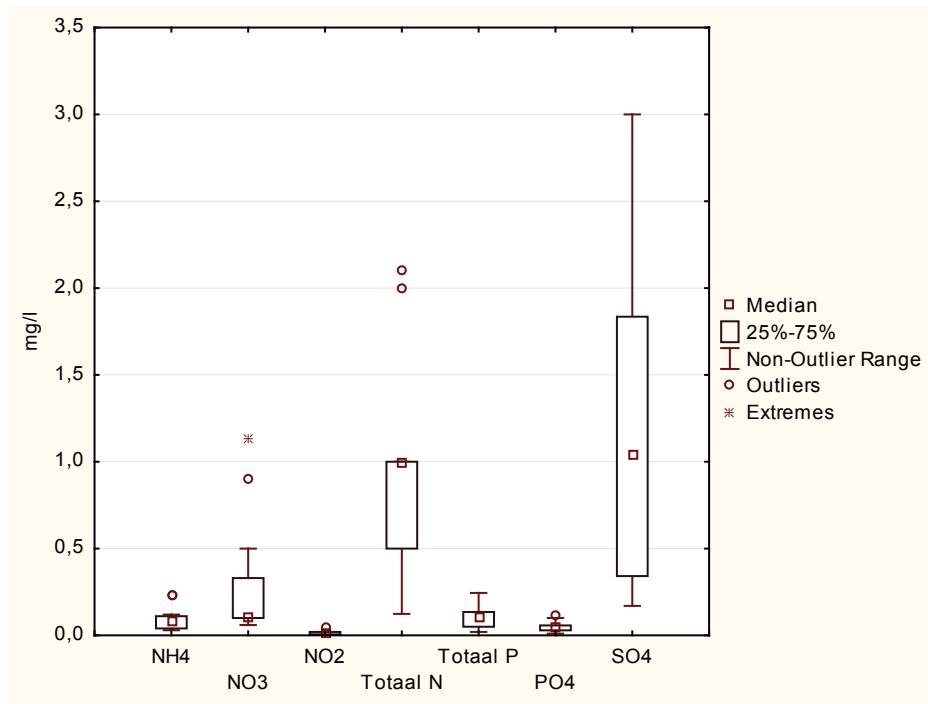
Voor de parameters totaal N en P werden volgende bepalingsmethodes opgegeven:

- WAC/III/D/030 Bepaling van Kjeldahl-stikstof. Methode na mineralisatie met selenium
- WAC/III/D/031 Bepaling van het gehalte aan nitrietstikstof en nitraatstikstof en de som van beide met behulp van doorstroomanalyse
- WAC/III/D/032 Bepaling van het totaal stikstofgehalte na oxidatieve digestie met peroxodisulfaat
- WAC/III/D/033 Bepaling van het totaal stikstofgehalte na oxidatie tot stikstofdioxiden
- WAC/III/C/010 Bepaling van het gehalte aan orthofosfaat met behulp van doorstroomanalyse
- WAC/III/B/010 Bepaling van de geselecteerde elementen met inductief gekoppeld plasma - atomaire emissiespectrometrie
- WAC/III/B/011 Bepaling van elementen met inductief gekoppeld plasma - massaspectrometrie (ICP-MS)

In onderstaande figuren wordt een overzicht gegeven van de gerapporteerde bepalingsgrenzen voor oppervlaktewater (eenheden in mg/l).



In onderstaande figuren wordt een overzicht gegeven van de gerapporteerde bepalingsgrenzen voor grondwater.



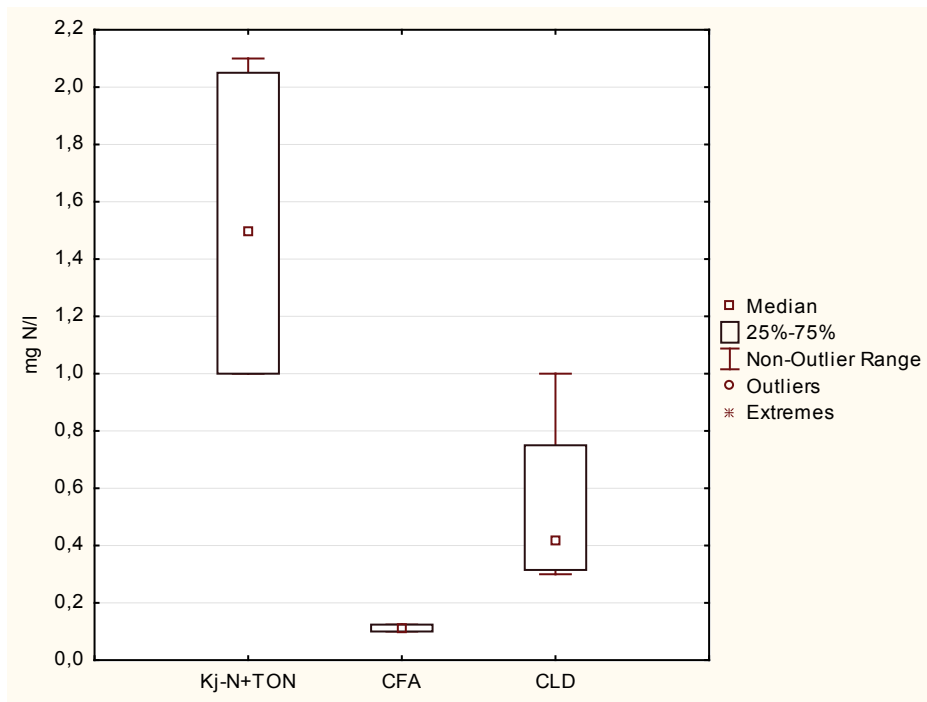
In onderstaande tabel zijn de relevante milieukwaliteitsnormen en de bepalingsgrenzen samengevat gerapporteerd door de erkende laboratoria (75 en 50 percentiel waarden).

		MKN	30%	grondwater		MKN	30%	opp. water	
				75 perc	50 perc			75 perc	50 perc
ammonium	mg N/l	0,39	0,12	0,11	0,09			0,18	0,10
nitraat	mg N/l	11,3	3,4	0,33	0,11	5,65	1,70	0,40	0,11
nitriet	mg N/l	0,030	0,01	0,020	0,010	0,200	0,06	0,020	0,010
totaal stikstof	mg N/l			1,00	1,00	1,00	0,30	1,00	1,00
totaal fosfor	mg P/l			0,13	0,11	0,03	0,01	0,15	0,11
totaal fosfor (rivieren)	mg P/l					0,14	0,04	0,15	0,11
orthofosfaat	mg P/l	0,44	0,13	0,054	0,049	0,070	0,021	0,054	0,040
sulfaat	mg S/l			1,75	1,04	15	4,50	2,00	1,25

Voor grondwater zijn de 75 percentielwaarden van de gerapporteerde BG voor ammonium, nitraat en orthofosfaat < 30 % MKN. Voor nitriet is de 50 percentiel waarde gelijk aan de MKN.

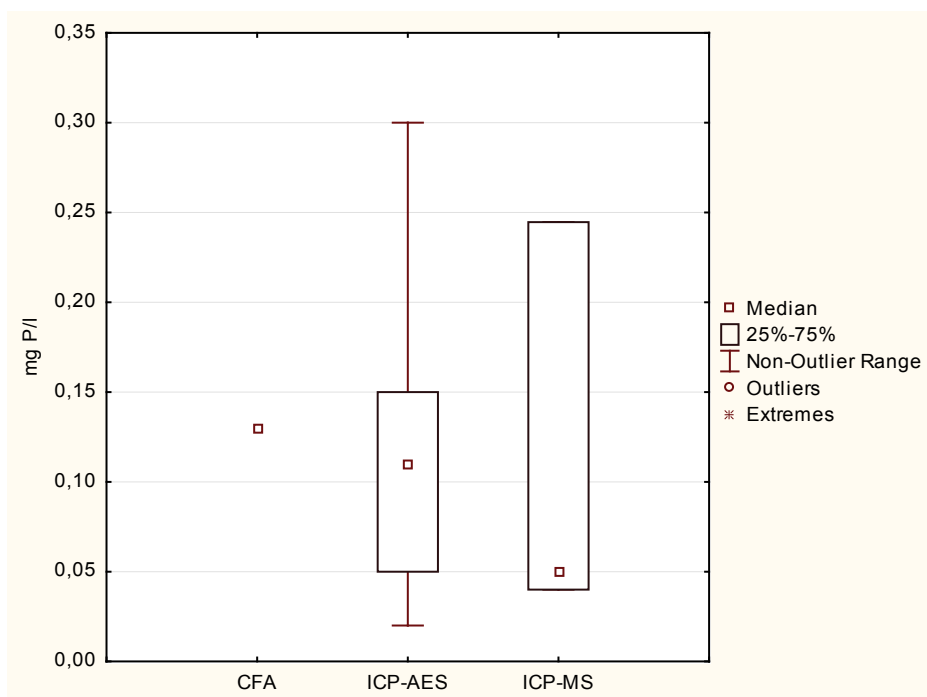
Voor oppervlaktewater zijn de 75 percentielwaarden van de gerapporteerde BG voor nitraat, nitriet en sulfaat < 30 % MKN. Voor orthofosfaat is de 75 percentielwaarden van de gerapporteerde BG < MKN. Voor totaal N, totaal P wordt vastgesteld dat de 50 percentielwaarden van de gerapporteerde BG $\geq$ MKN. Voor deze parameters, stelt zich voorlopig een probleem voor het toetsen van de MKN.

Op basis van de gerapporteerde data wordt vastgesteld dat voor wat betreft totaal N, dit gerelateerd is aan het gebruik van WAC/III/D/030 (Bepaling van Kjeldahl-stikstof).



Bij gebruik van Methodes WAC/III/D/031 (doorstroomanalyse) en WAC/III/D/033 (CLD) is de bepalingsgrens in de range 0,1- 0,5 mg N/l en zou de MKN wel kunnen getoetst worden. Bijkomend onderzoek en/of optimalisatie is hierbij echter noodzakelijk.

Op basis van de gerapporteerde data wordt vastgesteld dat voor wat betreft totaal P, geen van de huidige methodes (CFA, ICP-OES, ICP-MS) voldoende gevoelig is voor het toetsten aan de MKN waarde (0,03 mg P/l en 0,14 mg P/l voor rivieren). Bijkomend onderzoek en/of optimalisatie is noodzakelijk voor deze parameter.



In onderstaande tabel zijn volgende data samengevat voor oppervlaktewater

- “MIN tot norm”: Minimale waarde milieukwaliteitsnorm voor totaal gehalte.
- “BS tot BG”: Bepalingsgrenzen voor totaal elementen zoals opgenomen in Belgisch Staatsblad (Richtlijn 2000/60/EG van het Europees Parlement en de Raad van 23 oktober 2000 tot vaststelling van een kader voor communautaire maatregelen betreffende het waterbeleid).
- “Norm 30 %”: 30 % van de minimale waarde milieukwaliteitsnorm.
- “75 perc”: 75 % percentielwaarde van de door erkende laboratoria gerapporteerde bepalingsgrenzen.
- “50 perc”: 50 % percentielwaarde van de door erkende laboratoria gerapporteerde bepalingsgrenzen.
- “Voorstel RG”: voorstel van rapportagegrens.

BG < 30 % norm
BG < 50 % norm
BG = norm
BG > norm

Parameter	Eenheid	MIN	BS	Norm			voorstel
		tot	tot	30%	75 perc	50 perc	
		norm	BG				RG
antimoon	µg/l	100	1	30	3,23	2,43	30
arseen	µg/l	5	3	1,5	1,67	0,91	2,5
barium	µg/l	70	10	21	2,73	1,86	21
beryllium	µg/l	0,1		0,03	0,56	0,11	0,5
boor	µg/l	700	200	210	189	53	210
cadmium	µg/l	0,8	0,2	0,24	0,45	0,18	0,4
chromium	µg/l	50	2	15	7,32	3,67	15
kobalt	µg/l	0,6	2	0,18	0,37	0,19	0,3
koper	µg/l	50	6	15	14,26	11,49	15
kwik	µg/l	0,3	0,03	0,09			0,15
lood	µg/l	50	2	15	2,11	1,57	15
molybdeen	µg/l	350		105	6,71	3,08	105
nikkel	µg/l	30	4	9	6,29	3,28	9
seleen	µg/l	3	2	0,9	3,66	1,32	3
tellurium	µg/l	100	2	30	2,28	0,86	30
thallium	µg/l	0,2	4	0,06	0,48	0,10	0,5
tin	µg/l	40	4	12	6,30	2,55	12
titanium	µg/l	100		30	12,55	10,50	30
uranium	µg/l	1		0,3	0,25	0,05	0,3
vanadium	µg/l	5	1	1,5	3,28	0,94	2,5
zilver	µg/l	0,4	1	0,12	0,25	0,15	0,4
zink	µg/l	200	12	60	27,12	14,46	60
thermische omstandigheden							

Parameter	Eenheid	MIN	BS	Norm			voorstel
		tot	tot	30%	75 perc	50 perc	
		norm	BG				RG
temperatuur	°C	25	-10 tot 110				
impact thermische lozing	°C						
zuurstofhuishouding							
opgeloste zuurstof (concentratie)	mg O ₂ /l	6	0,05 -20	1,8			
opgeloste zuurstof (verzadiging)	%	120		36			
biochemisch zuurstofverbruik (BZV)	mg O ₂ /l	6	1	1,8			
chemisch zuurstofverbruik (CZV)	mg O ₂ /l	30	5	9			
zoutgehalte							
elektrische geleidbaarheid	µS/cm	100		30			
chloride	mg/l	20	7,8	6			6
sulfaat	mg SO ₄ /l	15	2,6	4,5	6	3,75	4,5
verzuringstoestand							
zuurtegraad (pH)	Sörensen	4,5	2 tot 14	1,35			
nutriënten							
totaal fosfor	µg/l	1000	280	300			300
ammoniak	µg/l	30		9			
nitriet	µg N/l	200	20	60	20	10	60
totaal cyanide	µg/l	50	3	15			15
opgelost fluoride	µg/l	900	60	270			270
Kjeldahl-stikstof	mg N/l	6	0,9	1,8			1,8
nitraat	mg N/l	5,65	0,4	1,695	0,40	0,11	1,7
totaal stikstof	mg N/l	1		0,3	1,00	1,00	
totaal fosfor	mg P/l	0,03	0,28	0,009	0,15	0,11	
orthofosfaat	mg P/l	0,07	0,01	0,021	0,05	0,04	0,05
nitraat+nitriet+ammonium	mg N/l	0,49		0,147			
diversen							
zwevende stoffen	mg/l	50	3,2	15			15

In onderstaande tabel zijn volgende data samengevat voor grondwater

- AG: achtergrondniveaus voor grondwater VLAREM II bijlage 2,4,1
- GKN: grondwaterkwaliteitsnormen
- DW: minimale drempelwaarden
- MED: mediaan afgeleid op basis van ca. 80000 metingen per parameter, vooral kenmerkend voor de ondiepe watervoerende lagen (freatisch pakket).
- 95 perc: 95 percentiel afgeleid op basis van ca. 80000 metingen per parameter, vooral kenmerkend voor de ondiepe watervoerende lagen (freatisch pakket).
- 99 perc: 99 percentiel afgeleid op basis van ca. 80000 metingen per parameter, vooral kenmerkend voor de ondiepe watervoerende lagen (freatisch pakket).
- "Norm 30 %": 30 % van de minimale waarde milieukwaliteitsnorm (GKN of DW).
- "75 perc": 75 % percentielwaarde van de door erkende laboratoria gerapporteerde bepalingsgrenzen.
- "mediaan": 50 % percentielwaarde van de door erkende laboratoria gerapporteerde bepalingsgrenzen.
- "Voorstel RG": voorstel van rapportagegrens.

BG < 30 % norm
BG < 50 % norm
BG = norm
BG > norm

parameter	eenheid	AG		GKN	DW	MED	95 perc	99 perc	30% GKN/DW	75 percentieel	mediaan	voorstel RG
		min	max									
aluminium	µg/l	10	800							9,48	5,58	20
antimoon	µg/l			10					3	0,70	0,44	3
arseen	µg/l	1	60	20	10				3	0,62	0,50	3
barium	µg/l			1000					300	5,36	3,50	300
boor	µg/l	-	-	1000					300	16,80	7,40	300
cadmium	µg/l	0,05	1	5	2,5				0,75	0,07	0,05	0,75
chromium	µg/l	1	37	50					15	0,48	0,37	15
ijzer	µg/l	120	50000	20000					6000	7,71	1,00	6000
kobalt	µg/l	-	-							0,44	0,25	0,3
koper	µg/l	0,5	7	100					30	0,74	0,62	30
kwik	µg/l	-	-	1					0,3			0,3
lood	µg/l	1	18	20	10				3	0,4	0,3	3
mangaan	µg/l	20	2200	1000					300	4,0	1,8	300
nikkel	µg/l	5	60	40	23				6,9	0,9	0,7	6,9
Seleen	µg/l			10					3	1,2	0,8	3
zink	µg/l	16	250	500	305				91,5	4,8	3,9	91,5
ammonium	mg/l NH ₄ ⁺	0,08	50	0,5					0,15	0,14	0,11	0,15
calcium	mg/l	4	700			87	211	213				1,2
chloride	mg/l	33	11800			43	159	1200				9,9
fluoride	mg/l	0,16	3,3	1,5					0,45			0,45
fosfaat	mg/l PO ₄	0,05	18	1,34		0,11	1,10	5,39	0,402	0,16	0,15	0,4
kalium	mg/l	3	200			3,45	30,4	70,2				0,9
magnesium	mg/l	2	800			11,1	30	88,1				0,6
natrium	mg/l	12	6000			20	101	888				3,6
nitraat	mg/l NO ₃ ⁻	-	-	50					15	1,46	0,49	15
nitriet	mg/l NO ₂ ⁻	-	-	0,1					0,03	0,07	0,03	0,03
sulfaat	mg/l SO ₄	60	550			82	244	401		5,25	4,61	18
EC	µs/cm	440	30600			641	1381	5040				132
C	mg/l					3,9	34,5	94				
CN	µg/l			50					15			15

7.2. BEST HAALBARE BEPALINGSGRENZEN VOOR ORGANISCHE PARAMETERS IN OPPERVLAKE-, GROND- EN DRINKWATER

Bij de evaluatie van de best haalbare bepalingsgrenzen werd rekening gehouden met parameters en normwaarden zoals vermeld in:

- Bijlage 2.3.1. Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater
- Bijlage 2.4.1. Milieukwaliteits- en milieukwantiteitsnormen voor grondwater
- Vlaams reglement betreffende de bodemsanering (Vlarebo) en de hierin opgenomen normwaarden alsook de bepalingsgrenseisen vastgelegd in CMA/6/A
- Richtlijn 98/83/EG van de Raad van 3 november 1998 betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water

Voor het afleiden van de bepalingsgrenzen voor organische parameters werd de volgende informatie geïnventariseerd:

- Literatuurgegevens m.b.t. haalbare bepalingsgrenzen en aangewende meetmethoden (ten dele kon hiervoor beroep gedaan worden op de informatie die reeds verzameld werd in het VITO rapport rond actualisatie van parameterlijsten (2013/SCT/R/045))
- Eigen meetgegevens
- Bevraging van de laboratoria

Een bevraging van de erkende laboratoria werd in april 2014 georganiseerd, met het verzoek de bepalingsgrenzen mee te delen die bij de intralaboratoriumvalidatie werden gerealiseerd voor de verschillende watercompartimenten, voor zover de gegevens beschikbaar zijn. Het betreft haalbare bepalingsgrenzen bij toepassing van WAC-methoden. De meegedeelde gegevens werden statistisch geëvalueerd en als aanvaardbare bepalingsgrens werd het 75% percentiel genomen. Deze waarde werd vervolgens afgetoetst aan de normwaarde, indien beschikbaar. Hiervoor werd de 30%-eis gehanteerd (de bepalingsgrens mag maximaal 30% van de normwaarde bedragen), zoals vastgelegd in *Richtlijn 2009/90/EG van de Commissie van 31 juli 2009 tot vaststelling van technische specificaties voor de chemische analyse en monitoring van de watertoestand krachtens Richtlijn 2000/60/EG van het Europees Parlement en de Raad*, althans voor oppervlakte- en grondwater. Voor drinkwater gelden de voorwaarden van *Richtlijn 98/83/EG van de Raad van 3 november 1998 betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water*, waarbij de aantoonbaarheidsgrens voor de vluchtige organische verbindingen maximaal 10% en deze van de matig- of niet-vluchtige verbindingen maximaal 25% van de normwaarde mag bedragen. Voor de waarde van de bepalingsgrens werd vervolgens tweemaal de aantoonbaarheidsgrens genomen (dus resp. 20% en 50%).

In tabel ... zijn voor de individuele parameters van de erkenningspakketten voor resp. oppervlaktewater, grondwater en drinkwater de verzamelde gegevens opgenomen. Hierbij is:

- MIN: de laagste waarde van de door de laboratoria meegedeelde bepalingsgrenzen
- MAX: de hoogste waarde
- MEDIAAN: de mediaanwaarde
- 75%prcntl: het 75% percentiel
- NW: normwaarde

In de tabel zijn ook bijkomende pesticiden opgenomen (in het rood aangeduid) op basis van voorkomen en nieuwe wetgeving. Deze zijn in het rood aangeduid. Deze pesticiden zijn voorlopig nog niet in WAC opgenomen.

De verzamelde informatie en gegevens werden op de werkgroepvergaderingen van 9/9/2014 en 9/12/2014 met de erkende laboratoria besproken. Door VITO werd een voorstel van bepalingsgrenseisen gedaan, die na bespreking met de laboratoria in consensus werden vastgelegd. De waarden zijn terug te vinden in de onderstaande tabellen onder LOQ_{max} . Deze waarden zijn bepalingsgrenseisen die door de laboratoria bij de intralaboratoriumvalidatie dienen behaald te worden en zijn maximale rapportagegrenzen die in het kader van erkenningsrondes en bij uitvoering van analyses in opdracht van de controlerende overheid gehanteerd mogen worden. In tabel ... werd met het oog op een betere vergelijking een overzicht gemaakt van de bepalingsgrenseisen voor de verschillende watercompartimenten.

Voor waarden die in het rood zijn aangegeven geldt dat de voorgestelde bepalingsgrenseis hoger is dan 30% van de normwaarde in geval van oppervlakte- en grondwater en resp. 20 en 50% in geval van drinkwater. Dit impliceert dat met het oog op de toetsing aan de regelgeving de WAC methode voor de betreffende parameter ofwel geoptimaliseerd dient te worden ofwel niet geschikt is.

Tabel 15: Bepalingsgrenzen voor organische parameters in **oppervlaktewater**

		Normwaarden
	Eenheid	OW Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN)
Acrylamide	µg/l	
Minerale olie (GC)	µg/l	
Geëmulgeerde of opgeloste koolwaterstoffen (na extractie met ether) minerale oliën	µg/l	
Petroleumether extraheerbare stoffen	mg/l	
Perchloorethyleen extraheerbare apolaire stoffen	mg/l	
Oliën en Vetten (IR)	mg/l	
Oliën en vetten (gravim)	mg/l	
EOX	µg Cl/l	
AOX	µg Cl/l	40
POX	µg Cl/l	
VOCl, MAK		
Epichloorhydrine	µg/l	
vinylchloride	µg/l	100

Door laboratoria meegedeelde LOQ-waarden				cfr 2009/90/EC	LOQ > 0,3*MKN	
MIN	MAX	MEDIAAN	75% prcntl	30% NW	LOQ _{max}	Opmerking
-	-	-	-		-	
23	100	100	100		100	
-	-	-	-			
4,8	20	15	20		20	
0,4	0,4	0,4	0,4		0,4	
0,05	0,4	0,4	0,4		0,4	
10	20	20	20		20	
1	5	3,3	5		5	
9,7	20	16,5	20	12	20	
5	10	7,1	9,5		10	
-	-	-	-		-	
0,036	10	0,5	1,0	30	1	

chloorethaan	µg/l	
1,1-dichlooretheen	µg/l	50
dichloormethaan	µg/l	20
1,1-dichloorethaan	µg/l	100
2,2-dichloorpropaan	µg/l	
1,2-dichlooretheen, cis	µg/l	
1,2-dichlooretheen, trans	µg/l	
1,2-dichloorethenen (som)	µg/l	10
broomchloormethaan	µg/l	
chloroform (trichloormethaan)	µg/l	2,5
1,1,1-trichloorethaan	µg/l	100
1,1-dichloorpropeen	µg/l	
koolstoftetrachloride (tetrachloormethaan)	µg/l	12
1,2-dichloorethaan (EDC)	µg/l	10
trichloorethyleen	µg/l	10
1,2-dichloorpropaan	µg/l	400
dibroommethaan	µg/l	
broomdichloormethaan	µg/l	
1,3-dichloorpropeen-cis	µg/l	2 (som)
1,3-dichloorpropeen-trans	µg/l	
1,1,2-trichloorethaan	µg/l	300
tetrachloorethyleen	µg/l	10
1,3-dichloorpropaan	µg/l	
dibroomchloormethaan	µg/l	
1,2-dibroommethaan	µg/l	50
chloorbenzeen	µg/l	6
1,1,1,2-tetrachloorethaan	µg/l	

0,114	10	0,95	1		10	indicatief
0,02	1	0,375	0,5	15	1	
0,02	2	0,5	0,85	6	2,5	
0,02	1	0,35	0,5	30	1	
0,024	1	0,5	0,76		1	
0,016	1	0,27	0,5	1,5	1	
0,024	1	0,3	0,5	1,5	1	
0,024	1	0,3	0,75	3	1	
0,024	1	0,5	0,5		1	
0,056	1,73	0,5	0,75	0,75	1	
0,032	1	0,5	0,5	30	1	
0,056	1	0,45	0,5		1	
0,063	1	0,3	0,5	3,6	1	
0,023	1	0,36	0,5	3	1	
0,019	1	0,275	0,5	3	1	
0,015	1	0,42	0,5	120	1	
0,018	1	0,5	0,5		1	
0,045	5	0,5	0,71		1	
0,021	1	0,5	0,56	0,3	1	
0,025	1	0,445	0,5	0,3	1	
0,016	1	0,42	0,5	90	1	
0,017	1	0,3	0,5	3	1	
0,053	1	0,45	0,5		1	
0,013	10	0,455	0,5		1	
0,035	1	0,5	0,5	15	1	
0,015	5	0,5	0,82	1,8	1	
0,023	1	0,32	0,5		1	

bromoform (tribroommethaan)	µg/l	
1,1,2,2-tetrachloorethaan	µg/l	100
broombenzeen	µg/l	
1,2,3-trichloorpropaan	µg/l	
2-chloortolueen	µg/l	3 (som monoCltol uenen)
4-chloortolueen	µg/l	
1,3-dichloorbenzeen	µg/l	20 (som)
1,4-dichloorbenzeen	µg/l	
1,2-dichloorbenzeen	µg/l	
1,2-dibroom-3-chloorpropaan	µg/l	
1,2,4-trichloorbenzeen	µg/l	
hexachloorbutadieen	µg/l	0,1
1,2,3-trichloorbenzeen	µg/l	
1,3,5-trichloorbenzeen	µg/l	
Trichloorbenzenen (som)	µg/l	0,4
Tetrachlooretheen + trichlooretheen	µg/l	
Trihalomethanen-totaal	µg/l	
MAK		
benzeen	µg/l	10
tolueen	µg/l	90
ethylbenzeen	µg/l	5
m- + p-xyleen	µg/l	
o-xyleen	µg/l	
Xylenen (som)	µg/l	4
styreen	µg/l	
isopropylbenzeen	µg/l	1
n-propylbenzeen	µg/l	

0,055	1	0,5	0,5		1	
0,052	1	0,5	0,5	30	1	
0,021	1	0,45	0,5		1	
0,066	1	0,5	0,91		1	
0,022	1	0,28	0,5	0,3	1	
0,027	1	0,25	0,5	0,3	1	
0,015	1	0,275	0,5	3	1	
0,015	1	0,275	0,5	3	1	
0,025	1	0,275	0,5	3	1	
0,046	1,14	0,5	1		1	
0,021	0,5	0,325	0,5	0,04	0,1	
0,027	0,58	0,5	0,5	0,03	0,1	
0,03	0,9	0,35	0,5	0,04	0,1	
0,016	0,5	0,25	0,475	0,04	0,1	
0,027	1,5	0,36	1,5	0,12	0,3	
0,019	1,5	1	1,125		2	
0,055	2	1	1,5		4	
0,023	1	0,25	0,5	3	1	
0,017	1	0,25	0,5	27	1	
0,012	1	0,23	0,5	1,5	1	
0,018	1	0,25	0,39	0,4	2	
0,005	0,5	0,2	0,25	0,8	1	
0,018	1,5	0,4	0,44	1,2	3	
0,008	1	0,3	0,5		1	
0,021	0,5	0,25	0,4	0,3	1	
0,011	0,5	0,29	0,5		1	

1,3,5-trimethylbenzeen	µg/l	
tert-butylbenzeen	µg/l	
1,2,4-trimethylbenzeen	µg/l	
1,2,3-trimethylbenzeen	µg/l	
sec butylbenzeen	µg/l	
p-isopropyltolueen	µg/l	
n-butylbenzeen	µg/l	
naftaleen	µg/l	1,2
methyl-t-butyl-ether (MTBE)	µg/l	
n-hexaan	µg/l	
n-heptaan	µg/l	
n-octaan	µg/l	
CIKWS (matig vluchtige)		
hexachloorethaan	µg/l	3
1,3,5-trichloorbenzeen	µg/l	
1,2,4-trichloorbenzeen	µg/l	
1,2,3-trichloorbenzeen	µg/l	
Trichloorbenzenen (som)	µg/l	0,4
hexachloorbutadieen (HCBd)	µg/l	0,1
(1,2,3,5+1,2,4,5)-tetrachloorbenzeen	µg/l	9
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	µg/l	
2-chloornaftaleen	µg/l	
1-chloornaftaleen	µg/l	
pentachloorbenzeen	µg/l	0,007
hexachloorbenzeen	µg/l	0,01

0,01	0,5	0,25	0,5		1	
0,027	0,5	0,275	0,5		1	
0,018	0,5	0,25	0,5		1	
0,05	1,5	0,275	0,5		1	
0,038	5	0,325	0,5		1	
0,021	0,5	0,25	0,45		1	
0,099	0,5	0,275	0,48		1	
0,018	1	0,4	0,5	0,36	1	
0,074	1	0,25	0,5		4	
0,019	1	0,655	1		4	
0,016	2,3	1	1		10	
0,045	2,5	1	1		10	
0,01	0,1	0,05	0,075	0,9	0,1	
0,01	0,25	0,05	0,092	0,04	0,1	
0,008	0,25	0,05	0,110	0,04	0,1	
0,008	0,25	0,05	0,088	0,04	0,1	
0,027	1,5	0,36	1,5	0,12	0,3	
0,01	0,5	0,1	0,100	0,03	0,1	
0,004	0,2	0,035	0,125	2,7	0,2	
0,002	0,2	0,03	0,108		0,1	
0,002	0,2	0,05	0,100		0,1	
0,002	0,22	0,05	0,150		0,1	
0,002	0,3	0,05	0,150	0,0021	0,1	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,002	0,2	0,05	0,100	0,003	0,1	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693

Fenolen		
fenol	µg/l	
2-methylfenol (o-cresol)	µg/l	
3-methylfenol (m-cresol)	µg/l	
4-methylfenol (p-cresol)	µg/l	
2,3-dimethylfenol (a)	µg/l	
2,4-dimethylfenol	µg/l	
2,5-dimethylfenol	µg/l	
2,6-dimethylfenol	µg/l	
3,4-dimethylfenol	µg/l	
3,5-dimethylfenol (a)	µg/l	
2-ethylfenol	µg/l	
3-ethylfenol	µg/l	
4-ethylfenol (a)	µg/l	
2-isopropylfenol	µg/l	
2,3,5-trimethylfenol	µg/l	
nonylfenol	µg/l	0,3
bisfenol A	µg/l	
4-chloor-3-methylfenol	µg/l	
4-chloor-3,5-dimethylfenol (dettol)	µg/l	
2-chloorfenol	µg/l	20 (som)
3-chloorfenol	µg/l	
4-chloorfenol	µg/l	
2,3-dichloorfenol	µg/l	
2,4-dichloorfenol (b)	µg/l	20
2,5-dichloorfenol (b)	µg/l	
2,6-dichloorfenol	µg/l	

0,022	0,5	0,06	0,35		0,5	
0,008	0,25	0,1	0,1		0,1	
0,007	0,25	0,1	0,1		0,1	
0,007	0,25	0,1	0,1		0,1	
0,005	0,3	0,1	0,1		0,1	
0,004	0,25	0,1	0,1		0,1	
0,004	0,1	0,065	0,1		0,1	
0,008	0,1	0,065	0,1		0,1	
0,009	0,1	0,065	0,1		0,1	
0,008	0,1	0,07	0,1		0,1	
0,009	0,1	0,065	0,1		0,1	
0,006	0,1	0,065	0,1		0,1	
0,05	0,1	0,1	0,1		0,1	
0,008	0,1	0,07	0,1		0,1	
0,005	0,1	0,065	0,1		0,1	
0,004	1	0,1	0,1	0,09	0,3	
0,003	0,1	0,075	0,1		0,1	
0,005	0,25	0,1	0,1		0,1	
0,008	0,1	0,1	0,1		0,1	
0,005	0,1	0,05	0,075	2	0,1	
0,008	0,11	0,05	0,1	2	0,1	
0,005	0,11	0,05	0,1	2	0,1	
0,007	0,1	0,04	0,088		0,1	
0,004	0,1	0,05	0,1	6	0,1	
0,003	0,1	0,056	0,096		0,1	
0,003	0,1	0,05	0,075		0,1	

3,4-dichloorfenol	µg/l	
3,5-dichloorfenol (b)	µg/l	
2,3,4-trichloorfenol	µg/l	6 (som)
2,3,5-trichloorfenol	µg/l	
2,3,6-trichloorfenol	µg/l	
2,4,5-trichloorfenol	µg/l	
2,4,6-trichloorfenol	µg/l	
3,4,5-trichloorfenol	µg/l	
2,3,4,5-tetrachloorfenol	µg/l	
2,3,4,6-tetrachloorfenol	µg/l	
2,3,5,6-tetrachloorfenol	µg/l	
pentachloorfenol	µg/l	0,4
Organofluorverbindingen - PFC		
perfluor-n-pentaanzuur (PFPA)	ng/l	
perfluor-n-hexaanzuur (PFHxA)	ng/l	
perfluor-n-heptaanzuur (PFHpA)	ng/l	
perfluor-n-octaanzuur (PFOA)	ng/l	
perfluor-n-nonaanzuur (PFNA)	ng/l	
perfluor-n-decaanzuur (PFDA)	ng/l	
perfluor-n-undecaanzuur (PFUdA)	ng/l	
perfluor-n-dodecaanzuur (PFDoA)	ng/l	
perfluor-1-butaansulfonaat (PFBS)	ng/l	
perfluor-1-hexaansulfonaat (PFHxS)	ng/l	
perfluor-1-octaansulfonaat (PFOS)	ng/l	0,6
perfluordecaansulfonzuur (PFDS)	ng/l	
perfluor-1-octaansulfonaamide (PFOSA)	ng/l	

2013/39/EU

0,006	0,1	0,04	0,088		0,1	
0,007	0,1	0,03	0,1		0,1	
0,005	0,1	0,03	0,075	0,3	0,1	
0,004	0,1	0,03	0,075	0,3	0,1	
0,01	0,1	0,03	0,075	0,3	0,1	
0,01	0,1	0,03	0,075	0,3	0,1	
0,003	0,1	0,03	0,075	0,3	0,1	
0,007	0,1	0,03	0,075	0,3	0,1	
0,003	0,1	0,03	0,1		0,1	
0,004	0,1	0,025	0,07		0,1	
0,005	0,1	0,03	0,1		0,1	
0,005	0,1	0,035	0,07	0,12	0,1	
3	100	6	53		50	20 haalbaar voor alle PFC
3	100	6	53		50	
4	100	6	53		50	
2	100	6	53		50	
5	100	13	57		50	
4	100	6	53		50	
4	100	6	53		50	
5	100	7	54		50	
4	100	7	54		50	
4	100	7	54		50	
5	100	7	54	0,18	50	
4	100	5	53		50	
3	100	6	53		50	

PAKs		
naftaleen	µg/l	1,2
benzo(a)pyreen	µg/l	0,05
fenanthreen	µg/l	0,1
fluorantheen	µg/l	0,1
benzo(a)anthraceen	µg/l	0,3
chryseen	µg/l	1
benzo(b)fluorantheen	µg/l	0,03 (som)
benzo(k)fluorantheen	µg/l	
benzo(g,h,i)peryleen	µg/l	0,002 (som)
indeno(1,2,3-c,d)pyreen	µg/l	
antraceen	µg/l	0,1
fluoreen	µg/l	2
dibenzo(a,h)antraceen	µg/l	0,5
acenaften	µg/l	0,06
acenaftyleen	µg/l	4
pyreen	µg/l	0,04
PCB		
PCB 28	ng/l	2 (som)
PCB 52	ng/l	

0,005	30	0,02	0,1	0,36	1	
0,002	5	0,01	0,012	0,015	0,03	
0,005	20	0,02	0,03	0,03	0,03	
0,005	10	0,01	0,02	0,03	0,03	
0,002	15	0,016	0,021	0,09	0,03	
0,002	10	0,01	0,02	0,3	0,03	
0,002	10	0,012	0,02	0,005	0,03	WAC/IV/A/002 niet geschikt, volg EN 16691
0,002	10	0,01	0,024	0,005	0,03	WAC/IV/A/002 niet geschikt, volg EN 16691
0,002	10	0,015	0,022	0,0003	0,03	WAC/IV/A/002 niet geschikt, volg EN 16691
0,002	10	0,015	0,03	0,0003	0,03	WAC/IV/A/002 niet geschikt, volg EN 16691
0,001	10	0,01	0,02	0,03	0,03	
0,004	10	0,01	0,03	0,6	0,03	
0,002	10	0,01	0,02	0,15	0,03	
0,004	20	0,01	0,035	0,018	0,03	WAC/IV/A/002 niet geschikt, volg EN 16691
0,003	50	0,01	0,035	1,2	0,03	
0,003	15	0,016	0,02	0,012	0,03	WAC/IV/A/002 niet geschikt, volg EN 16691
2	50	10	20	0,1	20	WAC/IV/A/015 niet geschikt
3	50	10	20	0,1	20	WAC/IV/A/015 niet geschikt

PCB 101	ng/l	
PCB 118	ng/l	
PCB 153	ng/l	
PCB 138	ng/l	
PCB 180	ng/l	
OCP		
aldrin	µg/l	0,01
dieldrin	µg/l	0,01
aldrin+dieldrin	µg/l	
cis-chlordaan	µg/l	
trans-chlordaan	µg/l	
chlordaan (cis+trans)	µg/l	0,002
op'-DDD	µg/l	
p,p'-DDD	µg/l	0,025
o,p'-DDE	µg/l	
p,p'-DDE	µg/l	0,025
o,p'-DDT	µg/l	0,025

1	50	10	20	0,1	20	WAC/IV/A/015 niet geschikt
1	50	10	20	0,1	20	WAC/IV/A/015 niet geschikt
1	50	10	20	0,1	20	WAC/IV/A/015 niet geschikt
1	50	10	20	0,1	20	WAC/IV/A/015 niet geschikt
1	50	10	20	0,1	20	WAC/IV/A/015 niet geschikt
0,002	0,4	0,01	0,044	0,00075	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,004	0,51	0,01	0,050	0,00075	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,005	0,64	0,02	0,075		0,1	
0,002	0,1	0,01	0,044	0,0003	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,003	0,1	0,01	0,044	0,0003	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,003	0,2	0,02	0,063	0,0006	0,1	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,002	0,1	0,01	0,025		0,05	
0,002	0,1	0,0105	0,044	0,003	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,001	0,1	0,01	0,025		0,05	
0,002	0,1	0,01	0,044	0,003	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,004	0,1	0,01	0,025	0,003	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693

p,p'-DDT	µg/l	0,025 0,01-apart
DDD+DDE+DDT	µg/l	
lindaan (α-isomeer)	µg/l	0,02 (som)
lindaan (β-isomeer)	µg/l	
lindaan (γ-isomeer)	µg/l	
lindaan (δ-isomeer)	µg/l	
isodrin	µg/l	0,01
endrin	µg/l	0,01
telodrin	µg/l	
heptachloor	µg/l	0,009 (som)
α-heptachloorepoxide	µg/l	
β-heptachloorepoxide	µg/l	
α-endosulfan	µg/l	0,005 (som)
β-endosulfan	µg/l	
endosulfansulfaat	µg/l	
endosulfan (α+β+sulfaat)	µg/l	
2,3,5,6-tetrachloornitrobenzeen (tecnazeen)	µg/l	
pentachloornitrobenzeen (quintozeen)	µg/l	
methoxychlor	µg/l	
OPP		

2013/39/EU

0,002	0,1	0,01	0,040	0,003	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,006	0,15	0,0425	0,060		0,3	
0,001	0,1	0,01	0,043	0,0015	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,002	0,1	0,01	0,043	0,0015	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,001	0,1	0,01	0,043	0,0015	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,003	0,1	0,01	0,043	0,0015	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,003	0,52	0,015	0,045	0,00075	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,002	1	0,01	0,045	0,00075	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,002	0,4	0,01	0,050		0,05	
0,001	0,5	0,01	0,044	0,001	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,004	0,4	0,01	0,020	0,001	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,0000002	0,4	0,0105	0,043	0,001	0,05	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,003	1	0,01	0,044	0,00075	0,07	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,003	1	0,03	0,050	0,00075	0,07	WAC/IV/A/015 niet geschikt, volg EN 16693
0,002	0,4	0,0175	0,050		0,07	
0,003	2	0,05	0,105		0,2	
0,002	0,1	0,01	0,050		0,05	
0,001	0,1	0,01	0,050		0,05	
0,002	0,1	0,021	0,050		0,05	

azinfos-methyl	ng/l	2
azinfos-ethyl	ng/l	10
bromophos (bromophos-methyl)	ng/l	
bromophos-ethyl	ng/l	
chlorfenvinphos	ng/l	100
chlorpyrifos	ng/l	30
chlorpyrifos-methyl	ng/l	
diazinon	ng/l	
dichloorvos	ng/l	
dimethoat	ng/l	
ethoprofos	ng/l	
fenitrothion	ng/l	
fenthion	ng/l	
fonofos	ng/l	
malathion	ng/l	0,8
methidathion	ng/l	
mevinfos	ng/l	2
parathion-ethyl	ng/l	0,2
parathion-methyl	ng/l	10
pirimiphos-methyl	ng/l	
terbufos	ng/l	
disulfoton	ng/l	10
ONP		

10	60	25	32	0,6	25	WAC/IV/A/010 en 028 niet geschikt
8	50	22	29	3	25	WAC/IV/A/010 en 028 niet geschikt
2	40	10	23		25	
1	40	10	23		25	
2	25	10	20	30	25	
2	25	12	20	9	25	WAC/IV/A/010 en 028 niet geschikt
1	40	20	23		25	
1	25	10	20		25	
5	140	10	21		25	
2	950	22,5	48		25	
2	25	10	14		25	
5	240	16,5	21		25	
3	50	15	21		25	
1	40	10	23		25	
2	100	17	21	0,24	25	WAC/IV/A/010 en 028 niet geschikt
1	40	10	23		25	
1	1400	15,5	29	0,6	25	WAC/IV/A/010 en 028 niet geschikt
2	30	10	23	0,06	25	WAC/IV/A/010 en 028 niet geschikt
4	30	11	23	3	25	WAC/IV/A/010 en 028 niet geschikt
2	25	12	19		25	
5	40	10	18		25	
10	500	20	24	3	25	WAC/IV/A/010 en 028 niet geschikt

Triazineherbiciden		
atrazine	ng/l	600
cyanazine	ng/l	
desethylatrazine	ng/l	
hexazinone	ng/l	
prometryn	ng/l	
propazine	ng/l	
sebutylazine	ng/l	
simazine	ng/l	1000
terbutryn	ng/l	65
terbutylazine	ng/l	
uronen (fenylurea) en anilides		
alachlor	ng/l	300
chloortoluron	ng/l	
diuron	ng/l	200
isoproturon	ng/l	300
linuron	ng/l	300
metabenzthiazuron	ng/l	
metabromuron	ng/l	
metazachlor	ng/l	
metolachlor	ng/l	
metoxuron	ng/l	
monolinuron	ng/l	300
propachlor	ng/l	
carbendazim	ng/l	
carbetamide	ng/l	
chlorpropham	ng/l	

2013/39/EU

8	110	10	30	180	25	
8	50	10	31		25	
10	50	11	25		25	
3	50	15	21		25	
6	50	15	22		25	
7	50	10	13		25	
5	50	10	13		25	
10	120	10	12	300	25	
4	50	10	27	20	25	
4	130	10	18		25	
2	100	10	35	90	25	
7	50	10	15		25	
10	50	13	28	60	25	
5	50	10	16	90	25	
10	300	20	35	90	25	
5	50	10	13		25	
5	50	11	18		25	
7	50	10	13		25	
5	50	10	22		25	
7	50	10	14		25	
9	50	10	28	90	25	
2	500	20	175		25	
3	50	10	10		25	
9	50	10	20		25	
3	500	10	20		25	

HOOFDSTUK 7 Overzichtstabel rapportagegrenzen

Andere (stikstof)pesticiden (W.7.17)		
desisopropylatrazine	ng/l	
chloridazon (pyrazon)	ng/l	10000
ethofumesate	ng/l	
metamitron	ng/l	
desethylterbutylazine	ng/l	
BAM (2,6-dichlorobenzamide)	ng/l	
bromacil	ng/l	
propanil	ng/l	200
trifluralin	ng/l	30
demeton	ng/l	50
triazophos	ng/l	
coumafos	ng/l	100
glyfosaat	ng/l	
AMPA	ng/l	
dimethenamide	ng/l	
dimethylsulfamide	ng/l	
VIS-01	ng/l	
chlooracrylzuur	ng/l	
chloridazon-desphenyl	ng/l	
chloridazon-methyl-desphenyl	ng/l	
DEET	ng/l	
diflufenican	ng/l	
oxadiazon	ng/l	
pirimicarb	ng/l	
aclonifen	ng/l	120
bifenox	ng/l	12

2013/39/EC

2013/39/EC

9	50	20	45		25	
5	22000	25	88	3000	25	
3	50	10	10		25	
5	50	10	20		25	
7	50	10	20		25	
10	50	15	16		25	
8	50	10	20		25	
10	340	35,5	103	60	100	
3	300	30	88	9	100	
25	1500	47	155	15	100	
6	300	30	48		100	
5	390	10	35	30	25	
10	100	30	51		50	
10	100	27	47		50	
4	10	10	10			
10	18	14	16			
10	45	20	33			
-	-	-	-			
50	100	75	88			
50	50	50	50			
9	10	9,5	10			
10	15	11,5	14			
10	25	16	21			
5	10	10	10			
10	10	10	10	36		
-	-	-	-	3,6		

cybutryne	ng/l	2,5	2013/39/EC	10	10	10	10	0,75		
azoxystrobin	ng/l			-	-	-	-			
cypermethrin	ng/l	0,08	2013/39/EC	300	300	300	300	0,024		
ethion	ng/l			400	400	400	400			
trichlorfon	ng/l			2000	2000	2000	2000			
dicofol	ng/l	1,3	2013/39/EC	-	-	-	-	0,4		
quinoxifen	ng/l	150	2013/39/EC	20	20	20	20	45		
Zure herbiciden										
2,4,5-trichloorfenox-azijnzuur (2,4,5-T)	ng/l	2000		10	50	19	35	600	50	
2,4dichloorfenoxiazijnzuur (2,4-D)	ng/l	20000		10	50	20	28	6000	50	
bentazon	ng/l	50000		10	50	14	20	15000	50	
dichlorprop	ng/l	20000		10	50	16,5	43	6000	50	
fenoprop (2,4-P)	ng/l			10	50	11	20		50	
fluroxypyr	ng/l			10	100	20	50		50	
MCPA	ng/l	700		10	50	17,5	35	210	50	
MCPB	ng/l			10	50	13	19		50	
mecoprop (MCP)	ng/l	10000		10	250	20	35	3000	50	
2,4-DB	ng/l			10	100	17,5	20		50	
dicamba	ng/l			10	500	19	306		300	
Kationische oppervlakteactieve stoffen (indiv.)	µg/l	1000		1	400	55	175	300	10 indiv	
Gebromeerde brandvertragers										
BDE 28	ng/l			0,2	0,25	0,25	0,25	0,025	25	WAC/IV/A/030 niet geschikt, volg EN 16694
BDE 47	ng/l	0,5		0,2	0,25	0,25	0,25	0,025	25	WAC/IV/A/030 niet geschikt, volg EN 16694

BDE 99	ng/l	
BDE 100	ng/l	
BDE 153	ng/l	
BDE 154	ng/l	
BDE 209	ng/l	
HBCD	ng/l	
DBDPE	ng/l	

0,2	0,25	0,25	0,25	0,025	25	WAC/IV/A/030 niet geschikt, volg EN 16694
0,2	0,25	0,25	0,25	0,025	25	WAC/IV/A/030 niet geschikt, volg EN 16694
0,2	0,25	0,25	0,25	0,025	25	WAC/IV/A/030 niet geschikt, volg EN 16694
0,2	0,25	0,25	0,25	0,025	25	WAC/IV/A/030 niet geschikt, volg EN 16694
40	40	40	40		40	
12,5	12,5	12,5	13		20	
10	10	10	10		20	

Tabel 16: Bepalingsgrenzen voor organische parameters in **grondwater**

Normwaarden				Door laboratoria meegedeelde LOQ-waarden				cfr 2009/90/EC	LOQ > 0,3*MKN	LOQ-eis CMA	Opmerking
	Eenh	GW MKN Vlarem Bijlage 2.4.1	GW Richtw Vlarebo	MIN	MAX	MEDIAAN	75% prcntl	30% NW	LOQ _{max}		
Acrylamide	µg/l			-	-	-	-		-		
Minerale olie (GC)	µg/l		300	20	100	100	100	90	100		
Geëmulgeerde of opgeloste koolwaterstoffen (na extractie met ether) minerale oliën	µg/l	10		-	-	-	-	3			
Petroleumether extraheerbare stoffen	mg/l			10	20	20	20		20		
Perchloorethyleen extraheerbare apolaire stoffen	mg/l			0,4	0,4	0,4	0,4		0,4		
Oliën en Vetten (IR)	mg/l			0,05	0,4	0,4	0,4		0,4		
Oliën en vetten (gravim)	mg/l			20	20	20	20		20		
EOX	µg Cl/l			0,44	5	4,55	5		5		
AOX	µg Cl/l			6,6	20	20	20		20		
POX	µg Cl/l			4,8	10	8	10		10		
VOCl, MAK											
Epichloorhydrine	µg/l			-	-	-	-		-		
vinylchloride	µg/l		2	0,15	1	0,73	1	0,6	1	1	
chloorethaan	µg/l			0,11	5	1	1		10		indicatief

1,1-dichlooretheen	µg/l			0,1	1	0,5	0,5		1		
dichloormethaan	µg/l		5	0,2	2,5	0,6	1,8	1,5	2,5	2,5	
1,1-dichloorethaan	µg/l		5	0,1	1	0,425	0,5	1,5	1	1	
2,2-dichloorpropaan	µg/l			0,13	5	0,65	1,0		1		
1,2-dichlooretheen, cis	µg/l			0,07	1	0,4	0,5	0,75	1	1,2	
1,2-dichlooretheen, trans	µg/l			0,1	1	0,415	0,5	0,75	1	1,2	
1,2-dichloorethenen (som)	µg/l		5	0,25	1	0,5	1	1,5	1		
broomchloormethaan	µg/l			0,08	1	0,5	0,6		1		
chloroform (trichloormethaan)	µg/l		5	0,06	1,73	0,5	1	1,5	1	1	
1,1,1-trichloorethaan	µg/l		5	0,08	1	0,5	0,7	1,5	1	1	
1,1-dichloorpropeen	µg/l			0,09	1	0,5	0,5		1		
koolstoftetrachloride (tetrachloormethaan)	µg/l		1,2	0,05	0,6	0,46	0,5	0,36	0,6	0,6	
1,2-dichloorethaan (EDC)	µg/l		5	0,05	1	0,43	0,5	1,5	1	1	
trichloorethyleen	µg/l	10 miv PER	5	0,08	1	0,4	0,5	1,5	1	1	
1,2-dichloorpropaan	µg/l			0,025	1	0,5	0,5		1		
dibroommethaan	µg/l			0,07	1	0,5	0,5		1		
broomdichloormethaan	µg/l			0,07	1	0,5	0,7		1		
1,3-dichloorpropeen-cis	µg/l			0,025	1	0,5	0,90		1		
1,3-dichloorpropeen-trans	µg/l			0,025	1	0,5	0,88		1		
1,1,2-trichloorethaan	µg/l		5	0,09	1	0,46	0,5	1,5	1	1	
tetrachloorethyleen	µg/l	10 miv TRI	5	0,06	1	0,4	0,88	1,5	1	1	
1,3-dichloorpropaan	µg/l			0,08	1	0,5	0,88		1		
dibroomchloormethaan	µg/l			0,1	1	0,5	0,5		1		
1,2-dibroommethaan	µg/l			0,12	1	0,5	0,53		1		
chloorbenzeen	µg/l		5	0,03	1	0,5	1	1,5	1	1	
1,1,1,2-tetrachloorethaan	µg/l			0,13	1	0,42	0,5		1		
bromoform (tribroommethaan)	µg/l			0,08	1	0,5	0,89		1		

1,1,2,2-tetrachloorethaan	µg/l			0,06	1	0,5	0,71		1		
broombenzeen	µg/l			0,07	1	0,5	0,5		1		
1,2,3-trichloorpropaan	µg/l			0,11	1	0,5	1		1		
2-chloortolueen	µg/l			0,12	1	0,3	0,5		1		
4-chloortolueen	µg/l			0,12	1	0,3	0,5		1		
1,3-dichloorbenzeen	µg/l		5	0,08	1	0,3	0,5	1,5	1	1	
1,4-dichloorbenzeen	µg/l		5	0,06	1	0,33	0,5	1,5	1	1	
1,2-dichloorbenzeen	µg/l		5	0,08	1	0,3	0,5	1,5	1	1	
1,2-dibroom-3-chloorpropaan	µg/l			0,25	1,14	0,75	1		1		
1,2,4-trichloorbenzeen	µg/l		5	0,13	1	0,425	0,5	1,5	0,1	1	
hexachloorbutadieen	µg/l			0,12	1	0,5	0,5		0,1		
1,2,3-trichloorbenzeen	µg/l		5	0,075	1	0,45	0,5	1,5	0,1	1	
1,3,5-trichloorbenzeen	µg/l		5	0,08	1	0,23	0,5	1,5	0,1	1	
Trichloorbenzenen (som)	µg/l			0,3	1,5	0,93	1,5		0,3		
Tetrachlooretheen + trichlooretheen	µg/l			1	1,5	1	1,25		2		
Trihalomethanen-totaal	µg/l			1	2	1,5	1,75		4		
MAK											
benzeen	µg/l		2	0,05	1	0,25	0,5	0,6	1	1	
tolueen	µg/l		20	0,07	1	0,25	0,5	6	1	4	
ethylbenzeen	µg/l		20	0,012	1	0,21	0,5	6	1	4	
m- + p-xyleen	µg/l			0,06	1	0,25	0,45	4	2	2	
o-xyleen	µg/l			0,07	1	0,2	0,38	2	1	1	
Xylenen (som)	µg/l		20	0,1	1,5	0,4	0,45	6	3		
styreen	µg/l		10	0,06	1	0,3	0,5	3	1	2	
isopropylbenzeen	µg/l			0,05	1	0,25	0,5		1		
n-propylbenzeen	µg/l			0,05	1	0,29	0,5		1		
1,3,5-trimethylbenzeen	µg/l		150 (BSN)	0,1	1	0,325	0,5	45	1	10	
tert-butylbenzeen	µg/l			0,1	1,3	0,5	0,5		1		

1,2,4-trimethylbenzeen	µg/l	150 (BSN)	0,06	1	0,25	0,5	45	1	10
1,2,3-trimethylbenzeen	µg/l	150 (BSN)	0,05	1,5	0,3	0,5	45	1	10
sec butylbenzeen	µg/l		0,05	1	0,325	0,5		1	
p-isopropyltolueen	µg/l		0,1	1	0,275	0,5		1	
n-butylbenzeen	µg/l		0,05	1	0,3	0,5		1	
naftaleen	µg/l		0,1	1	0,4	0,54		1	
methyl-t-butyl-ether (MTBE)	µg/l	20	0,11	4	0,375	0,5	6	4	4
n-hexaan	µg/l		0,81	4	1	2,3		4	4
n-heptaan	µg/l		0,07	10	1	1,3		10	10
n-octaan	µg/l		0,09	10	1	1,4		10	10
CIKWS (matig vluchtige)									
hexachloorethaan	µg/l		0,006	0,16	0,05	0,1		0,1	
1,3,5-trichloorbenzeen	µg/l	5	0,005	1	0,01	0,1	1,5	0,1	1
1,2,4-trichloorbenzeen	µg/l	5	0,004	1	0,014	0,12	1,5	0,1	1
1,2,3-trichloorbenzeen	µg/l	5	0,006	1	0,01	0,08	1,5	0,1	1
trichloorbenzenen (som)	µg/l							0,3	
hexachloorbutadien (HCBd)	µg/l		0,004	0,1	0,03	0,1		0,1	
(1,2,3,5+1,2,4,5)-tetrachloorbenzeen	µg/l	10	0,007	2	0,02	0,2	3	0,2	2
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	µg/l	5	0,002	1	0,01	0,13	1,5	0,1	1
2-chloornaftaleen	µg/l		0,006	0,2	0,03	0,1		0,1	
1-chloornaftaleen	µg/l		0,006	0,22	0,05	0,15		0,1	
pentachloorbenzeen	µg/l	1,4	0,003	0,3	0,055	0,23	0,42	0,1	0,3
hexachloorbenzeen	µg/l	0,6	0,005	0,1	0,1	0,1	0,18	0,1	0,1

Fenolen		fenolgetal 0,5 µg/l C ₆ H ₅ OH							
fenol	µg/l			0,045	0,5	0,125	0,28		0,5
2-methylfenol (o-cresol)	µg/l			0,005	0,25	0,075	0,1		0,1
3-methylfenol (m-cresol)	µg/l			0,005	0,25	0,075	0,1		0,1
4-methylfenol (p-cresol)	µg/l			0,005	0,25	0,075	0,1		0,1
2,3-dimethylfenol (a)	µg/l			0,005	0,3	0,075	0,1		0,1
2,4-dimethylfenol	µg/l			0,005	0,25	0,075	0,1		0,1
2,5-dimethylfenol	µg/l			0,005	0,1	0,05	0,1		0,1
2,6-dimethylfenol	µg/l			0,005	0,1	0,05	0,1		0,1
3,4-dimethylfenol	µg/l			0,005	0,1	0,05	0,1		0,1
3,5-dimethylfenol (a)	µg/l			0,01	0,1	0,05	0,1		0,1
2-ethylfenol	µg/l			0,004	0,1	0,05	0,1		0,1
3-ethylfenol	µg/l			0,005	0,1	0,05	0,1		0,1
4-ethylfenol (a)	µg/l			0,05	0,1	0,1	0,1		0,1
2-isopropylfenol	µg/l			0,005	0,1	0,05	0,1		0,1
2,3,5-trimethylfenol	µg/l			0,003	0,1	0,07	0,1		0,1
nonylfenol	µg/l			0,005	1	0,1	0,15		0,3
bisfenol A	µg/l			0,001	0,1	0,085	0,1		0,1
4-chloor-3-methylfenol	µg/l			0,005	0,25	0,075	0,1		0,1
4-chloor-3,5-dimethylfenol (dettol)	µg/l			0,003	0,1	0,075	0,1		0,1
2-chloorfenol	µg/l	15 (BSN)		0,005	0,1	0,05	0,06	4,5	0,1
3-chloorfenol	µg/l			0,005	0,11	0,05	0,1		0,1
4-chloorfenol	µg/l			0,005	0,11	0,05	0,1		0,1
2,3-dichloorfenol	µg/l			0,005	0,1	0,05	0,08		0,1
2,4-dichloorfenol (b)	µg/l	9 (BSN)		0,004	0,1	0,05	0,1	2,7	0,1
2,5-dichloorfenol (b)	µg/l			0,003	0,1	0,05	0,09		0,1
2,6-dichloorfenol	µg/l			0,004	0,1	0,05	0,06		0,1

3,4-dichloorfenol	µg/l		
3,5-dichloorfenol (b)	µg/l		
2,3,4-trichloorfenol	µg/l		
2,3,5-trichloorfenol	µg/l		
2,3,6-trichloorfenol	µg/l		
2,4,5-trichloorfenol	µg/l	300 (BSN)	
2,4,6-trichloorfenol	µg/l	200 (BSN)	
3,4,5-trichloorfenol	µg/l		
2,3,4,5-tetrachloorfenol	µg/l		
2,3,4,6-tetrachloorfenol	µg/l	90 (BSN)	
2,3,5,6-tetrachloorfenol	µg/l		
pentachloorfenol	µg/l	9 (BSN)	
Organofluorverbindingen - PFC			
perfluor-n-pentaanzuur (PFPA)	ng/l		
perfluor-n-hexaanzuur (PFHxA)	ng/l		
perfluor-n-heptaanzuur (PFHpA)	ng/l		
perfluor-n-octaanzuur (PFOA)	ng/l		
perfluor-n-nonaanzuur (PFNA)	ng/l		
perfluor-n-decaanzuur (PFDA)	ng/l		
perfluor-n-undecaanzuur (PFUDA)	ng/l		
perfluor-n-dodecaanzuur (PFDoA)	ng/l		
perfluor-1-butaansulfonaat (PFBS)	ng/l		
perfluor-1-hexaansulfonaat (PFHxS)	ng/l		
perfluor-1-octaansulfonaat (PFOS)	ng/l		
perfluordecaansulfonzuur (PFDS)	ng/l		
perfluor-1-octaansulfonaamide (PFOSA)	ng/l		

0,004	0,1	0,05	0,08		0,1		
0,01	0,1	0,05	0,1		0,1		
0,003	0,1	0,04	0,06		0,1		
0,005	0,1	0,04	0,06		0,1		
0,005	0,1	0,04	0,06		0,1		
0,005	0,1	0,04	0,06	90	0,1	1	
0,005	0,1	0,04	0,06	60	0,1	1	
0,005	0,1	0,04	0,06		0,1		
0,005	0,1	0,035	0,1		0,1		
0,005	0,1	0,0225	0,06	27	0,1	1	
0,005	0,1	0,035	0,10		0,1		
0,005	0,1	0,035	0,06	2,7	0,1	1	
3	100	6	53		50		20 haalbaar voor alle PFC
3	100	4	52		50		
2	100	4	52		50		
2	100	8	54		50		
4	100	5	53		50		
1	100	4	52		50		
3	100	4	52		50		
5	100	7	54		50		
3	100	4	52		50		
3	100	4	52		50		
5	100	6	53		50		
5	100	5	53		50		
1	100	3	52		50		

PAKs		0,2 µg/l totaal (6 refstoffen)	
naftaleen	µg/l		20
benzo(a)pyreen	µg/l	0,033	0,4
fenanthreen	µg/l		20
fluorantheen	µg/l	0,033	2
benzo(a)anthraceen	µg/l		2
chryseen	µg/l		0,9
benzo(b)fluorantheen	µg/l	0,033	0,7
benzo(k)fluorantheen	µg/l	0,033	0,4
benzo(g,h,i)peryleen	µg/l	0,033	0,1
indeno(1,2,3-c,d)pyreen	µg/l	0,033	0,06
antraceen	µg/l		20
fluoreen	µg/l		20
dibenzo(a,h)antraceen	µg/l		0,3
acenaftteen	µg/l		20
acenaftyleen	µg/l		20
pyreen	µg/l		20
PCB			
PCB 28	ng/l	0,1	
PCB 52	ng/l	0,1	
PCB 101	ng/l	0,1	
PCB 118	ng/l	0,1	
PCB 153	ng/l	0,1	
PCB 138	ng/l	0,1	

0,005	30	0,02	0,085	6	1	2	
0,0025	5	0,01	0,018	0,01	0,03	0,1	
0,005	20	0,02	0,043	6	0,03	1	
0,005	10	0,018	0,036	0,01	0,03	0,2	
0,005	15	0,011	0,025	0,6	0,03	0,2	
0,005	10	0,01	0,018	0,27	0,03	0,1	
0,005	10	0,01	0,020	0,01	0,03	0,1	
0,005	10	0,014	0,025	0,01	0,03	0,1	
0,005	10	0,01	0,025	0,01	0,03	0,05	
0,005	10	0,015	0,028	0,02	0,03	0,03	
0,005	10	0,01	0,015	6	0,03	0,5	
0,004	10	0,01	0,018	6	0,03	0,5	
0,005	10	0,01	0,028	0,09	0,03	0,06	
0,005	20	0,01	0,023	6	0,03	0,5	
0,005	50	0,01	0,025	6	0,03	0,5	
0,0014	15	0,02	0,040	6	0,03	0,5	
1	50	10	20		20		
1	50	10	20		20		
1	50	10	19,5		20		
1	50	10	18		20		
1	50	10	19		20		
1	50	10	17		20		

PCB 180	ng/l	0,1		1	50	10	18		20		
OCP		0,1 µg/l per stof 0,5 µg/l totaal									
aldrin	µg/l	0,1		0,006	0,13	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	
dieldrin	µg/l	0,1		0,005	0,51	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	
aldrin+dieldrin	µg/l		0,02	0,01	0,64	0,02	0,02	0,006	0,02		
cis-chlordaan	µg/l	0,1		0,004	0,1	0,01	0,025	0,03	0,03	0,03	
trans-chlordaan	µg/l	0,1		0,003	0,1	0,01	0,025	0,03	0,03	0,03	
chlordaan (cis+trans)	µg/l		0,12	0,01	0,2	0,02	0,025	0,036	0,06		
op'-DDD	µg/l	0,1		0,006	0,04	0,01	0,01	0,03	0,04	0,04	
p,p'-DDD	µg/l	0,1		0,003	0,1	0,01	0,033	0,03	0,04	0,04	
o,p'-DDE	µg/l	0,1		0,003	0,04	0,01	0,01	0,03	0,04	0,04	
p,p'-DDE	µg/l	0,1		0,003	0,1	0,01	0,033	0,03	0,04	0,04	
o,p'-DDT	µg/l	0,1		0,005	0,04	0,01	0,01	0,03	0,04	0,04	
p,p'-DDT	µg/l	0,1		0,002	0,1	0,01	0,033	0,03	0,04	0,04	
DDD+DDE+DDT	µg/l		1,2	0,01	0,06	0,04	0,06	0,36	0,24		
lindaan (α-isomeer)	µg/l	0,1	0,03	0,004	0,1	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	
lindaan (β-isomeer)	µg/l	0,1	0,12	0,005	0,1	0,01	0,025	0,03	0,025	0,025	
lindaan (γ-isomeer)	µg/l	0,1	1,2	0,008	0,25	0,01	0,05	0,03	0,05	0,25	
lindaan (δ-isomeer)	µg/l	0,1		0,003	0,1	0,01	0,02	0,03	0,05		
isodrin	µg/l	0,1		0,007	0,52	0,01	0,028	0,03	0,05		
endrin	µg/l	0,1		0,003	1	0,01	0,04	0,03	0,05		
telodrin	µg/l	0,1		0,007	0,4	0,01	0,03	0,03	0,05		
heptachloor	µg/l	0,1		0,009	0,5	0,01	0,034	0,03	0,05		
α-heptachloorepoxide	µg/l	0,1		0,007	0,4	0,01	0,01	0,03	0,05		

β -heptachloorepoxide	$\mu\text{g/l}$	0,1		0,005	0,4	0,01	0,025	0,03	0,05		
α -endosulfan	$\mu\text{g/l}$	0,1		0,005	1	0,01	0,026	0,03	0,07	0,07	
β -endosulfan	$\mu\text{g/l}$	0,1		0,01	1	0,0155	0,045	0,03	0,07	0,07	
endosulfansulfaat	$\mu\text{g/l}$	0,1		0,007	0,1	0,01	0,045	0,03	0,07	0,07	
endosulfan ($\alpha+\beta$ +sulfaat)	$\mu\text{g/l}$		1	0,01	2	0,03	0,09	0,09	0,2		
2,3,5,6-tetrachloornitrobenzeen (tecnazeen)	$\mu\text{g/l}$	0,1		0,003	0,1	0,01	0,03	0,03	0,05		
pentachloornitrobenzeen (quintozeen)	$\mu\text{g/l}$	0,1		0,003	0,1	0,01	0,04	0,03	0,05		
methoxychlor	$\mu\text{g/l}$	0,1		0,003	0,1	0,01	0,05	0,03	0,05		
OPP											
azinfos-methyl	ng/l	100		10	60	17,5	24	30	25		
azinfos-ethyl	ng/l	100		10	50	24	33	30	25		
bromophos (bromophos-methyl)	ng/l	100		5	25	10	18	30	25		
bromophos-ethyl	ng/l	100		7	25	10	18	30	25		
chlorfenvinphos	ng/l	100		6	25	15	20	30	25		
chlorpyrifos	ng/l	100		10	25	16	20	30	25		
chlorpyrifos-methyl	ng/l	100		8	25	15	20	30	25		
diazinon	ng/l	100		8	25	10	18	30	25		
dichloorvos	ng/l	100		7	140	10	18	30	25		
dimethoat	ng/l	100		10	950	20	49	30	25		
ethoprofos	ng/l	100		10	25	10	10	30	25		
fenitrothion	ng/l	100		10	240	13	23	30	25		
fenthion	ng/l	100		8	50	10	23	30	25		
fonofos	ng/l	100		9	25	10	18	30	25		
malathion	ng/l	100		10	100	14	23	30	25		
methidathion	ng/l	100		9	25	10	18	30	25		
mevinfos	ng/l	100		10	1400	11	33	30	25		

parathion-ethyl	ng/l	100		10	25	10	18	30	25		
parathion-methyl	ng/l	100		10	25	10,5	18	30	25		
pirimiphos-methyl	ng/l	100		10	25	13,5	19	30	25		
terbufos	ng/l	100		5	25	10	10	30	25		
disulfoton	ng/l	100		10	500	20	23	30	25		
ONP											
Triazineherbiciden											
atrazine	ng/l	100		2	110	15	35	30	25		
cyanazine	ng/l	100		4	50	10	35	30	25		
desethylatrazine	ng/l	100		10	50	20	44	30	25		
hexazinone	ng/l	100		10	50	20	23	30	25		
prometryn	ng/l	100		10	50	15	43	30	25		
propazine	ng/l	100		10	50	10	22	30	25		
sebutylazine	ng/l	100		10	50	10	16	30	25		
simazine	ng/l	100		10	120	13,5	28	30	25		
terbutryn	ng/l	100		10	61	10	35	30	25		
terbutylazine	ng/l	100		10	130	15	28	30	25		
uronen (fenylurea) en anilides											
alachlor	ng/l	100		10	100	15	43	30	25		
chloortoluron	ng/l	100		10	50	20	21	30	25		
diuron	ng/l	100		10	50	20	36	30	25		
isoproturon	ng/l	100		10	50	20	36	30	25		
linuron	ng/l	100		7	300	15	43	30	25		
metabenzthiazuron	ng/l	100		10	50	20	37	30	25		
metabromuron	ng/l	100		8	50	10	20	30	25		
metazachlor	ng/l	100		10	50	20	32	30	25		

metolachlor	ng/l	100		10	50	15	20	30	25		
metoxuron	ng/l	100		8	50	10	20	30	25		
monolinuron	ng/l	100		10	50	19,5	39	30	25		
propachlor	ng/l	100		10	500	35	238	30	25		
carbendazim	ng/l	100		10	50	15	28	30	25		
carbetamide	ng/l	100		10	50	15	28	30	25		
chlorpropham	ng/l	100		10	500	20	20	30	25		
Andere (stikstof)pesticiden (W.7.17)											
desisopropylatrazine	ng/l	100		10	50	30	48	30	25		
chloridazon (pyrazon)	ng/l	100		10	22000	35	163	30	25		
ethofumesate	ng/l	100		10	50	15	28	30	25		
metamitron	ng/l	100		10	50	15	28	30	25		
desethylterbutylazine	ng/l	100		10	50	15	28	30	25		
BAM (2,6-dichlorobenzamide)	ng/l	100		10	50	15	28	30	25		
bromacil	ng/l	100		10	50	15	28	30	25		
propanil	ng/l	100		10	340	20	50	30	100		
trifluralin	ng/l	100		10	300	75	150	30	100		
demeton	ng/l	100		25	1500	120	518	30	100		
triazophos	ng/l	100		10	300	35	113	30	100		
coumafos	ng/l	100		10	390	10	50	30	25		
glyfosaat	ng/l	100		10	25	10	18	30	50		
AMPA	ng/l	100		10	25	10	18	30	50		
dimethenamide	ng/l	100		10	10	10	10	30			
dimethylsulfamide	ng/l	100		10	300	155	228	30			
VIS-01	ng/l	100		10	20	20	20	30			
chlooracrylzuur	ng/l	100		-	-	-	-	30			
chloridazon-desphenyl	ng/l	100		100	500	300	400	30			

HOOFDSTUK 7 Overzichtstabel rapportagegrenzen

chloridazon-methyl-desphenyl	ng/l	100		50	50	50	50	30			
DEET	ng/l	100		10	10	10	10	30			
diflufenican	ng/l	100		10	10	10	10	30			
oxadiazon	ng/l	100		10	10	10	10	30			
pirimicarb	ng/l	100		10	10	10	10	30			
acetonifon	ng/l	100		10	10	10	10	30			
bifenox	ng/l	100		-	-	-	-	30			
cybutryne	ng/l	100		10	10	10	10	30			
azoxystrobin	ng/l	100		-	-	-	-	30			
cypermethrin	ng/l	100		300	300	300	300	30			
ethion	ng/l	100		400	400	400	400	30			
trichlorfon	ng/l	100		2000	2000	2000	2000	30			
dicofof	ng/l	100		-	-	-	-	30			
quinoxifon	ng/l	100		-	-	-	-	30			
Zure herbiciden											
2,4,5-trichloorfenoxi-azijnzuur (2,4,5-T)	ng/l	100		10	50	15	43	30	50		
2,4-dichloorfenoxi-azijnzuur (2,4-D)	ng/l	100		10	50	17,5	43	30	50		
bentazon	ng/l	100		10	50	10	20	30	50		
dichlorprop	ng/l	100		10	50	20	50	30	50		
fenoprop (2,4-P)	ng/l	100		10	50	20	35	30	50		
fluroxypyr	ng/l	100		10	50	35	50	30	50		
MCPA	ng/l	100		10	50	22,5	45	30	50		
MCPB	ng/l	100		10	100	15	50	30	50		
mecoprop (MCPP)	ng/l	100		10	250	20	43	30	50		
2,4-DB	ng/l	100		10	100	12,5	36	30	50		
dicamba	ng/l	100		10	500	12,5	136	30	300		

Kationische oppervlakreactieve stoffen (indiv.)	µg/l			1	400	100	250		10 indiv	
Gebromeerde brandvertragers										
BDE 28	ng/l			0,2	0,2	0,2	0,2		25	
BDE 47	ng/l			0,2	0,2	0,2	0,2		25	
BDE 99	ng/l			0,2	0,2	0,2	0,2		25	
BDE 100	ng/l			0,2	0,2	0,2	0,2		25	
BDE 153	ng/l			0,2	0,2	0,2	0,2		25	
BDE 154	ng/l			0,2	0,2	0,2	0,2		25	
BDE 209	ng/l			40	40	40	40		40	
HBCD	ng/l			12,5	12,5	12,5	13		20	
DBDPE	ng/l			10	10	10	10		20	

Tabel 17: Bepalingsgrenzen voor organische parameters in **drinkwater**

	Eenheid	DW richtlijn
Acrylamide	µg/l	0,1
Minerale olie (GC)	µg/l	
Geëmulgeerde of opgeloste koolwaterstoffen (na extractie met ether) minerale oliën	µg/l	
Petroleumether extraheerbare stoffen	mg/l	
Perchloorethyleen extraheerbare apolaire stoffen	mg/l	
Oliën en Vetten (IR)	mg/l	
Oliën en vetten (gravim)	mg/l	
EOX	µg Cl/l	
AOX	µg Cl/l	
POX	µg Cl/l	
VOCI, MAK		
epichloorhydrine	µg/l	0,1
vinylchloride	µg/l	0,5
chloorethaan	µg/l	
1,1-dichlooretheen	µg/l	
dichloormethaan	µg/l	

Door laboratoria meegedeelde LOQ-
waarden

LOQ >
0,2*NW of
0,5*NW

MIN	MAX	MEDIAAN	75% prcntl	VOC 20% NW andere 50% NW	LOQ _{max}	Opmerking
0,025	0,025	0,025	0,025	0,05	0,05	wordt berekend
32	100	100	100		100	
-	-	-	-			
10	20	20	20		20	
0,4	0,4	0,4	0,4		0,4	
0,4	0,4	0,4	0,4		0,4	
20	20	20	20		20	
2	5	5	5		5	
8,7	20	20	20		20	
5	10	8	9		10	
-	-	-	-	0,02	0,02	wordt berekend
0,028	5	0,5	0,99	0,1	0,5	wordt berekend
0,047	2	0,975	1		10	indicatief
0,028	1	0,5	0,5		1	
0,022	2	0,5	1		2,5	

1,1-dichloorethaan	µg/l		0,025	1	0,35	0,5		1	
2,2-dichloorpropaan	µg/l		0,034	5	0,5	0,95		1	
1,2-dichlooretheen, cis	µg/l		0,032	1	0,3	0,5		1	
1,2-dichlooretheen, trans	µg/l		0,039	1	0,33	0,5		1	
1,2-dichloorethenen (som)	µg/l		0,039	1	0,4	0,88		1	
broomchloormethaan	µg/l		0,058	1	0,5	0,5		1	
chloroform (trichloormethaan)	µg/l		0,047	1,73	0,55	0,93	5	1	
1,1,1-trichloorethaan	µg/l		0,042	1	0,5	0,5		1	
1,1-dichloorpropeen	µg/l		0,082	1	0,4	0,5		1	
koolstoftetrachloride (tetrachloormethaan)	µg/l		0,017	0,6	0,42	0,5		1	
1,2-dichloorethaan (EDC)	µg/l	3	0,009	1	0,33	0,5	0,6	0,6	
trichloorethyleen	µg/l		0,015	1	0,275	0,5	1	1	
1,2-dichloorpropaan	µg/l		0,025	1	0,34	0,5		1	
dibroommethaan	µg/l		0,033	1	0,5	0,5		1	
broomdichloormethaan	µg/l		0,039	1	0,5	0,58	5	1	
1,3-dichloorpropeen-cis	µg/l		0,025	1	0,5	0,58		1	
1,3-dichloorpropeen-trans	µg/l		0,025	1	0,5	0,5		1	
1,1,2-trichloorethaan	µg/l		0,038	1	0,42	0,5		1	
tetrachloorethyleen	µg/l		0,012	1	0,4	0,5	1	1	
1,3-dichloorpropaan	µg/l		0,036	1	0,5	0,5		1	
dibroomchloormethaan	µg/l		0,083	1	0,5	0,5	5	1	
1,2-dibroommethaan	µg/l		0,024	1	0,5	0,5		1	
chloorbenzeen	µg/l		0,024	1	0,5	0,76		1	
1,1,1,2-tetrachloorethaan	µg/l		0,035	1	0,34	0,5		1	
bromoform (tribroommethaan)	µg/l		0,039	1	0,5	0,59	5	1	
1,1,2,2-tetrachloorethaan	µg/l		0,089	1	0,5	0,5		1	
broombenzeen	µg/l		0,039	1	0,5	0,5		1	
1,2,3-trichloorpropaan	µg/l		0,055	1	0,5	1		1	

2-chloortolueen	µg/l	
4-chloortolueen	µg/l	
1,3-dichloorbenzeen	µg/l	
1,4-dichloorbenzeen	µg/l	
1,2-dichloorbenzeen	µg/l	
1,2-dibroom-3-chloorpropaan	µg/l	
1,2,4-trichloorbenzeen	µg/l	
hexachloorbutadieen	µg/l	
1,2,3-trichloorbenzeen	µg/l	
1,3,5-trichloorbenzeen	µg/l	
Trichloorbenzenen (som)	µg/l	
Tetrachlooretheen + trichlooretheen	µg/l	10
Trihalomethanen-totaal	µg/l	100
MAK		
benzeen	µg/l	1
tolueen	µg/l	
ethylbenzeen	µg/l	
m- + p-xyleen	µg/l	
o-xyleen	µg/l	
Xylenen (som)	µg/l	
styreen	µg/l	
isopropylbenzeen	µg/l	
n-propylbenzeen	µg/l	
1,3,5-trimethylbenzeen	µg/l	
tert-butylbenzeen	µg/l	
1,2,4-trimethylbenzeen	µg/l	
1,2,3-trimethylbenzeen	µg/l	
sec butylbenzeen	µg/l	

0,035	1	0,3	0,5		1	
0,046	1	0,3	0,5		1	
0,022	1	0,3	0,5		1	
0,041	1	0,33	0,5		1	
0,011	1	0,3	0,5		1	
0,053	1,14	0,5	1		1	
0,015	0,5	0,425	0,5		0,1	
0,037	0,58	0,5	0,5		0,1	
0,038	0,9	0,45	0,5		0,1	
0,017	0,5	0,23	0,5		0,1	
0,038	1,5	0,9	1,5		0,3	
0,015	1,5	1	1,1	2	2	
0,083	2	1	1,5	20	4	
0,021	0,5	0,25	0,38	0,2	0,2	
0,016	1	0,25	0,5		1	
0,017	0,5	0,21	0,5		1	
0,017	5	0,3	0,47		2	
0,013	5	0,18	0,44		1	
0,017	1,5	0,3	0,45		3	
0,015	5	0,305	0,5		1	
0,027	0,5	0,25	0,5		1	
0,025	0,5	0,25	0,5		1	
0,017	0,5	0,25	0,5		1	
0,032	0,5	0,3	0,5		1	
0,018	0,5	0,25	0,5		1	
0,035	1,5	0,275	0,35		1	
0,037	0,5	0,25	0,5		1	

p-isopropyltolueen	µg/l		0,022	0,5	0,25	0,5		1	
n-butylbenzeen	µg/l		0,011	0,5	0,3	0,5		1	
naftaleen	µg/l		0,007	1	0,4	0,51		1	
methyl-t-butyl-ether (MTBE)	µg/l		0,032	1	0,25	0,5		4	
n-hexaan	µg/l		0,026	1	0,905	1		4	
n-heptaan	µg/l		0,029	1	0,77	1		10	
n-octaan	µg/l		0,08	1	0,7	1		10	
CIKWS (matig vluchtige)									
hexachloorethaan	µg/l		0,002	0,1	0,0215	0,083		0,1	
1,3,5-trichloorbenzeen	µg/l		0,004	0,15	0,01	0,1		0,1	
1,2,4-trichloorbenzeen	µg/l		0,003	0,3	0,014	0,1		0,1	
1,2,3-trichloorbenzeen	µg/l		0,002	0,3	0,01	0,1		0,1	
trichloorbenzenen (som)	µg/l							0,3	
hexachloorbutadieen (HCBd)	µg/l		0,002	0,1	0,01	0,1		0,1	
(1,2,3,5+1,2,4,5)-tetrachloorbenzeen	µg/l		0,003	0,2	0,017	0,08		0,2	
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	µg/l		0,001	0,2	0,01	0,078		0,1	
2-chloornaftaleen	µg/l		0,006	0,2	0,01	0,078		0,1	
1-chloornaftaleen	µg/l		0,004	0,2	0,01	0,1		0,1	
pentachloorbenzeen	µg/l		0,001	0,2	0,0085	0,078		0,1	
hexachloorbenzeen	µg/l		0,004	0,1	0,0095	0,078		0,1	
Fenolen									
fenol	µg/l		0,032	0,5	0,125	0,28		0,5	
2-methylfenol (o-cresol)	µg/l		0,004	0,1	0,055	0,1		0,1	
3-methylfenol (m-cresol)	µg/l		0,01	0,1	0,057	0,1		0,1	
4-methylfenol (p-cresol)	µg/l		0,007	0,1	0,055	0,1		0,1	

2,3-dimethylfenol (a)	µg/l		0,007	0,1	0,1	0,1		0,1	
2,4-dimethylfenol	µg/l		0,006	0,1	0,055	0,1		0,1	
2,5-dimethylfenol	µg/l		0,006	0,1	0,055	0,1		0,1	
2,6-dimethylfenol	µg/l		0,003	0,1	0,055	0,1		0,1	
3,4-dimethylfenol	µg/l		0,006	0,1	0,055	0,1		0,1	
3,5-dimethylfenol (a)	µg/l		0,01	0,1	0,056	0,1		0,1	
2-ethylfenol	µg/l		0,007	0,1	0,055	0,1		0,1	
3-ethylfenol	µg/l		0,007	0,1	0,055	0,1		0,1	
4-ethylfenol (a)	µg/l		0,1	0,1	0,1	0,1		0,1	
2-isopropylfenol	µg/l		0,008	0,1	0,055	0,1		0,1	
2,3,5-trimethylfenol	µg/l		0,006	0,1	0,06	0,1		0,1	
nonylfenol	µg/l		0,007	1	0,1	0,1		0,3	
bisfenol A	µg/l		0,009	0,1	0,1	0,1		0,1	
4-chloor-3-methylfenol	µg/l		0,005	0,1	0,055	0,1		0,1	
4-chloor-3,5-dimethylfenol (dettol)	µg/l		0,006	0,1	0,1	0,1		0,1	
2-chloorfenol	µg/l		0,006	0,1	0,055	0,1		0,1	
3-chloorfenol	µg/l		0,006	0,1	0,055	0,1		0,1	
4-chloorfenol	µg/l		0,007	0,1	0,055	0,1		0,1	
2,3-dichloorfenol	µg/l		0,003	0,1	0,055	0,1		0,1	
2,4-dichloorfenol (b)	µg/l		0,003	0,1	0,055	0,1		0,1	
2,5-dichloorfenol (b)	µg/l		0,006	0,1	0,055	0,1		0,1	
2,6-dichloorfenol	µg/l		0,004	0,1	0,055	0,1		0,1	
3,4-dichloorfenol	µg/l		0,005	0,1	0,055	0,1		0,1	
3,5-dichloorfenol (b)	µg/l		0,01	0,1	0,0565	0,1		0,1	
2,3,4-trichloorfenol	µg/l		0,005	0,1	0,055	0,1		0,1	
2,3,5-trichloorfenol	µg/l		0,007	0,1	0,055	0,1		0,1	
2,3,6-trichloorfenol	µg/l		0,007	0,1	0,0575	0,1		0,1	
2,4,5-trichloorfenol	µg/l		0,004	0,1	0,055	0,1		0,1	

2,4,6-trichloorfenol	µg/l	
3,4,5-trichloorfenol	µg/l	
2,3,4,5-tetrachloorfenol	µg/l	
2,3,4,6-tetrachloorfenol	µg/l	
2,3,5,6-tetrachloorfenol	µg/l	
pentachloorfenol	µg/l	
Organofluorverbindingen - PFC		
perfluor-n-pentaanzuur (PFPA)	ng/l	
perfluor-n-hexaanzuur (PFHxA)	ng/l	
perfluor-n-heptaanzuur (PFHpA)	ng/l	
perfluor-n-octaanzuur (PFOA)	ng/l	
perfluor-n-nonaanzuur (PFNA)	ng/l	
perfluor-n-decaanzuur (PFDA)	ng/l	
perfluor-n-undecaanzuur (PFUdA)	ng/l	
perfluor-n-dodecaanzuur (PFDoA)	ng/l	
perfluor-1-butaansulfonaat (PFBS)	ng/l	
perfluor-1-hexaansulfonaat (PFHxS)	ng/l	
perfluor-1-octaansulfonaat (PFOS)	ng/l	
perfluordecaansulfonzuur (PFDS)	ng/l	
perfluor-1-octaansulfonaamide (PFOSA)	ng/l	
PAKs		0,1 µg/l (4 refstoffen)
naftaleen	µg/l	
benzo(a)pyreen	µg/l	0,01
fenanthreen	µg/l	

0,005	0,1	0,055	0,1		0,1	
0,008	0,1	0,055	0,1		0,1	
0,009	0,1	0,055	0,1		0,1	
0,005	0,1	0,0575	0,1		0,1	
0,003	0,1	0,06	0,1		0,1	
0,009	0,1	0,014	0,1		0,05	
2	100	3	52		50	20 haalbaar voor alle PFC
2	100	3	52		50	
2	100	4	52		50	
2	100	2	51		50	
1	100	5	53		50	
1	100	4	52		50	
4	100	4	52		50	
5	100	10	55		50	
3	100	4	52		50	
3	100	4	52		50	
5	100	5	53		50	
5	100	5	53		50	
1	100	3	52		50	
0,005	30	0,014	0,08		1	
0,0001	5	0,007	0,018	0,005	0,005	
0,005	20	0,02	0,03		0,03	

fluorantheen	µg/l	
benzo(a)anthraceen	µg/l	
chryseen	µg/l	
benzo(b)fluorantheen	µg/l	0,025
benzo(k)fluorantheen	µg/l	0,025
benzo(g,h,i)peryleen	µg/l	0,025
indeno(1,2,3-c,d)pyreen	µg/l	0,025
antraceen	µg/l	
fluoreen	µg/l	
dibenzo(a,h)antraceen	µg/l	
acenaftteen	µg/l	
acenaftyleen	µg/l	
pyreen	µg/l	
PCB		
PCB 28	ng/l	
PCB 52	ng/l	
PCB 101	ng/l	
PCB 118	ng/l	
PCB 153	ng/l	
PCB 138	ng/l	
PCB 180	ng/l	
OCP		Pesticiden: 0,1 µg/l voor elke component 0,5µg/l voor de som van alles

0,005	10	0,01	0,02		0,03	
0,005	15	0,01	0,015		0,03	
0,004	10	0,01	0,013		0,03	
0,0001	10	0,008	0,012	0,0125	0,01	
0,0001	10	0,0085	0,018	0,0125	0,01	
0,0001	10	0,01	0,015	0,0125	0,01	
0,0001	10	0,01	0,018	0,0125	0,01	
0,005	10	0,01	0,02		0,03	
0,002	10	0,01	0,02		0,03	
0,0001	10	0,01	0,019		0,03	
0,001	20	0,01	0,02		0,03	
0,002	50	0,01	0,02		0,03	
0,005	15	0,01	0,02		0,03	
1	20	8,5	12,5		20	
1	20	8,5	12,5		20	
1	20	8,5	12,5		20	
1	20	8,5	12,5		20	
1	20	8,5	12,5		20	
1	20	8,5	12,5		20	
1	20	8,5	12,5		20	
						muv dieldrin, aldrin, heptachlor, heptachlorepoxyde

aldrin	µg/l	0,03
dieldrin	µg/l	0,03
aldrin+dieldrin	µg/l	
cis-chlordaan	µg/l	0,1
trans-chlordaan	µg/l	0,1
chlordaan (cis+trans)	µg/l	
op'-DDD	µg/l	0,1
p,p'-DDD	µg/l	0,1
o,p'-DDE	µg/l	0,1
p,p'-DDE	µg/l	0,1
o,p'-DDT	µg/l	0,1
p,p'-DDT	µg/l	0,1
DDD+DDE+DDT	µg/l	
lindaan (α-isomeer)	µg/l	0,1
lindaan (β-isomeer)	µg/l	0,1
lindaan (γ-isomeer)	µg/l	0,1
lindaan (δ-isomeer)	µg/l	0,1
isodrin	µg/l	0,1
endrin	µg/l	0,1
telodrin	µg/l	0,1
heptachloor	µg/l	0,03
α-heptachloorepoxide	µg/l	0,03
β-heptachloorepoxide	µg/l	0,03
α-endosulfan	µg/l	0,1
β-endosulfan	µg/l	0,1
endosulfansulfaat	µg/l	0,1
endosulfan (α+β+sulfaat)	µg/l	

0,002	0,025	0,01	0,01	0,015	0,03	
0,006	0,015	0,01	0,01	0,015	0,03	
0,006	0,02	0,015	0,02		0,06	
0,003	0,05	0,01	0,018	0,05	0,05	
0,003	0,05	0,01	0,018	0,05	0,05	
0,007	0,02	0,015	0,020		0,1	
0,006	0,05	0,01	0,018	0,05	0,05	
0,005	0,05	0,01	0,019	0,05	0,05	
0,002	0,05	0,01	0,018	0,05	0,05	
0,002	0,05	0,01	0,018	0,05	0,05	
0,002	0,05	0,01	0,018	0,05	0,05	
0,002	0,05	0,01	0,018	0,05	0,05	
0,01	0,06	0,021	0,038		0,3	
0,004	0,05	0,01	0,010	0,05	0,05	
0,002	0,05	0,01	0,012	0,05	0,05	
0,003	0,05	0,01	0,010	0,05	0,05	
0,002	0,05	0,01	0,010	0,05	0,05	
0,002	0,1	0,01	0,018	0,05	0,05	
0,004	0,1	0,01	0,018	0,05	0,05	
0,002	0,05	0,01	0,018	0,05	0,05	
0,003	0,04	0,01	0,010	0,015	0,03	
0,002	0,015	0,01	0,010	0,015	0,03	
0,004	0,015	0,01	0,010	0,015	0,03	
0,002	0,05	0,01	0,018	0,05	0,07	
0,007	0,1	0,01	0,018	0,05	0,07	
0,003	0,05	0,01	0,018	0,05	0,07	
0,007	0,03	0,015	0,023		0,2	

2,3,5,6-tetrachloornitrobenzeen (tecnazeen)	µg/l	0,1
pentachloornitrobenzeen (quintozeen)	µg/l	0,1
methoxychlor	µg/l	0,1
OPP		
azinfos-methyl	ng/l	100
azinfos-ethyl	ng/l	100
bromophos (bromophos-methyl)	ng/l	100
bromophos-ethyl	ng/l	100
chlorfenvinphos	ng/l	100
chlorpyrifos	ng/l	100
chlorpyrifos-methyl	ng/l	100
diazinon	ng/l	100
dichloorvos	ng/l	100
dimethoat	ng/l	100
ethoprosfos	ng/l	100
fenitrothion	ng/l	100
fenthion	ng/l	100
fonofos	ng/l	100
malathion	ng/l	100
methidathion	ng/l	100
mevinfos	ng/l	100
parathion-ethyl	ng/l	100
parathion-methyl	ng/l	100
pirimiphos-methyl	ng/l	100
terbufos	ng/l	100
disulfoton	ng/l	100

0,002	0,06	0,01	0,018	0,05	0,05	
0,004	0,05	0,01	0,018	0,05	0,05	
0,009	0,06	0,01	0,018	0,05	0,05	
10	26	22,5	25	50	50	
2	25	16	24	50	50	
7	25	15	24	50	50	
7	25	15	24	50	50	
6	25	15	20	50	50	
7	25	15	20	50	50	
5	50	15,5	24	50	50	
3	25	15	20	50	50	
4	30	13	23	50	50	
8	25	11,5	18	50	50	
3	25	13	19	50	50	
6	25	15	24	50	50	
5	25	20	22	50	50	
6	75	15	24	50	50	
6	25	17,5	20	50	50	
2	30	15	24	50	50	
3	25	11	18	50	50	
4	25	18	20	50	50	
5	25	18	24	50	50	
4	25	15	20	50	50	
10	25	14,5	23	50	50	
10	59	20	25	50	50	

ONP		
Triazineherbiciden		
atrazine	ng/l	100
cyanazine	ng/l	100
desethylatrazine	ng/l	100
hexazinone	ng/l	100
prometryn	ng/l	100
propazine	ng/l	100
sebutylazine	ng/l	100
simazine	ng/l	100
terbutryn	ng/l	100
terbutylazine	ng/l	100
uronen (fenylurea) en anilides		
alachlor	ng/l	100
chloortoluron	ng/l	100
diuron	ng/l	100
isoproturon	ng/l	100
linuron	ng/l	100
metabenzthiazuron	ng/l	100
metabromuron	ng/l	100
metazachlor	ng/l	100
metolachlor	ng/l	100
metoxuron	ng/l	100
monolinuron	ng/l	100
propachlor	ng/l	100
carbendazim	ng/l	100
carbetamide	ng/l	100

8	50	10	16	50	50	
9	50	10	20	50	50	
10	50	17	30	50	50	
6	50	10	20	50	50	
5	50	10	23	50	50	
6	50	10	15	50	50	
8	50	10	18	50	50	
10	50	11	16	50	50	
5	50	10	15	50	50	
6	50	10	19	50	50	
2	50	10	20	50	50	
2	50	10	18	50	50	
5	50	10	18	50	50	
3	50	10	25	50	50	
2	50	13,5	19	50	50	
8	50	10	18	50	50	
6	50	15	20	50	50	
10	50	19,5	20	50	50	
6	50	10	18	50	50	
5	50	10,5	18	50	50	
7	50	10	18	50	50	
4	50	10	20	50	50	
5	50	10	20	50	50	
9	50	10	20	50	50	

chlorpropham	ng/l	100
Andere (stikstof)pesticiden (W.7.17)		
desisopropylatrazine	ng/l	100
chloridazon (pyrazon)	ng/l	100
ethofumesate	ng/l	100
metamitron	ng/l	100
desethylterbutylazine	ng/l	100
BAM (2,6-dichlorobenzamide)	ng/l	100
bromacil	ng/l	100
propanil	ng/l	100
trifluralin	ng/l	100
demeton	ng/l	100
triazophos	ng/l	100
coumafos	ng/l	100
glyfosaat	ng/l	100
AMPA	ng/l	100
dimethenamide	ng/l	
dimethylsulfamide	ng/l	
VIS-01	ng/l	
chlooracrylzuur	ng/l	
chloridazon-desphenyl	ng/l	
chloridazon-methyl-desphenyl	ng/l	
DEET	ng/l	
diflufenican	ng/l	
oxadiazon	ng/l	
pirimicarb	ng/l	
aclonifen	ng/l	

5	500	20	20	50	50	
10	50	15,5	35	50	50	
10	50	13	20	50	50	
2	50	10	18	50	50	
10	50	15	20	50	50	
10	50	15	20	50	50	
1	50	10	18	50	50	
9	50	10	20	50	50	
10	50	20	37	50	50	
1	50	9	20	50	50	
1	69	30	50	50	50	
1	50	15	20	50	50	
1	50	10	18	50	50	
10	48	25	37	50	50	
10	41	25	33	50	50	
10	11	10,5	11			
10	42	26	34			
10	31	20	23			
-	-	-	-			
24	500	100	300			
50	50	50	50			
3	10	6,5	8			
2	24	10	20			
2	10	8	9			
2	10	6	8			
10	10	10	10			

bifenox	ng/l	
cybutryne	ng/l	
azoxystrobin	ng/l	
cypermethrin	ng/l	
ethion	ng/l	
trichlorfon	ng/l	
dicofol	ng/l	
quinoxifen	ng/l	
Zure herbiciden		
2,4,5-trichloorfenox-y-azijnzuur (2,4,5-T)	ng/l	100
2,4dichloorfenox-yazijnzuur (2,4-D)	ng/l	100
bentazon	ng/l	100
dichlorprop	ng/l	100
fenoprop (2,4-P)	ng/l	100
fluroxypyr	ng/l	100
MCPA	ng/l	100
MCPB	ng/l	100
mecoprop (MCP)	ng/l	100
2,4-DB	ng/l	100
dicamba	ng/l	100
Kationische oppervlakteactieve stoffen (indiv.)	µg/l	
Gebromeerde brandvertragers		
BDE 28	ng/l	
BDE 47	ng/l	
BDE 99	ng/l	

-	-	-	-			
10	10	10	10			
-	-	-	-			
-	-	-	-			
-	-	-	-			
70	70	70	70			
-	-	-	-			
1	1	1	1			
10	50	12	20	50	50	
10	50	15	20	50	50	
9	50	10	20	50	50	
10	50	10	20	50	50	
10	50	12	30	50	50	
10	50	20	50	50	50	
9	50	15	30	50	50	
10	100	15	50	50	50	
10	50	20	20	50	50	
10	100	15	36	50	50	
10	500	17	139	50	300	
1	1	1	1		10 indiv	
0,005	0,2	0,1025	0,15		25	
0,2	0,25	0,225	0,24		25	
0,2	0,25	0,225	0,24		25	

BDE 100	ng/l		0,01	0,2	0,105	0,15		25	
BDE 153	ng/l		0,01	0,2	0,105	0,15		25	
BDE 154	ng/l		0,01	0,2	0,105	0,15		25	
BDE 209	ng/l		40	40	40	40		40	
HBCD	ng/l		12,5	12,5	12,5	12,5		20	
DBDPE	ng/l		10	10	10	10		20	

Tabel 18: Overzicht maximale bepalingsgrenzen voor oppervlakte-, grond- en drinkwater

	LOQ > 0,3*MKN		LOQ > 0,2*NW of 0,5*NW
	LOQ _{max}	LOQ _{max}	LOQ _{max}
	Oppervlaktewater	Grondwater	Drinkwater
Acrylamide	-	-	0,05
Minerale olie (GC)	100	100	100
Geëmulgeerde of opgeloste koolwaterstoffen (na extractie met ether) minerale oliën			
Petroleumether extraheerbare stoffen	20	20	20
Perchloorethyleen extraheerbare apolaire stoffen	0,4	0,4	0,4
Oliën en Vetten (IR)	0,4	0,4	0,4
Oliën en vetten (gravim)	20	20	20
EOX	5	5	5
AOX	20	20	20
POX	10	10	10
VOCi, MAK			
Epichloorhydrine	-	-	0,02
vinylchloride	1	1	0,5
chloorethaan	10	10	10
1,1-dichlooretheen	1	1	1
dichloormethaan	2,5	2,5	2,5
1,1-dichloorethaan	1	1	1
2,2-dichloorpropaan	1	1	1
1,2-dichlooretheen, cis	1	1	1
1,2-dichlooretheen, trans	1	1	1
1,2-dichloorethenen (som)	1	1	1
broomchloormethaan	1	1	1
chloroform (trichloormethaan)	1	1	1
1,1,1-trichloorethaan	1	1	1
1,1-dichloorpropeen	1	1	1
koolstoftetrachloride (tetrachloormethaan)	1	0,6	1
1,2-dichloorethaan (EDC)	1	1	0,6
trichloorethyleen	1	1	1
1,2-dichloorpropaan	1	1	1
dibroommethaan	1	1	1

broomdichloormethaan	1	1	1
1,3-dichloorpropeen-cis	1	1	1
1,3-dichloorpropeen-trans	1	1	1
1,1,2-trichloorethaan	1	1	1
tetrachloorethyleen	1	1	1
1,3-dichloorpropaan	1	1	1
dibroomchloormethaan	1	1	1
1,2-dibroommethaan	1	1	1
chloorbenzeen	1	1	1
1,1,1,2-tetrachloorethaan	1	1	1
bromoform (tribroommethaan)	1	1	1
1,1,2,2-tetrachloorethaan	1	1	1
broombenzeen	1	1	1
1,2,3-trichloorpropaan	1	1	1
2-chloortolueen	1	1	1
4-chloortolueen	1	1	1
1,3-dichloorbenzeen	1	1	1
1,4-dichloorbenzeen	1	1	1
1,2-dichloorbenzeen	1	1	1
1,2-dibroom-3-chloorpropaan	1	1	1
1,2,4-trichloorbenzeen	0,1	0,1	0,1
hexachloorbutadieen	0,1	0,1	0,1
1,2,3-trichloorbenzeen	0,1	0,1	0,1
1,3,5-trichloorbenzeen	0,1	0,1	0,1
Trichloorbenzenen (som)	0,3	0,3	0,3
Tetrachlooretheen + trichlooretheen	2	2	2
Trihalomethanen-totaal	4	4	4
MAK			
benzeen	1	1	0,2
tolueen	1	1	1
ethylbenzeen	1	1	1
m- + p-xyleen	2	2	2
o-xyleen	1	1	1
Xylenen (som)	3	3	3
styreen	1	1	1
isopropylbenzeen	1	1	1
n-propylbenzeen	1	1	1
1,3,5-trimethylbenzeen	1	1	1
tert-butylbenzeen	1	1	1
1,2,4-trimethylbenzeen	1	1	1
1,2,3-trimethylbenzeen	1	1	1
sec butylbenzeen	1	1	1
p-isopropyltolueen	1	1	1
n-butylbenzeen	1	1	1

naftaleen	1	1	1
methyl-t-butyl-ether (MTBE)	4	4	4
n-hexaan	4	4	4
n-heptaan	10	10	10
n-octaan	10	10	10
CIKWS (matig vluchtige)			
hexachloorethaan	0,1	0,1	0,1
1,3,5-trichloorbenzeen	0,1	0,1	0,1
1,2,4-trichloorbenzeen	0,1	0,1	0,1
1,2,3-trichloorbenzeen	0,1	0,1	0,1
Trichloorbenzenen (som)	0,3	0,3	0,3
hexachloorbutadieen (HCBd)	0,1	0,1	0,1
(1,2,3,5+1,2,4,5)-tetrachloorbenzeen	0,2	0,2	0,2
1,2,3,4-tetrachloorbenzeen	0,1	0,1	0,1
2-chloornaftaleen	0,1	0,1	0,1
1-chloornaftaleen	0,1	0,1	0,1
pentachloorbenzeen	0,1	0,1	0,1
hexachloorbenzeen	0,1	0,1	0,1
Fenolen			
fenol	0,5	0,5	0,5
2-methylfenol (o-cresol)	0,1	0,1	0,1
3-methylfenol (m-cresol)	0,1	0,1	0,1
4-methylfenol (p-cresol)	0,1	0,1	0,1
2,3-dimethylfenol (a)	0,1	0,1	0,1
2,4-dimethylfenol	0,1	0,1	0,1
2,5-dimethylfenol	0,1	0,1	0,1
2,6-dimethylfenol	0,1	0,1	0,1
3,4-dimethylfenol	0,1	0,1	0,1
3,5-dimethylfenol (a)	0,1	0,1	0,1
2-ethylfenol	0,1	0,1	0,1
3-ethylfenol	0,1	0,1	0,1
4-ethylfenol (a)	0,1	0,1	0,1
2-isopropylfenol	0,1	0,1	0,1
2,3,5-trimethylfenol	0,1	0,1	0,1
nonylfenol	0,3	0,3	0,3
bisfenol A	0,1	0,1	0,1
4-chloor-3-methylfenol	0,1	0,1	0,1
4-chloor-3,5-dimethylfenol (dettol)	0,1	0,1	0,1
2-chloorfenol	0,1	0,1	0,1
3-chloorfenol	0,1	0,1	0,1
4-chloorfenol	0,1	0,1	0,1

2,3-dichloorfenol	0,1	0,1	0,1
2,4-dichloorfenol (b)	0,1	0,1	0,1
2,5-dichloorfenol (b)	0,1	0,1	0,1
2,6-dichloorfenol	0,1	0,1	0,1
3,4-dichloorfenol	0,1	0,1	0,1
3,5-dichloorfenol (b)	0,1	0,1	0,1
2,3,4-trichloorfenol	0,1	0,1	0,1
2,3,5-trichloorfenol	0,1	0,1	0,1
2,3,6-trichloorfenol	0,1	0,1	0,1
2,4,5-trichloorfenol	0,1	0,1	0,1
2,4,6-trichloorfenol	0,1	0,1	0,1
3,4,5-trichloorfenol	0,1	0,1	0,1
2,3,4,5-tetrachloorfenol	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6-tetrachloorfenol	0,1	0,1	0,1
2,3,5,6-tetrachloorfenol	0,1	0,1	0,1
pentachloorfenol	0,1	0,1	0,05
Organofluorverbindingen - PFC			
perfluor-n-pentaanzuur (PFPA)	50	50	50
perfluor-n-hexaanzuur (PFHxA)	50	50	50
perfluor-n-heptaanzuur (PFHpA)	50	50	50
perfluor-n-octaanzuur (PFOA)	50	50	50
perfluor-n-nonaanzuur (PFNA)	50	50	50
perfluor-n-decaanzuur (PFDA)	50	50	50
perfluor-n-undecaanzuur (PFUDA)	50	50	50
perfluor-n-dodecaanzuur (PFDoA)	50	50	50
perfluor-1-butaansulfonaat (PFBS)	50	50	50
perfluor-1-hexaansulfonaat (PFHxS)	50	50	50
perfluor-1-octaansulfonaat (PFOS)	50	50	50
perfluordecaansulfonzuur (PFDS)	50	50	50
perfluor-1-octaansulfonaamide (PFOSA)	50	50	50
PAKs			
naftaleen	1	1	1
benzo(a)pyreen	0,03	0,03	0,005
fenanthreen	0,03	0,03	0,03
fluorantheen	0,03	0,03	0,03
benzo(a)anthraceen	0,03	0,03	0,03
chryseen	0,03	0,03	0,03
benzo(b)fluorantheen	0,03	0,03	0,01
benzo(k)fluorantheen	0,03	0,03	0,01
benzo(g,h,i)peryleen	0,03	0,03	0,01
indeno(1,2,3-c,d)pyreen	0,03	0,03	0,01

antraceen	0,03	0,03	0,03
fluoreen	0,03	0,03	0,03
dibenzo(a,h)antraceen	0,03	0,03	0,03
acenaften	0,03	0,03	0,03
acenaftyleen	0,03	0,03	0,03
pyreen	0,03	0,03	0,03
PCB			
PCB 28	20	20	20
PCB 52	20	20	20
PCB 101	20	20	20
PCB 118	20	20	20
PCB 153	20	20	20
PCB 138	20	20	20
PCB 180	20	20	20
OCP			
aldrin	0,05	0,01	0,03
dieldrin	0,05	0,01	0,03
aldrin+dieldrin	0,1	0,02	0,06
cis-chlordaan	0,05	0,03	0,05
trans-chlordaan	0,05	0,03	0,05
chlordaan (cis+trans)	0,1	0,06	0,1
op'-DDD	0,05	0,04	0,05
p,p'-DDD	0,05	0,04	0,05
o,p'-DDE	0,05	0,04	0,05
p,p'-DDE	0,05	0,04	0,05
o,p'-DDT	0,05	0,04	0,05
p,p'-DDT	0,05	0,04	0,05
DDD+DDE+DDT	0,3	0,24	0,3
lindaan (α -isomeer)	0,05	0,02	0,05
lindaan (β -isomeer)	0,05	0,025	0,05
lindaan (γ -isomeer)	0,05	0,05	0,05
lindaan (δ -isomeer)	0,05	0,05	0,05
isodrin	0,05	0,05	0,05
endrin	0,05	0,05	0,05
telodrin	0,05	0,05	0,05
heptachloor	0,05	0,05	0,03
α -heptachloorepoxide	0,05	0,05	0,03
β -heptachloorepoxide	0,05	0,05	0,03
α -endosulfan	0,07	0,07	0,07
β -endosulfan	0,07	0,07	0,07
endosulfansulfaat	0,07	0,07	0,07
endosulfan (α + β +sulfaat)	0,2	0,2	0,2

2,3,5,6-tetrachloornitrobenzeen (tecnazeen)	0,05	0,05	0,05
pentachloornitrobenzeen (quintozeen)	0,05	0,05	0,05
methoxychlor	0,05	0,05	0,05
OPP			
azinfos-methyl	25	25	50
azinfos-ethyl	25	25	50
bromophos (bromophos-methyl)	25	25	50
bromophos-ethyl	25	25	50
chlorfenvinphos	25	25	50
chlorpyrifos	25	25	50
chlorpyrifos-methyl	25	25	50
diazinon	25	25	50
dichloorvos	25	25	50
dimethoat	25	25	50
ethoprosfos	25	25	50
fenitrothion	25	25	50
fenthion	25	25	50
fonofos	25	25	50
malathion	25	25	50
methidathion	25	25	50
mevinfos	25	25	50
parathion-ethyl	25	25	50
parathion-methyl	25	25	50
pirimiphos-methyl	25	25	50
terbufos	25	25	50
disulfoton	25	25	50
ONP			
Triazineherbiciden			
atrazine	25	25	50
cyanazine	25	25	50
desethylatrazine	25	25	50
hexazinone	25	25	50
prometryn	25	25	50
propazine	25	25	50
sebutylazine	25	25	50
simazine	25	25	50
terbutryn	25	25	50
terbutylazine	25	25	50
uronen (fenylurea) en anilides			
alachlor	25	25	50

chloortoluron	25	25	50
diuron	25	25	50
isoproturon	25	25	50
linuron	25	25	50
metabenzthiazuron	25	25	50
metabromuron	25	25	50
metazachlor	25	25	50
metolachlor	25	25	50
metoxuron	25	25	50
monolinuron	25	25	50
propachlor	25	25	50
carbendazim	25	25	50
carbetamide	25	25	50
chlorpropham	25	25	50
Andere (stikstof)pesticiden (W.7.17)			
desisopropylatrazine	25	25	50
chloridazon (pyrazon)	25	25	50
ethofumesate	25	25	50
metamitron	25	25	50
desethylterbutylazine	25	25	50
BAM (2,6-dichlorobenzamide)	25	25	50
bromacil	25	25	50
propanil	100	100	50
trifluralin	100	100	50
demeton	100	100	50
triazophos	100	100	50
coumafos	25	25	50
glyfosaat	50	50	50
AMPA	50	50	50
dimethenamide			
dimethylsulfamide			
VIS-01			
chlooracrylzuur			
chloridazon-desphenyl			
chloridazon-methyl-desphenyl			
DEET			
diflufenican			
oxadiazon			
pirimicarb			
aclonifen			
bifenox			
cybutryne			
azoxystrobin			

cypermethrin			
ethion			
trichlorfon			
dicofol			
quinoxifen			
Zure herbiciden			
2,4,5-trichloorfenoxylazijnzuur (2,4,5-T)	50	50	50
2,4dichloorfenoxylazijnzuur (2,4-D)	50	50	50
bentazon	50	50	50
dichlorprop	50	50	50
fenoprop (2,4-P)	50	50	50
fluroxypyr	50	50	50
MCPA	50	50	50
MCPB	50	50	50
mecoprop (MCP)	50	50	50
2,4-DB	50	50	50
dicamba	300	300	300
Niet-ionogene oppervlakteactieve stoffen	300	300	300
alcoholethoxylaten (AE)	10	10	10
alkylfenolethoxylaten (APE)	10	10	10
Kationische oppervlakteactieve stoffen (indiv.)	10 indiv	10 indiv	10 indiv
Gebromeerde brandvertragers			
BDE 28	25	25	25
BDE 47	25	25	25
BDE 99	25	25	25
BDE 100	25	25	25
BDE 153	25	25	25
BDE 154	25	25	25
BDE 209	40	40	40
HBCD	20	20	20
DBDPE	20	20	20

HOOFDSTUK 8. BESLUIT

Het begrip « rapportagegrens » wordt in VLAREM gedefinieerd als de waarde beneden welke een component als niet kwantificeerbaar ('<') wordt gerapporteerd, deze bedraagt minimaal de bepalingsgrens.

Rapportagegrenzen zijn vooral belangrijk voor die parameters waarvoor de concentratie van de norm vermeld in de wetgeving (bv. basismilieukwaliteitsnormen, indelingscriterium gevaarlijke stoffen) lager liggen dan wat analytisch meetbaar is. Bijgevolg kunnen voor deze parameters mogelijke overschrijdingen van de normwaarde niet analytisch getoetst worden.

Dit rapport omvat de verwerking van de verzamelde informatie en gegevens, ter **onderbouwing van de voorstellen van rapportagegrenzen** in het kader van de erkenningen.

Bepaling van elementen (zware metalen) in afval-, grond- en oppervlaktewater

In het WAC worden drie benaderingen beschreven voor het afleiden van de bepalingsgrens. Echter is de bepalingsgrens afhankelijk zijn van het type monster dat werd gebruikt (of nog juister een uniek kenmerk van elk individueel monster) en bijgevolg enkel het definiëren van een eenduidige matrix leiden tot het onderling vergelijken van bepalingsgrenzen tussen verschillende laboratoria.

Om deze reden werd voorgesteld om synthetische matrix monsters aan te maken voor het afleiden van de bepalingsgrenzen. Voor de typische samenstelling van afval-, oppervlakte en grondwater werden o.a. data uit de databank van VMM gebruikt. Op basis van deze dataset werd de samenstelling van synthetische matrices gedefinieerd op 3 concentratieniveaus: mediaan, 95 en 99 percentiel zout/matrix belasting.

Het definiëren van de samenstelling van synthetische matrices heeft als voordeel dat eenduidige afspraken mogelijk zijn rond het afleiden van bepalingsgrenzen en toetsing met de rapportage-eisen zoals gedefinieerd in wetgeving (= rechtszekerheid). Voor het afleiden van de bepalingsgrenzen werd een synthetisch afval-, oppervlakte- en grondwatermonster naar de erkende laboratoria opgestuurd. Deze monsters dienden in 5-voud te worden geanalyseerd onder reproduceerbaarheidscondities (verschillende kalibraties).

Krachtens Richtlijn 2000/60/EG dient de bepalingsgrens **ten hoogste 30 % van de geldende Europese en Vlaamse milieukwaliteitsnorm** te bedragen. Voor het afleiden van de rapportagegrens werd voor elke parameter getoetst of de 75 percentielwaarden van de door de erkende laboratoria gerapporteerde bepalingsgrenzen lager was dan 30 % van de geldende Vlaamse norm. In die gevallen waar aan het criterium werd voldaan, werd de rapportagegrens gelijk gesteld aan 30 % van de geldende Vlaamse norm. In die gevallen waar niet aan dit criterium kon worden voldaan, werd de rapportagegrens vastgelegd op een concentratieniveau dat analytisch meetbaar wordt geacht.

Bij het uitvoeren van elementanalyse op afval-, oppervlakte en grondwater met ICP-OES of ICP-MS zal het signaal niet-spectrale interferenties ondervinden als gevolg van de matrix. De manier van ondervangen van deze interferenties is beschreven in het WAC (verdunnen, toevoegen van interne

standaarden), echter zonder duidelijke criteria. Op basis van de input van erkende laboratoria en Internationale normen (US EPA) werden de grenzen voor de recovery van de interne standaard vastgelegd tussen 70-130%. Indien de interne standaard niet binnen deze grenzen ligt, dient het monster te worden verdund en opnieuw geanalyseerd.

Op basis van deze afspraken werd een proefronde georganiseerd voor de bepaling van elementen (aluminium, antimoon, arseen, barium, beryllium, boor, cadmium, cerium, chroom, ijzer, kobalt, koper, lood, mangaan, molybdeen, nikkel, seleen, tellurium, thallium, tin, titanium, uranium, vanadium, zilver en zink) in afval-, oppervlakte en grondwater met concentraties variërend tussen bepalingsgrenzen en normwaarde en een matrix samenstelling variërend tussen mediaan, 95 en 99 percentiel (worst case) zout/matrix belasting.

Bij de bepaling van elementen in afvalwater kan voor de elementen As, Be, Cd, Co, Se, Tl, U, V en Ag niet worden voldaan aan het criterium 30 % van het indelingscriterium (GS). Voor de elementen Be, Se, Tl, en Ag is de ICP-MS voorgestelde rapportagegrens groter dan het indelingscriterium, en kan bijgevolg een overschrijding niet analytisch worden getoetst. Bij de bepaling van elementen in oppervlaktewater, kan enkel voor de elementen Be en Tl de basismilieukwaliteitsnorm niet analytisch worden getoetst. Voor de bepaling van elementen in grondwater, voldoen alle bepalingsgrenzen aan het criterium < 30 % van de normwaarde.

Bij de bepaling van Al, Fe en B met ICP-MS werden grote spreidingen vastgesteld tussen de resultaten van de erkende laboratoria, hierbij wordt verondersteld dat dit o.a. een gevolg is van contaminatie (blanco). Bij de bepaling van As, Se, Ti, V en Zn met ICP-MS worden grote meetspreidingen vastgesteld op concentratieniveaus rond de normwaarde, hierbij wordt verondersteld dat dit o.a. een gevolg is van het onvoldoende ondervangen van spectrale interferenties.

Algemeen kan worden gesteld dat de mediaan van de inter-laboratorium precisie (95 % confidentie interval) voor de bepaling van elementen:

- 15 % bedraagt voor de bepaling van elementen met ICP-MS in grondwater,
- 30 % bedraagt voor de bepaling van elementen met ICP-MS in afval- en oppervlaktewater,
- 40 % bedraagt voor de bepaling van elementen met ICP-OES in afval- en oppervlaktewater,

(De grotere spreiding die wordt vastgesteld bij de ICP-OES bepaling is mede veroorzaakt door de lagere concentraties van sommige elementen in de synthetische monsters). Dit wil zeggen dat, bv. voor de bepaling van elementen met ICP-MS in de 3 synthetische afvalwaters, 50 % van de vastgestelde inter-laboratorium spreiding tussen de erkende laboratoria > 30 %.

De spreiding (precisie) bij de ICP-MS bepaling is waarschijnlijk te wijten aan een combinatie van verdunning van de monsters (grotere invloed contaminatie/procedure blanco) en het onvoldoende ondervangen van spectrale interferenties (ArCl^+ , ClO^+ , ...). Daarnaast dient ook te worden opgemerkt dat er een duidelijk verschil werd vastgesteld in de kwaliteit (juistheid) van de ICP-MS data tussen de laboratoria. Dit is hoogstwaarschijnlijk een gevolg aan het verschil in expertise (opleidingsniveau analist) en het type ICP-MS instrument dat gebruikt werd. De inzet van ICP-MS methodes op reële monsters vereist de nodige expertise van de analist en de beperkte opleiding/kennis van sommige analisten wordt mede als oorzaak gezien van de grotere spreiding.

Deze data bevestigen dat hoewel ICP-MS een uiterst gevoelige methode is voor de bepaling van elementen in water, de matrix (zoutbelasting) voor ongewenste spectrale en niet-spectrale interferenties zorgt, waarvoor bijkomende optimalisatie (validatie) noodzakelijk is. Hiervoor kunnen de synthetische matrices, aangemaakt voor de proefronde, door de erkende laboratoria

worden gebruikt. Door ICP-MS leveranciers werden zowel innovaties naar ondervangen van spectrale interferenties (collision, reaction cell) als niet-spectrale interferenties (monsterintroductie) commercieel geïntroduceerd. In het bijzonder naar inzet van alternatieve alternatieve monsterintroductiesystemen voor ICP-MS ter ondervanging van matrix effecten (bv. “flow injection analysis”) is bijkomend onderzoek binnen de erkende laboratoria noodzakelijk.

Eenduidige uitspraken over correctie met interne standaarden zijn moeilijk te maken. Op basis van de interne standaard metingen die in dit onderzoek werden uitgevoerd door VITO, werd vastgesteld dat verschillen in terugvinding tussen de verschillende interne standaarden op eenzelfde synthetisch monster gemiddeld 15 % bedragen. Op basis van herhalingsmetingen op eenzelfde synthetisch monster werd een gemiddelde variatie per interne standaard van ± 5 % (standaard deviatie) vastgesteld. Zowel de keuze van interne standaard als de spreiding op de meting van de interne standaard heeft een bijkomende invloed op de precisie. Gezien de verscheidenheid aan gebruikte ICP-MS instrumenten, dient het aantal en de keuze van interne standaard(en) door het laboratorium bij de validatie te worden gedefinieerd.

In de huidige EN / ISO /US EPA standaarden wordt vermeld dat interne standaarden kunnen worden gebruikt. Enkel in USEPA wordt bijkomend gesteld dat de terugvinding van de interne standaard > 70 %. Extra criteria op het gebruik van interne standaarden zijn echter wenselijk. Deze criteria zouden betrekking moeten hebben op de spreiding (standaard deviatie) van de interne standaard tijdens de meting van het monster (bv. < 3 %) alsook op de grootte van het signaal van de interne standaard (bv. > 100.000 cps).

Bepaling van nutriënten in grond- en oppervlaktewater

De bepalingsgrenzen voor organische parameters werden afgeleid op basis van eigen VITO meetgegevens en een bevraging van de erkende laboratoria. Met het oog op de toetsing aan de regelgeving, dienen de WAC methodes voor de bepaling van totaal stikstof en fosfor in oppervlaktewater te worden geoptimaliseerd.

Bepaling van organische parameters in drink-, grond- en oppervlaktewater

De bepalingsgrenzen voor organische parameters werden afgeleid op basis van literatuurgegevens, eigen VITO meetgegevens en een bevraging van de erkende laboratoria. De gegevens werden statistisch geëvalueerd en als aanvaardbare bepalingsgrens werd het 75% percentiel genomen. Deze waarde werd vervolgens afgetoetst aan de normwaarde, indien beschikbaar. De verzamelde informatie en gegevens werden met de erkende laboratoria besproken. Door VITO werd een voorstel van bepalingsgrenseisen gedaan, die na bespreking met de laboratoria in consensus werden vastgelegd.

LITERATUURLIJST

- C. Agatemor, D. Beauchemin, Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review, *Analytica Chimica Acta* 706 (2011) 66– 83
- M. Resano, F. Vanhaecke and M. T. C. de Loos-Vollebregt, Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry—a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23, 1450–1475
- Haley J. Finley-Jones, John L. Molloyx and James A. Holcombe, Choosing internal standards based on a multivariate analysis approach with ICP(TOF)MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23, 1214–1222
- Jose Luis Todolí, Luis Gras, Vicente Hernandis and Juan Mora, Elemental matrix effects in ICP-OES, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17, 142–169
- Guilherme Luiz Scheffler and Dirce Pozebon, Internal standardization in axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) combined with pneumatic nebulization and aerosol desolvation, *Anal. Methods*, 2013, 5, 4371–4377
- F. Vanhaecke, H. Vanhoe, R. Dams and C. Vandecasteele, *Talanta*, 1992, 39, 737–742
- Agilent Technologies, Inc. 2014, September 1, Atomic spectroscopy applications in the contract environmental laboratory.
- PerkinElmer, Inc., 2013, Atomic Spectroscopy - A Guide to Selecting the Appropriate Technique and System.
- Stichting Infrastructuur Kwaliteitsborging Bodembeheer, Accreditatieprogramma Keuring van partijen grond, bouwstoffen en korrelvormige afvalstoffen Onderdeel: Analyse van eluaten AP04 – E, Versie 8, 03-10-2013.
- Marco Grotti, Emanuele Magi, Riccardo Leardi, Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18, 274–281
- Stan Smith, Ewa Pruszkowski, PerkinElmer, Inc., Benefits of NexION 300 ICP-MS Technology for the Analysis of Power Plant Flue Gas Desulfurization Wastewaters, application note, 2012.
- Daniel Kutscher, Julian Wills, S. McSheehy Ducos, Thermo Fisher Scientific, Analysis of high matrix samples using argon gas dilution with the Thermo Scientific iCAP Q ICP MS, technical note 43202.
- E. Tognoni, M. Hidalgo, A. Canals, G. Cristoforetti, S. Legnaioli and V. Palleschi, Towards a calibration-less ICP-OES method for the determination of trace elements in aqueous solutions: Double ratio plasma diagnostics combined with an internal standard, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24, 655–662.
- Geoffrey Tyler, VARIAN, ICP-MS, or ICP-OES and AAS?—a comparison
- C. Vogiatzis and G. Zachariadis, An evaluation of the use of yttrium and beryllium as internal standards in inductively coupled plasma emission spectrometry for untreated aqueous solutions in presence of high concentrations of organic solvents and matrices, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 2030–2038