

Eindrapport

Validatieverslag van de meetmethode van trichlooramine in zwembadlucht

Swaans W., Spruyt M., Aerts W., Cluyts A., Poelmans D., Lenaers G.

Studie uitgevoerd in opdracht van: LNE
2015/MRG/R/0020
Februari 2015



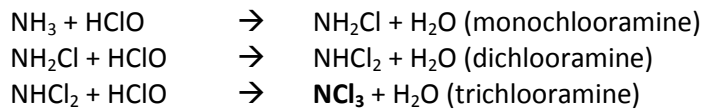
VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

SAMENVATTING

Chloor of hypochloriet dat als desinfectans in zwembaden wordt toegepast, reageert met producten van menselijke oorsprong (haar, speeksel, urine, ...), door de mens binnengebracht (lak, cosmetica, zalven, ...) of met substanties al aanwezig in het water zelf waarbij chlooramines ontstaan:



Mono- en dichlooramine zijn goed wateroplosbaar en zullen omwille van dit oplosbaar karakter het meest waarschijnlijk in zwembadlucht aanwezig zijn binnenin druppeltjes. De slechte oplosbaarheid van trichlooramine in water daarentegen zorgt ervoor dat het als gas in de bovenstaande lucht aanwezig is.

In VLAREM II is opgenomen dat het gehalte aan trichlooramine in zwembadlucht door en op kosten van de exploitant gecontroleerd wordt op gemotiveerd verzoek van de toezichthouder van het Vlaams Agentschap Zorg en Gezondheid. De voorliggende referentietaak heeft als doel een compendiummeetprocedure voor trichlooramine uit te werken zodat in Vlarel een nieuw erkenningspakket ingevoerd kan worden en in Vlarem II opgelegd kan worden dat de metingen door een erkend labo lucht moeten uitgevoerd worden. Voor overdekte circulatiebaden, hot whirlpools en therapiebaden is voor trichlooramine in de lucht een richtwaarde van 300 µg/m³ en een grenswaarde van 500 µg/m³ in Vlarem opgenomen.

Een literatuuronderzoek naar bestaande methoden voor het meten van trichlooramine in zwembadlucht werd uitgevoerd. Vanuit dit onderzoek werd een meetmethode geselecteerd die in 1995 door Hery et al. ontwikkeld werd en in 1998 verder geoptimaliseerd werd om de interferentie van mono- en dichlooramines te verhinderen. De geselecteerde monsternemingsopstelling bestaat achtereenvolgens uit:

- een tube die gevuld is met silicagel dat geïmpregneerd is met sulfaminezuur dat de chloorverbindingen zoals hypochloriet, hypochlorigzuur, chloor, mono- en dichlooramines, ... tegenhoudt;
- een filtercasette met twee kwartsvezelfilters die geïmpregneerd worden met een oplossing van natriumcarbonaat en diarseentrioxide; tijdens de monsterneming in dit basisch milieu wordt trichlooramine naar waterstofchloride omgezet.
- een monsternemingspomp die op een debiet van ongeveer 1 l/min kan ingesteld worden.

Na de monsterneming worden de filters met water gedesorbeerd en wordt de chlorideconcentratie in de desorptievloeistof bepaald met ionchromatografie met conductometrische detectie. De chloridehoeveelheid in de desorptievloeistof is een maat voor de hoeveelheid trichlooramine.

Volgens Vlarem II Artikel 4.4.4.2. moet een meetmethode voor luchtverontreiniging ten minste toepasbaar zijn tussen 0,1 maal en drie maal de emissiegrenswaarde en mag de som van alle systematische en toevallige fouten van de monsterneming en analyse samen bij de beoordeling van de eerbiediging van de emissiemeetwaarden niet meer bedragen dan 30% van het resultaat van de meting. Indien deze vereisten eveneens voor trichlooramine in zwembadlucht van toepassing zijn, dient de methode toepasbaar te zijn tussen 50 en 1500 µg/m³.

Voor de geselecteerde meetmethode werden volgende parameters gevalideerd:

- van de analyse: aantoonbaarheids- en bepalingsgrens, werkgebied, lineariteit, juistheid, herhaalbaarheid en intra-reproduceerbaarheid aan de hand van chloridestandaarden;
- van de volledige meetmethode: aantoonbaarheids- en bepalingsgrens, werkgebied, herhaalbaarheid, interferentie van chloroform, inter-reproduceerbaarheid en meetonzekerheid vanuit veldvalidatie aan verschillende types van zwembaden (wedstrijd- en recreatiebad);

De bepalingsgrens voor de analyse van chloride in de desorptie-oplossingen van de filters bedraagt 0,1 mg/l chloride. Een goede herhaalbaarheid, juistheid en reproduceerbaarheid van de analyse werd bekomen.

De aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de volledige meetmethode (monsterneming + analyse) werden bepaald vanuit herhaaldelijke analyse van veldblanco's, dit zijn filters die de ganse procedure doorlopen hebben met uitzondering van de monsterneming zelf. De aantoonbaarheids- en bepalingsgrens voor stalen die niet voor de gemiddelde blanco-bijdrage gecorrigeerd werden, bedragen resp. 24 en 34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ trichlooramine. Aangezien de concentraties in de desorptievloeistof van de veldblanco's meestal onder of in de buurt van de bepalingsgrens van de analysemethode lagen en een zekere spreiding op de veldblanco's van verschillende meetreeksen werd vastgesteld, is een correctie voor de veldblanco niet aangewezen. Bovenstaande bepalingsgrens van de meetmethode zonder toepassing van een correctie voor veldblanco's ligt in de buurt van 0,1 keer de grenswaarde (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

De interferentie van chloroform op de meetmethode werd in het laboratorium getest aangezien dit de component is die in de hoogste concentraties in zwembadwater en de lucht daarboven te verwachten is. Chloroform interfereerde niet op de meetmethode.

De herhaalbaarheid, inter-reproduceerbaarheid en meetonzekerheid van de volledige meetmethode werden vanuit veldvalidatie bepaald aangezien geen zuivere (gas)standaarden voor trichlooramine beschikbaar zijn en een generatie onder laboratorium-condities dus niet mogelijk is.

Bij de eerste metingen rond een wedstrijdbad tijdens schoolzwemmen werden lage concentraties trichlooramine tussen 39 en 88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gemeten. Monsternemingen van 6 uur werden vergeleken met aaneengesloten monsternemingen van 2 keer 3 uur. De concentraties trichlooramine die tijdens de meetperiodes van 6 uur gemeten werden, lagen ongeveer 20% lager dan de gemiddelde concentraties van de twee monsternemingen van 3 uur maar er werd geen doorbraak vastgesteld. Er werden namelijk geen significant hogere concentraties aan trichlooramine op de back-up filters van de monsternemingen van 6 uur gemeten. Bij daaropvolgende meetcampagnes werd een monsternemingsduur van 2 of 3 uur toegepast.

Tijdens een tweede meetcampagne werden duplometingen van trichlooramine aan drie verschillende kanten van een wedstrijdbad en recreatiebad ter hoogte van de zitbanken uitgevoerd. Aan beide zwembaden werd eveneens beperkt simultaan bemonsterd op 2 verschillende hoogten boven het zwembadwater zelf (resp. op ongeveer 40 en 150 cm) om de mogelijke invloed van de monsternemingspositie na te gaan. De concentraties aan het recreatiebad lagen tussen 166 en 314 μg trichlooramine/ m^3 , die aan het wedstrijdbad tussen 153 en 480 μg trichlooramine/ m^3 . Bij beide zwembadtypes werden de hoogste concentraties vlak boven het wateroppervlak gemeten en liggen de concentraties ter hoogte van de zitbanken aan de kant van het zwembad lager. Het bepalen van de monsternemingspositie behoort echter niet tot de

doelstelling van de referentietask en zal niet verder gespecificeerd worden in de compendiumprocedure.

De herhaalbaarheids-variatiecoëfficiënt van de meetmethode, berekend vanuit de duplo-monsternemingen en -analyses van de verschillende meetreeksen, bedraagt 6%.

Ter bepaling van de inter-reproduceerbaarheid en de meetonzekerheid werden vergelijkende metingen met dezelfde meetmethode door 3 verschillende laboratoria aan het wedstrijdbad –ter hoogte van de zitbanken– uitgevoerd. Elk van de drie laboratoria voerde parallelle monsternemingen met zeven opstellingen uit. Drie stalen werden door het laboratorium zelf geanalyseerd, de vier andere stalen werden twee aan twee met de twee overige laboratoria voor analyse uitgewisseld. Twee vergelijkende metingen van twee uur werden uitgevoerd. Het overall gemiddelde van alle stalen die door de verschillende laboratoria bemonsterd en geanalyseerd werden bedroeg $(427 \pm 43) \mu\text{g trichlooramine}/\text{m}^3$ voor de eerste meting en $(497 \pm 34) \mu\text{g trichlooramine}/\text{m}^3$ voor de tweede meting. De meetonzekerheid, berekend als 2 keer de relatieve standaarddeviatie, is resp. 20% voor de eerste meting en 14% voor de tweede. Eventuele systematische fouten en het niet corrigeren voor de blanco-bijdrage zijn niet in deze meetonzekerheid inbegrepen (voor de VITO-bepalingen is de grootte-orde van deze bijdrage ongeveer 5% van de gemeten concentraties).

Tijdens de verschillende meetcampagnes situeerden de maximaal gemeten concentraties trichlooramine in de zwembadlucht zich in de buurt van de grenswaarde van $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tot deze concentratie werd geen doorbraak vastgesteld. Om voor hogere concentraties tot 3 keer de grenswaarde toepasbaar te zijn, dient de back-up filter steeds afzonderlijk geanalyseerd te worden om eventuele doorbraak te kunnen detecteren.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	IV
Lijst van tabellen	VI
Lijst van figuren	VII
HOOFDSTUK 1. Inleiding	8
HOOFDSTUK 2. Literatuuronderzoek	10
HOOFDSTUK 3. Beschrijving van de geselecteerde meetmethode	19
3.1. Meetopstelling	19
3.2. Materiaal	19
3.3. Voorbereiding	20
3.4. Bemonstering	21
3.5. Analyse	21
3.6. Berekeningen	22
HOOFDSTUK 4. Prestatiekenmerken	23
4.1. Prestatiekenmerken	23
4.1.1. Analyse	23
4.1.2. Analyse en bemonstering	27
HOOFDSTUK 5. Validatieresultaten	28
5.1. Validatie van de analyse	28
5.1.1. Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens	28
5.1.2. Werkgebied en lineariteit	29
5.1.3. Herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en juistheid	31
5.2. Validatie van analyse en bemonstering	33
5.2.1. Interferentie van chloroform	33
5.2.2. Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens en werkgebied vanuit veldvalidatie	34
5.2.3. Herhaalbaarheid en vergelijking monsternemingsduur tijdens veldvalidatie (Metingen 18-09-2014)	38
5.2.4. Duplometingen op verschillende meetplaatsen rond het wedstrijd- en recreatiebad (metingen 15/10/2014)	42
5.2.5. Bepaling van de inter-reproduceerbaarheid en meetonzekerheid vanuit vergelijkende metingen van trichlooramine door verschillende laboratoria (metingen 6/11/2014)	47
HOOFDSTUK 6. Conclusies	55
Literatuurlijst	58
Bijlage A	59

Bijlage B	60
Bijlage C	62

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Efficiëntie van een monsternemingscassette voor chlooramine getest in het laboratorium (Héry et al, 1995)	13
Tabel 2: Efficiëntie van de monsternemingscassette voor chlooramines getest in zwembaden, Héry et al (1995)	14
Tabel 3: Terugvinding van chlooramine gedopeerd op filters na bewaring (Héry et al, 1995)	15
Tabel 4: Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de analyse van chloride	28
Tabel 5: Ijklijn chloride, teruggerekende concentraties en fouten van de teruggerekende concentraties t.o.v. de ijklijn	29
Tabel 6: Herhaalbaarheid van de analyse bepaald met een 0,1 mg/l chloride controlestandaard (SPEX)	31
Tabel 7: Herhaalbaarheid van de analyse bepaald met een 0,75 mg/l chloride controlestandaard (SPEX)	32
Tabel 8: Reproduceerbaarheid en juistheid (bias) van de analyse bepaald vanuit analyse van chloride controlestandaarden	32
Tabel 9: Analyseresultaten chloroform bemonstering	33
Tabel 10: Resultaten van het blanco onderzoek	34
Tabel 11: Vergelijking van blanco waarden van de twee types van filterhouders	34
Tabel 12: Resultaten voor veldblanco's, omgerekend met een fictief aangezogen volume van 120 l.	35
Tabel 13: Overzicht van overige veldblanco's tijdens de veldvalidatie	37
Tabel 14: Parameters 18/09/2014 geregistreerd door het zwembadpersoneel	40
Tabel 15: Bezettingsgraad van het zwembad tijdens de monsterneming	40
Tabel 16: Resultaten van de metingen van trichlooramine aan het wedstrijdbad op 18/09/2014	41
Tabel 17: Resultaten van de metingen van trichlooramine aan het wedstrijd- en recreatiebad van 15/10/2014	45
Tabel 18: Parameters 15/10/2014 geregistreerd door het zwembadpersoneel	46
Tabel 19: Bezettingsgraad van het zwembad tijdens de monsterneming	46
Tabel 20: Meetopzet vergelijkende metingen van trichlooramine uitgevoerd door 3 verschillende laboratoria	47
Tabel 21: Analyseparameters van de verschillende laboratoria	50
Tabel 22: Resultaten meting1 wedstrijdbad: 9:20-11:22	51
Tabel 23: Resultaten meting2 wedstrijdbad: 11:40-13:43	52
Tabel 24: Parameters van het zwembadwater op 6/11/2014 (metingen LABO 2)	53
Tabel 25: Bezettingsgraad van het zwembad tijdens de monsterneming	53
Tabel 26: Resultaten veldblanco's: omrekening met een fictief aanzuigvolume van 120 liter	54
Tabel 27: Resultaten metingen 18/09/2014	59
Tabel 28: Resultaten metingen rond het recreatiebad 15/10/2014	60
Tabel 29: Resultaten meting1 wedstrijdbad: 9:20-11:22	62
Tabel 30: Resultaten meting2 wedstrijdbad: 11:40-13:43	64
Tabel 31: Resultaten veldblanco's (analytische chlorideconcentraties in de desorptie-oplossing)	66
Tabel 32: Resultaten veldblanco's (absolute hoeveelheden chloride op filter)	67

LIJST VAN FIGUREN

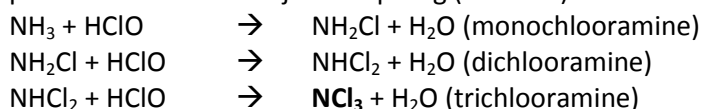
Figuur 1: Cassette voor monsterneming van chlooramines in zwembaden -methode Héry (1995)	10
Figuur 2: Opstelling voor de generatie van chlooramines (Héry et al, 1995)	12
Figuur 3: Opstelling voor de bepaling van chloorverbindingen zonder onderscheid (Métropol INRS Fiche 007/V01.01)	17
Figuur 4: Monsterneming van trichlooramines en andere chloorverbindingen in zwembadlucht	19
Figuur 5: Preparatie van de monsternemingsopstelling voor trichlooramines	20
Figuur 6: Kwadratische ijklijn chloride	29
Figuur 7: Chromatogram van een chloridestandaard van 0,1 mg/l	30
Figuur 8: Analyse van de desorptievloeistof van een blanco geïmpregneerde filter (2 keer verdund)	30
Figuur 9: Analyse van de desorptievloeistof van filter A (10 keer verdund)	30
Figuur 10: Analyse van de desorptievloeistof van filter B (2 keer verdund)	31
Figuur 11: Meetplaats 1-wedstrijdbad (startblokken) metingen 18/09/2014	39
Figuur 12: Meetplaats 2-wedstrijdbad (aan raam) metingen 18/09/2014	39
Figuur 13: Meetopstelling (meetplaats 2)	40
Figuur 14: Schema van de verschillende meetplaatsen rond het wedstrijdbad en gemeten concentraties aan trichlooramine	42
Figuur 15: Meetplaats 1 aan het recreatiebad	43
Figuur 16: Meetplaats 2 aan het recreatiebad	43
Figuur 17: Meetplaats 3 aan het recreatiebad (links meetplaats zitbank; rechts meetplaats aan de rand van het zwembad voor metingen op 40 en 150 cm boven het water)	43
Figuur 18: Schematische weergave van de verschillende meetplaatsen rond het recreatiebad en gemiddeld gemeten concentraties trichlooramine	44
Figuur 19: Meetopstelling VITO	48
Figuur 20: Meetopstelling LABO 2	48
Figuur 21: Meetopstelling LABO 3	49
Figuur 22: Overzicht meetopstellingen	49

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

De pollutanten van belang met betrekking tot de luchtkwaliteit in zwembaden ontstaan ten gevolge van het gebruik van chloor als desinfectans. Chloor of hypochloriet reageren met 'producten' van menselijke oorsprong (haar, speeksel, urine, ...), met producten door de mens gebruikt (lak, cosmetica, zalven, ...) en met substanties al aanwezig in het water zelf. Deze niet van de mens afkomstige substanties kunnen van tweeërlei aard zijn: het natuurlijk organisch materiaal, gemeten door de TOC (totale organische koolstof) te bepalen, vormen de organische precursoren, bijvoorbeeld humuszuren, terwijl de bromide-ionen dienen als anorganische precursor, bijvoorbeeld bij het gebruik van zeewater als zwemwater. De reactieproducten gevormd in het water en waarvan de bepaling in de bovenstaande lucht relevant is, kunnen ingedeeld worden in de volgende groepen van verbindingen:

1. chlooramines
2. gehalogeneerde koolwaterstoffen
3. carbonyl-verbindingen

Onderstaande reacties geven de vorming van trichlooramine uit reactie van desinfectans en o.a. producten van menselijke oorsprong (bv urine):



De productie van deze chlooramines gebeurt zeer snel in vergelijking met andere chlorinatie-reacties. De chlooramines zelf kunnen terug uiteenvallen of participeren in verdere reacties. Mono- en dichlooramine zijn goed wateroplosbaar. Uit onderzoek (Héry 1995) bleek dat mono- en dichlooramine het meest waarschijnlijk in de lucht aanwezig zullen zijn onder de vorm van druppeltjes omwille van hun wateroplosbaar karakter. De slechte oplosbaarheid van trichlooramine zorgt ervoor dat het als gas in de bovenstaande lucht aanwezig is. Stikstofbevattende organische componenten zoals aminozuren kunnen ook reageren met hypochloriet ter vorming van organische chlooramines.

Momenteel is in VLAREM II opgenomen dat het gehalte aan trichlooramine in zwembadlucht door en op kosten van de exploitant gecontroleerd wordt op gemotiveerd verzoek van de toezichthouder van het Vlaams Agentschap voor Zorg en Gezondheid. In 2013 werd een referentietask gedefinieerd met als doel een compendiumprocedure voor trichlooramine uit te werken zodat in Vlarel een nieuw erkenningspakket ingevoerd kan worden en in Vlarem II kan opgelegd worden dat de metingen door een erkend labo lucht moeten gebeuren.

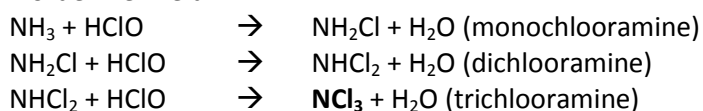
In een eerder onderzoek in opdracht van de Vlaamse gemeenschap werd reeds een methode toegepast om onder andere trichlooramine in zwembadlucht te meten. (VITO rapport 2004/TOX/R/009, *Onderzoek naar de luchtkwaliteit in de Vlaamse zwembaden*). Op basis van dit rapport en aanvullend literatuuronderzoek zal onderzocht worden of het mogelijk is de meetmethode die in 2004 gebruikt werd te actualiseren. Een belangrijk aandachtspunt is de mogelijkheid specifiek trichlooramine in de plaats van globaal chloriden te meten waarbij ook chloor afkomstig uit mono- en dichlooramine gerapporteerd wordt.

Een referentiemethode voor trichlooramine wordt opgesteld en gevalideerd en vervolgens in een compendiumprocedure vastgelegd.

De validatie bestaat uit de bepaling van de prestatiekenmerken (CMA/6/A) van de analyse alleen enerzijds en van de volledige meetmethode (monsterneming + analyse) anderzijds.

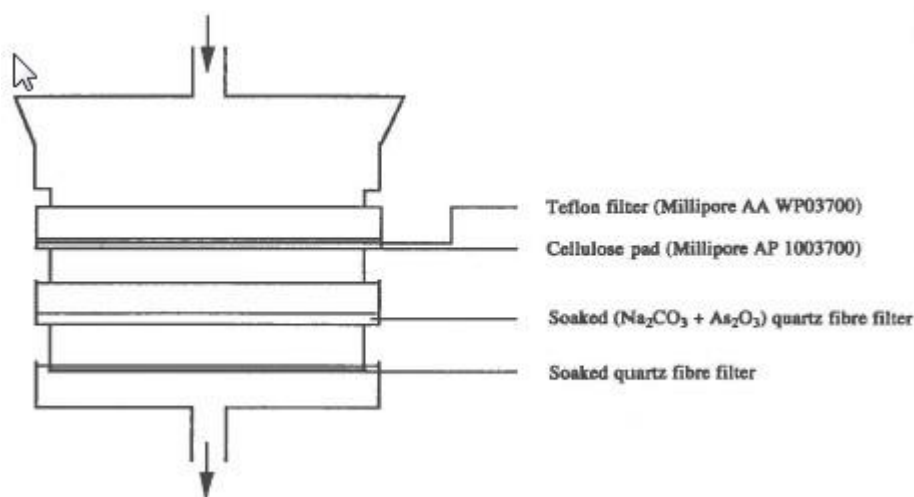
HOOFDSTUK 2. LITERATUURONDERZOEK

Héry et al (1995) ontwikkelde een monsternemings- en analytische methode om de concentratie van chlooramines in zwembadlucht te meten naar aanleiding van klachten van zweminstructeurs over irritatie van ogen en longen. Onderstaande reacties die tot de vorming van anorganische chlooramines leiden (mono-, di- of tri-, dit laatste wordt eveneens stikstoftrichloride genoemd) worden vermeld:



De relatieve hoeveelheid van de verschillende gevormde chlooramines is afhankelijk van de pH van de oplossing en de Cl/N verhouding. NCl_3 overheerst bij lage pH-waarden en bij een toenemende Cl/N verhouding. Meer basische condities (bijvoorbeeld $\text{pH} > 8$) begunstigen de vorming van NH_2Cl . Trichlooramine is de component die het meest waarschijnlijk aangetroffen wordt in de zwembadlucht. Mono- en dichlooramine worden door het wateroplosbaar karakter eerder vrijgesteld in druppels -die geproduceerd worden door verstoring van het wateroppervlakte- dan als onoplosbaar gas.

De meetmethode voor chlooramines beschreven door Héry (1995) is gebaseerd op een reductie van chlooramines tot chlorides die vervolgens met IC geanalyseerd worden (zie Figuur 1).



Figuur 1: Cassette voor monsterneming van chlooramines in zwembaden -methode Héry (1995)

De bemonsteringsmethode is gebaseerd op 2 opeenvolgende chemische reacties:

- Bij hoge pH-waarden worden de chlooramines ontbonden in ammoniak en hypochloriet;
- Het hypochloriet ion wordt tot chloride gereduceerd met driewaardig arseen;

Het principe van de methode is bijgevolg gebaseerd op de bemonstering van trichlooramine op een specifieke filter die geïmpregneerd wordt met een oplossing van natriumcarbonaat en diarseentrioxide. De configuratie van de verschillende filters in de cassette wordt in Figuur 1 weergegeven. De Teflon filter verhindert dat chlorides die in waterdruppels in de lucht opgelost

zijn bij de analyse van trichlooramine meegerekend worden. Door de desinfectie van zwembadwater met gasvormig chloor of hypochloriet komen er namelijk chloride-ionen in het zwembadwater. De druppels die mechanisch als suspensie in de lucht verspreid worden, hebben dezelfde samenstelling als het zwembadwater en bevatten dus chloriden die rechtstreeks van het desinfectans afkomstig zijn. De Teflon filter werd na de monsterneming verwijderd.

De kwartsvezelfilters die in de filtercassette gebruikt werden, werden voorafgaand grondig gewassen met twee keer gedestilleerd water om eventueel aanwezige chloriden te verwijderen. Vervolgens werden ze geïmpregneerd met 500 µl van een oplossing die natriumcarbonaat (40 g/l), diarseentrioxide (4 g/l) en glycerol (40 ml/l) in twee keer gedestilleerd water bevat. Na droging van de filters op 50°C werden de filters in de cassette gemonteerd volgens de configuratie in Figuur 1. Vervolgens werd een debiet van 1 l/min met behulp van een Gilian HFS 113 monsternemingspomp over de cassette gezogen via een 4,1 mm diameter inlaat.

Na monsterneming werden de met carbonaat-arseen geïmpregneerde filters gedesorbeerd met 10 ml twee keer gedestilleerd water. De desorptie-oplossing werd vervolgens doorheen een kation-uitwisselingshars gestuurd om carbonaat te verwijderen aangezien dit interfereerde bij de chloride-analyse. Dit hars werd als volgt in patroontjes bereid: een polyethyleen frit (Bond-Elut 20 µm porositeit) een hars in de H⁺-vorm (Bio-Rad 50W-X12, 100-200 mesh) dat voorafgaand met twee keer gedestilleerd water tot een diepte van 15 mm in suspensie gebracht werd en een tweede frit werden achtereenvolgens in een cilindervormig patroon (Bond Elut 4 ml volume en 9 mm diameter) gebracht. Het patroon werd tijdens het vullen onder een licht vacuum gehouden. Voor gebruik werd het gevulde patroon met twee keer gedestilleerd water gewassen en daarna gedroogd.

De desorptieoplossing werd vervolgens met ionchromatografie geanalyseerd (Spectra Physics SP8810 HPLC pomp; Alltech 15 cm Universele anionkolom; Waters 430 geleidbaarheidsdetector). Als mobiele fase bij de chromatografische analyse werd een 3×10^{-3} M ftaalzuuroplossing gebruikt die op pH 4,2 gebracht werd door toevoeging van lithiumhydroxide. Het debiet bedroeg 1 ml/min.

Volgende parameters werden door Hery et al (1995) gevalideerd:

- De efficiëntie van de natriumcarbonaat-diarseentrioxideoplossing voor de reductie van chlooramines tot chlorides;
- De collectie-efficiëntie van de monsternemingsmethode voor verschillende gegenereerde trichlooramine-concentraties (laboratorium-condities) en onder reële condities (zwembaden); Onder §4.1.2 wordt toegelicht waarom deze generatiemethode niet door VITO werd toegepast.
- Invloed van de Teflon filter;
- Terugvinding na lange-termijn-bewaring.

De resultaten worden hierna kort samengevat.

De efficiëntie van de natriumcarbonaat-diarseentrioxideoplossing voor de reductie van chlooramines tot chlorides

De efficiëntie van de natriumcarbonaat-diarseentrioxideoplossing voor de reductie van chlooramines tot chlorides werd getest door:

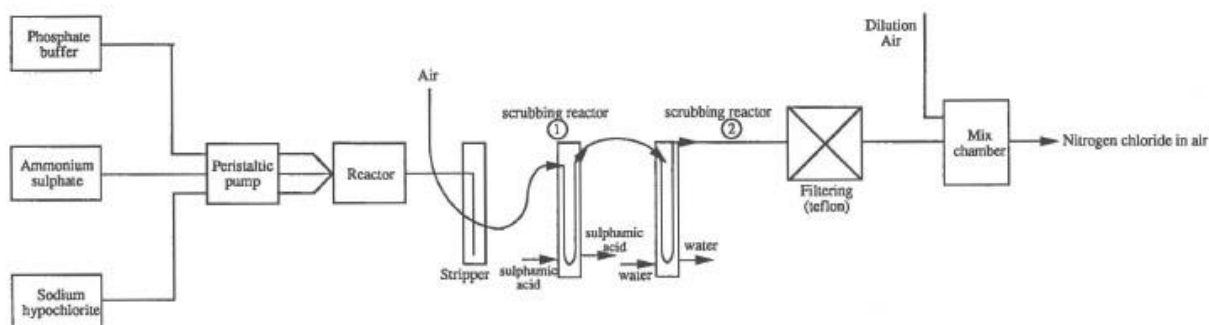
- Opname van een UV-spectrum voor een mengsel van natriumhypochloriet en ammoniumsulfaat in een pH 3 buffer waaruit trichlooramine gevormd wordt.

- Opname van een nieuw UV-spectrum na toevoeging van natriumcarbonaat en diarseentrioxide. De absorptiepiek toegeschreven aan trichlooramine was verdwenen in dit tweede spectrum.

De collectie-efficiëntie van de met carbonaat-diarseentrioxide geïmpregneerde filter

De collectie-efficiëntie van de met carbonaat-diarseentrioxide geïmpregneerde filter werd voor verschillende in het laboratorium gegenereerde trichlooramine-concentraties getest aan de hand van een serie van filtercassettes gevolgd door scrubbers die een carbonaat-diarseentrioxide-oplossing bevatten. De resp. hoeveelheden chloriden in de verschillende media werden door analyse bepaald (zie Tabel 1). De test werd eveneens uitgevoerd bij gebruik van andere bufferoplossingen (pH 6 en 9) die de vorming van di- en monochlooramine begunstigen.

De toegepaste generatie-opstelling voor trichlooramine is in Figuur 2 weergegeven. De generatie van trichlooramine werd gerealiseerd door menging van een 0,5 M natriumhypochlorietoplossing met een oplossing van 0,1 M ammoniumsulfaat in een pH 3 fosfaatbufferoplossing met behulp van peristaltische pompen. Het gegenereerde trichlooramine werd uit de reactor gestript met een luchtstroom die vervolgens in twee achtereenvolgende scrubbers gewassen werd. Een eerste scrubber bevat sulfaminezuur om natriumhypochloriet of chloordampen te vangen, een tweede scrubber bevat water om mono- en dichlooraminedampen tegen te houden. Op het einde van de opstelling werd een teflonfilter geplaatst om druppels te vangen die in de scrubber gegenereerd worden. Daarna werd de luchtstroom met trichlooramine eventueel nog verdund vooraleer deze naar de monsternemingskamer gestuurd werd.



Figuur 2: Opstelling voor de generatie van chlooramines (Héry et al, 1995)

Tabel 1: Efficiëntie van een monsternemingscassette voor chlooramine getest in het laboratorium (Héry et al, 1995)

	pH 3 bufferoplossing		pH 6 bufferoplossing		pH 9 bufferoplossing	
Test	Hoeveelheid chloride bemonsterd op de filters in mg (atmosferische concentratie in mg.m^{-3})	Hoeveelheid chloride bemonsterd in de scrubber in mg	Hoeveelheid chloride bemonsterd op de filters in mg (atmosferische concentratie in mg.m^{-3})	Hoeveelheid chloride bemonsterd in de scrubber in mg	Hoeveelheid chloride bemonsterd op de filters in mg (atmosferische concentratie in mg.m^{-3})	Hoeveelheid chloride bemonsterd in de scrubber in mg
1	0,29 (2,32)	0,01	0,15 (1,28)	<0,005	0,10 (0,82)	0,005
2	0,18 (1,44)	<0,005	0,04 (0,34)	<0,005	0,07 (0,56)	<0,005
3	0,16 (1,28)	0,005	0,05 (0,43)	<0,005	0,11 (0,90)	0,005
4	0,10 (0,80)	<0,005	0,26 (2,21)	0,02	0,09 (0,76)	0,005
5	0,05 (0,40)	<0,005	0,25 (2,12)	0,01	0,06 (0,48)	<0,005
6	0,07 (0,56)	<0,005	0,22 (1,80)	0,01	0,05 (0,42)	0,005

Monsternemingsduur ongeveer 2 uur

Aangezien het niet mogelijk was om in het laboratorium atmosferen te genereren die even complex zijn als die in zwembaden, werd de collectie-efficiëntie door Hery et al (1995) in verschillende zwembaden met dezelfde methode als in het laboratorium bepaald. Zo werd de collectie-efficiëntie ook onder reële condities getest. De resultaten van dit onderzoek zijn in Tabel 2 opgenomen.

Tabel 2: Efficiëntie van de monsternemingscassette voor chlooramines getest in zwembaden, Hery et al (1995)

Test	Bemonsterd volume (l)	Concentraties chlooramines in de lucht gemeten op de:		
		1 ^{ste} filter in mg.m ⁻³ (percentage)	2 de filter in mg.m ⁻³ (percentage)	Scrubber in mg.m ⁻³ (percentage)
1	360	0,82 (85)	0,12 (12)	0,03 (3)
2	340	0,84 (90)	0,06 (6)	0,03 (4)
3	320	0,84 (90)	0,06 (6)	0,03 (4)
4	480	0,73 (90)	0,05 (6)	0,03 (4)
5	210	0,67 (> 88)	0,07 (>9)	<0,02 (<3)
6	420	0,65 (90)	0,05 (7)	0,02 (4)
7	260	0,81 (90)	0,05 (6)	0,04 (4)
8	55	1,00 (>85)	<0,09 (<8)	<0,09 (<8)
9	160	0,22 (96)	0,01 (4)	Geen scrubber
10	160	0,23 (92)	0,02 (8)	Geen scrubber
11	150	0,34 (94)	0,02 (6)	Geen scrubber
12	145	0,26 (93)	0,02 (7)	Geen scrubber
13	140	0,27 (93)	0,02 (7)	Geen scrubber
14	130	0,28 (93)	0,02 (7)	Geen scrubber

Invloed van de Teflon filter

Uit testen bleek dat geen trichlooramine op de Teflon filter of op de cellulosefilter bemonsterd werd. Mono- en dichlooramine afkomstig van druppels in de lucht werden snel verdampt en geabsorbeerd op de met carbonaat-diarseentrioxide behandelde filters.

Terugvinding na lange-termijn-bewaring

De bewaring van bemonsterde chlooramines werd door Hery et al (1995) getest aan de hand van 28 stalen die bereid werden vanuit een oplossing van trichlooramine in koolstoftetrachloride. In een afgesloten vat werden oplossingen natriumhypochloriet en ammoniumsulfaat in een pH 3 buffer gemengd. Vervolgens werd koolstoftetrachloride, een goed solvent voor trichlooramine, doorheen een septum in het vat gebracht.

Volgende 2 reeksen stalen werden gebruikt voor het recovery-onderzoek na bewaring:

- Afgesloten flessen met 10 ml van een oplossing van 2 g/l natriumcarbonaat, 0,2 g/l diarseentrioxide en 2 ml/l glycerol in water waaraan 100 µl van de bovenvermelde oplossing van chlooramine in koolstoftetrachloride werd toegevoegd
- Met carbonaat-arseen geïmpregneerde filters die met 100 µl van dezelfde oplossing werden gespiked

7 stalen van iedere reeks werden op de dag van de bereiding geprepareerd, 14 andere (7 van iedere reeks) 3 dagen later (D+3) en op D+10 en D+30. De resultaten zijn in Tabel 3 weergegeven.

Tabel 3: Terugvinding van chlooramine gedopeerd op filters na bewaring (Héry et al, 1995)

	Dag D	D + 3	D + 10	D + 30
	Hoeveelheid chloride (mg)			
In afgesloten flessen (N=7)	0,162 ± 0,009	0,158 ± 0,005	0,152 ± 0,007	0,162 ± 0,003
Op behandelde filters (N=7)	0,157 ± 0,005	0,156 ± 0,003	0,152 ± 0,004	0,161 ± 0,008

De meetmethode van Hery (1995) werd geschikt bevonden om het hele bereik van irriterende chloorderivaten te meten die in zwembadlucht verwacht kunnen worden. Het betreft in hoofdzaak chlooramines, hypochloriet en hypochlorigzuur. De methode wordt niet gebruikt om de concentratie van een afzonderlijke pollutie te meten.

In 1998 werd de blootstelling aan chlooramines door Hery et al (1998) onderzocht in een bedrijf dat groene sla (andijvie, ijsbergsla, ...) in water met hypochloriet of chloor behandelt. Bij het versnijden van groenten in de groentenverwerkende industrie worden proteïnen vrijgesteld die waarschijnlijk de stikstofbron vormen die noodzakelijk is voor de vorming van chlooramines. Specifieke methoden voor de monsterneming en analyse van verschillende chlooramines werden ontwikkeld, vertrekkend vanuit de methode van Hery die in 1995 toegepast werd voor het meten van de blootstelling aan chlooramines in zwembaden.

Hoewel de reacties tussen chloor en stikstof die tot de vorming van anorganische chlooramines leiden waarschijnlijk dezelfde zijn bij zwembaden en de groentenverwerkende industrie, kan het harder roeren van de sla in de baden ervoor zorgen dat mono- en dichlooramine meer als druppels of gas in de lucht terechtkomen dan bij zwembaden. Het principe van de monsterneming is gebaseerd op de verschillende oplosbaarheid van de verschillende chlooramines in waterige oplossingen en dan vooral in sulfaminezuur-oplossingen. De monsternemingsapparatuur bestaat achtereenvolgens uit:

- Een tube met silicagel die gecoat is met sulfaminezuur om hypochloriet en mono- en dichlooramine tegen te houden;
- Een filtercassette met kwartsvezelfilters die geïmpregneerd worden met 500 µl van een oplossing van natriumcarbonaat (80 g/l), diarseentrioxide (8 g/l) en glycerol (40 ml/l) om trichlooramine te capteren. De efficiëntie van de monsterneming en terugvinding van trichlooramine op deze filters werd reeds in 1995 door Hery bepaald en bedroeg 95%. Trichlooramine bleek eveneens stabiel.

De tube met silicagel werd na de monsterneming met 10 ml van een 1 g/l sulfamineoplossing gedesorbeerd en vervolgens werd 0,1 ml van een oplossing met 0,5 M kaliumjodide en 1 ml van een acetaatbufferoplossing toegevoegd. De totale concentratie van hypochloriet, monochlooramine en dichlooramine werd potentiometrisch bepaald met een residuele chloorelektrode.

De filters die geïmpregneerd waren met carbonaat-diarseentrioxide werden met tweemaal gedestilleerd water gedesorbeerd. De oplossing werd vervolgens over een kationuitwisselingshars gestuurd om carbonaat te elimineren aangezien dit bij de chloride-analyse interfereert en vervolgens met ionchromatografie met conductometrische detectie geanalyseerd. De mobiele fase bij de chromatografische analyse was een $3 \cdot 10^{-3}$ M ftaalzuur-oplossing waarvan de pH op 4,2 gebracht werd door toevoeging van lithiumhydroxide. Het debiet bedroeg 2 ml/min.

De monsternemingsopstelling werd getest voor de bemonstering van hypochloriet, chloor, mono- en dichlooramine en trichlooramine. Trichlooramine werd gegenereerd met dezelfde opstelling die in 1995 gebruikt werd (zie Figuur 2). Chloor werd gegenereerd door het mengen van een natriumhypochlorietoplossing met zwavelzuur in een pH 2 ammoniumsulfaatoplossing. De scrubbers werden tijdens deze generatie overbrugd. Hypochloriet en mono- en dichlooramine werden als druppels gegenereerd: hypochloriet vanuit een verdunde natriumhypochlorietoplossing en mono- en dichlooramine door menging van natriumhypochloriet met resp. een ammoniumsulfaatoplossing in een pH 8 bufferoplossing (generatie monochlooramine) en in een pH 4,5 oplossing (generatie dichlooramine). De concentraties van de generatie-oplossingen en de monsternemingstijden werden van test tot test gevarieerd. UV-spectrometrie werd toegepast om de gegeneerde chloorsoorten te analyseren door vergelijking met referentiespectra.

Het gemiddelde van de collectie-efficiënties voor de verschillende gegenereerde chloorverbindingen op de tube met silicagel (% tube/totaal) bedroeg:

- 3% voor trichlooramine;
- 96% voor chloor;
- 94% voor hypochloriet;
- 96% voor monochlooramine;
- 95% voor dichlooramine;

Deze methode maakt het dus mogelijk om trichlooramine van andere chloorverbindingen te onderscheiden: trichlooramine wordt op de filtercassette bemonsterd en niet op de tube met silicagel terwijl de overige chloorverbindingen op de tube met silicagel bemonsterd worden.

Uit meetcampagnes bij een slaverwerkend bedrijf blijkt dat de emissie van chlooramines gerelateerd is met het gehalte aan gebonden chloor van het waswater van de sla.

Deze geoptimaliseerde Héry-methode die de interferentie van mono- en dichlooramines verhindert, werd geselecteerd voor verdere validatie en is verder in detail beschreven onder HOOFDSTUK 3.

Métropol INRS Fiche 007/V01.01

Fiche 007/001.01 van INRS Métropol beschrijft eveneens de meetmethode van Héry uit 1998 waarbij trichlooramine en andere chloorverbindingen (hypochlorigzuur, hypochloriet, chlooramines, ...) afzonderlijk gekwantificeerd kunnen worden. De fiche geeft een meer gedetailleerde beschrijving van de monsterneming en analyse.

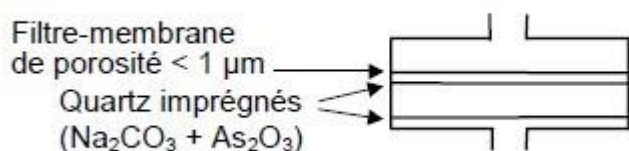
De methode is toepasbaar voor zwembaden of voor iedere andere locatie waar chloorverbindingen voor de desinfectie van water gebruikt wordt (voedingsmiddelensector, ...). Volgende comfort-limietwaarden worden voor trichlooramine opgegeven:

- Korte-termijn limietwaarde, uitgedrukt als trichlooramine: $1,5 \text{ mg/m}^3$
- Lange-termijn limietwaarde, uitgedrukt als trichlooramine: $0,5 \text{ mg/m}^3$

Voor vergelijking met de lange-termijn limietwaarde wordt een monsternemingsvolume van 60 liter bij een monsternemingsdebiet van 0,5 à 1 l/min aanbevolen; voor vergelijking met de korte-termijn limietwaarde een monsterneming gedurende 15 minuten aan 1 l/min.

De monsterneming wordt uitgevoerd met een tube met silicagel, geïmpregneerd met sulfaminezuur gevolgd door een filtercassette met filters die geïmpregneerd worden met

natriumcarbonaat/triarseendioxide (Figuur 4). De fiche vermeldt dat de tube met silicagel de chloorverbindingen (chloor, hypochlorigzuur, mono- en dichlooramines) met een efficiëntie van meer dan 95% tegenhoudt, terwijl de geïmpregneerde filters de meest vluchtige chlooramines (trichlooramine) collecteert met een efficiëntie die dicht bij 100% ligt. Een vereenvoudigde opstelling voor bepaling van het totaal gehalte aan chlooramines en chloorverbindingen zonder onderscheid wordt eveneens voorgesteld voor monsternemingen van zwembadlucht waar trichlooramine 95% van de aanwezige chloorverbindingen kan uitmaken (zie Figuur 3). Deze opstelling bestaat uit een filtercassette met achtereenvolgens een membraanfilter (bv PVC of PTFE) met porositeit $< 1 \mu\text{m}$ voor de deeltjesfractie en twee geïmpregneerde filters voor de gasvormige fractie.



Figuur 3: Opstelling voor de bepaling van chloorverbindingen zonder onderscheid (Métropol INRS Fiche 007/V01.01)

Bij gebruik van de filtercassette zonder tube met silicagel wordt een monsternemingsvolume van 180 liter bij een aanzuigdebiet van 1 l/min aanbevolen.

Niet beladen filters kunnen 6 maanden bewaard worden. Hetzelfde geldt voor de tubes gevuld met geïmpregneerde silicagel, onder voorbehoud dat het oxiderend vermogen van de silicagel geverificeerd wordt (mogelijke verontreiniging tijdens de stockage). De tubes moeten op de dag van de monsterneming gedesorbeerd en binnen de 10 dagen geanalyseerd worden. De cassettes kunnen 30 dagen zonder verlies van pollutant bewaard worden.

Voor de tubes wordt een potentiometrische analysemethode voorgeschreven, voor de filters ionchromatografie of capillaire elektroforese.

De bereidingen van de tubes met geïmpregneerde silicagel en de geïmpregneerde kwartsvezelfilters worden eveneens in detail beschreven. De impregneervloeistof voor de kwartsvezelfilters verschilt een weinig van de methode beschreven in Héry et al (1998): 0,8 g diarseentrioxide en 5 g natriumcarbonaat worden afgewogen en naar een 100 ml-maatkolf overgebracht (geen glycerol en een iets lagere concentratie aan natriumcarbonaat). De maatkolf wordt tot aan de maatstreep met water aangelengd. Een blanco-correctie is in de berekeningen opgenomen.

VITO-studie “Onderzoek naar de luchtkwaliteit in de Vlaamse zwembaden” (Vankerkom et al, 2004)

In het onderzoek dat in 2004 door VITO werd uitgevoerd werd eveneens de methode van Héry (1995) toegepast. Verschillende metingen in 16 zwembaden werden uitgevoerd. Bij 3 van de 51 metingen werd de grenswaarde van $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ voor trichlooramine overschreden. De concentraties aan trichlooramine die boven whirlpools gemeten werden, lagen gemiddeld hoger dan boven conventionele en recreatieve baden. Er werd geen verband vastgesteld tussen de trichlooramineconcentraties en het chloorgehalte in het zwembadwater. Van de organische gehalogeneerde stoffen was trichloormethaan de meest abundante.

Uit een studie van de Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (2009) bleek er daarentegen wel een verband te zijn tussen het chloorgehalte van het zwembadwater en de concentraties aan trichlooramine in de zwembadlucht. Daarnaast bleek de luchtventilatie in de zwembaden de belangrijkste invloedsfactor voor de trichlooramineconcentratie. Ook de totale oppervlakte van de bassins en de aanwezigheid en vorm van attracties in de zwembaden hadden een invloed.

Als alternatieve methode voor de bepaling van trichlooramine in zwembadlucht werd in 2011 een impingermethode voorgesteld (Predieri et al., 2012). De lucht wordt in een oplossing van N-diethyl-p-fenyleendiamine en kaliumiodide in de impingers bemonsterd en na de monsterneming wordt de absorptievloeistof colorimetrisch geanalyseerd. Deze meetmethodiek is analoog aan de methodiek ter bepaling van het chloorgehalte in zwembadwater conform de Europese norm EN ISO 7393-2. In deze publicatie was slechts sprake van een beperkte validatie.

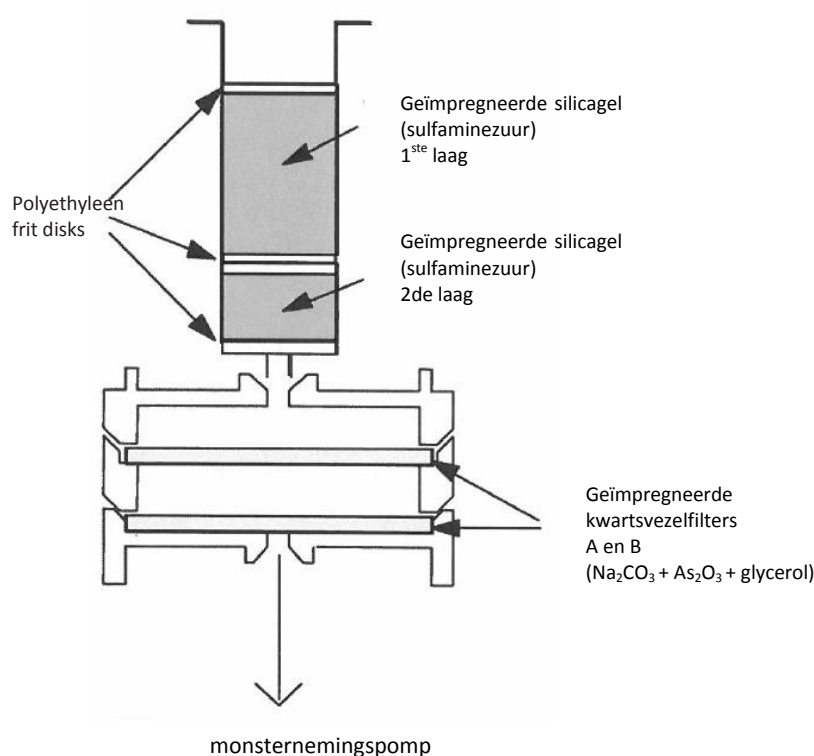
Er zijn geen commerciële standaarden van trichlooramine beschikbaar. Bij validaties van meetmethoden voor trichlooramine wordt in de literatuur meestal gewerkt met een in situ generatie van trichlooramine zoals besproken in de publicatie van Héry (1995). Alternatief wordt een trichlooramine-oplossing op basis van ammoniumchloride en natriumhypochloriet gemaakt (Chang et al. 1999). Bij de generatie van trichlooramine in lucht vanuit deze oplossingen voor validatie van meetmethoden, wordt er lucht doorheen deze oplossingen geblazen. Vervolgens wordt de concentratie trichlooramine in de bemonsterde lucht berekend aan de hand van een massabalans, al dan niet ondersteund door (massa) spectrometrische analyse van de verandering in signaal in functie van de dosage. Algemeen kan gesteld worden dat er geen methode voor de generatie van referentie-atmosferen van trichlooramine in lucht vanuit primaire standaarden beschikbaar is.

HOOFDSTUK 3. BESCHRIJVING VAN DE GESELECTEERDE MEETMETHODE

3.1. MEETOPSTELLING

De methode is gebaseerd op de methode beschreven door Hery et al. (1998). De monsternemingsopstelling wordt in Figuur 4 weergegeven en bestaat achtereenvolgens uit:

- Een tube/kolom met twee lagen silicagel (18-35 mesh), geïmpregneerd met sulfaminezuur;
- Een filtercassette, diameter 37 mm met 2 kwartsvezelfilters die geïmpregneerd zijn met natriumcarbonaat en arseentrioxide (+ glycerol);



Figuur 4: Monsterneming van trichlooramines en andere chloorverbindingen in zwembadlucht

Deze methode maakt onderscheid tussen chloor, trichlooramine en andere chloorderivaten. De middelste frit in de tube met geïmpregneerde silicagel wordt tijdens de meetcampagnes weggelaten aangezien enkel de concentratie trichlooramine bepaald moet worden.

3.2. MATERIAAL

Onderstaande producten en materiaal worden gebruikt:

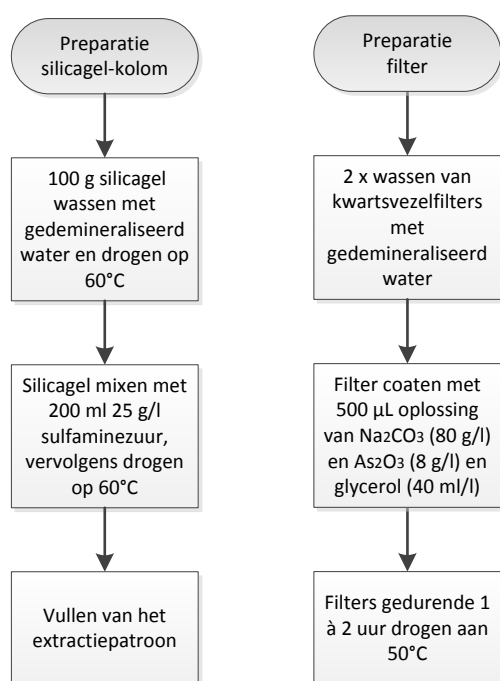
- Filterhouder: SKC filter cassette polystyrene (225-3050LF) - of SKC 225-45A polypropyleen - Sercolab
- Kwartsfilters: SKC 37 mm, Type R-100 (225-1827) – Procure
- Met silicagel gevulde tube/kolom: Agilent Bond Elut reservoir- 3 ml (ref. 12131008)

- Silicagel: Kieselgel 60, 0,5-1 mm, Machery Nagel (ref. 815360.1)
- Merck Glycerol pro analyse (1.04092.1000)
- As_2O_3 99% Sigma Aldrich (ref. 22,762-5)
- Amidosulphonic acid (sulfaminezuur) Analar normapur VWR – prolabo (ref. 20672.234)
- Na_2CO_3 Merck (ref. 1.06392.1000)
- Monsternemingspompen Gilian GilAir-3 constant Flow en Gilian 5000

3.3. VOORBEREIDING

De preparatie van de kolom met silicagel en de voorbehandeling en het impregneren van de filters wordt weergegeven in Figuur 5. Het impregneren van de filter gebeurt met een micropipet. De impregneeroplossing (500 μl) wordt zo homogeen mogelijk over het filteroppervlak verdeeld. Het drogen van de filters vindt plaats in een droogoven (afgeschermd van elke bron van verontreiniging).

De geïmpregneerde filters en het silicagelpatroon kunnen tot maximum 6 maanden vóór monsterneming bewaard worden.

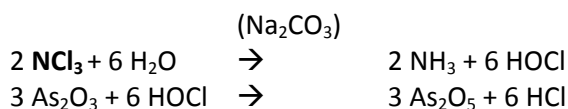


Figuur 5: Preparatie van de monsternemingsopstelling voor trichlooramines

3.4. BEMONSTERING

De monsterneming wordt uitgevoerd met pompen van het type Gilian GILAir 3 of Gilian GilAir 5000 (Personal Air Sampling Pumps) die op een debiet van 1 l/min ingesteld worden. Bij het begin en op het einde van iedere monsterneming wordt het debiet gemeten met een gekalibreerde Drycal debietmeter (identificatienummer MIE-ILU-267). Aan de hand van het gemiddeld debiet en de tijdsduur wordt het bemonsterde volume berekend. Op iedere locatie wordt typisch gedurende twee of drie uur een monsterneming uitgevoerd. De werking van de pomp (batterijstatus) wordt tijdens de monsterneming regelmatig gecontroleerd.

Volgende oxidatie-reductiereacties vinden tijdens de monsterneming in het basisch milieu (Na_2CO_3) op de geïmpregneerde filters plaats (INRS Métropol Fiche 007/V01.01):



De chloridehoeveelheid is dus maat voor de trichlooraminedhoeveelheid.

3.5. ANALYSE

De kwartsvezelfilters worden na de bemonstering naar een kunststofrecipiënt overgebracht en met 10 ml ultrapuur water gedesorbeerd door het afgesloten recipiënt gedurende 15 minuten in een ultrasoonbad te plaatsen en daarna gedurende 30 minuten te laten rusten.

De kolom met geïmpregneerde silicagel die chloor, hypochloriet en de mono- en dichlooramines tegenhoudt, wordt niet geanalyseerd.

De chlorideconcentratie in de desorptievloeistof wordt met ionchromatografie met conductometrische detectie bepaald. De ionchromatograaf Metrohm type 850 professional is achtereenvolgens uitgerust met volgende kolommen:

- RP2-guard kolom
- A supp19-guard kolom
- A supp 7 (250/4) scheidingskolom

Als eluens wordt 3,2 mM Na_2CO_3 /1,0 mM NaHCO_3 gebruikt en als regeneratievloeistof van de suppressor 250 mM H_2SO_4 /50 mM oxaalzuur.

De ijklijn bestrijkt een gebied van 0,05 tot 1 mg/l chloride. Twee QC-standaarden van resp. 0,1 en 0,75 mg/l chloride worden meegenomen als onafhankelijke controle. Alle stalen worden minstens twee keer verdund om een storing ter hoogte van de chloridepiek te elimineren. De bepalingsgrens van de analysemethode rekening houdend met deze verdunning bedraagt 0,1 mg/l.

3.6. BEREKENINGEN

De concentratie aan trichlooramine (NCl_3) in de lucht wordt berekend vanuit de chlorideconcentratie in de desorptievloeistof van de filters, de hoeveelheid desorptievloeistof (10 ml) en het bemonsterd luchtvolume berekend op basis van het gemiddeld pompdebiet bij begin/einde meting en de bemonsteringsduur:

$$C \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) = (C_{\text{Cl}^-}) \times \frac{v}{V} \times \frac{1}{3} \times \frac{MM_{\text{NCl}_3}}{MM_{\text{Cl}^-}}$$

Waarbij:

C_{Cl^-}	:	de chloride-concentratie in het staal in mg/l
v	:	ml gedeïoniseerd water voor desorptie van het staal
V	:	volume lucht bemonsterd in m^3
MM_{NCl_3}	:	molaire massa van trichlooramine (120,5 g/mol)
MM_{Cl^-}	:	molaire massa van chloride (35,5 g/mol)
$1/3$	:	de verhouding tussen het aantal mol NCl_3 bemonsterd en het resulterend aantal mol chloride aanwezig op de filter

HOOFDSTUK 4. PRESTATIEKENMERKEN

4.1. PRESTATIEKENMERKEN

4.1.1. ANALYSE

Volgende prestatiekenmerken werden voor de analyse bepaald volgens de compendiummethode CMA/6/A:

- Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens;
- Werkgebied en lineariteit;
- Juistheid;
- Herhaalbaarheid en intra-reproduceerbaarheid;

Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens

De aantoonbaarheidsgrens AG (ook wel detectielimiet genoemd) wordt gedefinieerd als de kleinste hoeveelheid stof of de laagste concentratie van de component in het monster die met een bepaalde (en redelijke) statistische waarschijnlijkheid met de analysemethode aangetoond kan worden, met andere woorden waarvan de aanwezigheid nog met een bepaalde (on)zekerheid kan worden vastgesteld.

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

Werkgebied en lineariteit

Het werkgebied van een analysemethode wordt gedefinieerd als het interval tussen de kleinste en de grootste hoeveelheid (concentratie) van de te bepalen component waarvoor de analysemethode gevalideerd is, met andere woorden waarbinnen de prestatiekenmerken aan gedefinieerde eisen voldoen.

De ondergrens van het werkgebied van een kwantitatieve analysemethode ligt in principe op of boven de bepalingsgrens en binnen het gebied waarvoor de lineariteit werd aangetoond. De laagste kalibratiestandaard wordt in deze studie als ondergrens van het analytisch werkgebied beschouwd. In de meeste gevallen is het werkgebied tot boven het lineair gebied uit te breiden door verdunning van het monster.

Bij de analyses op het Metrohm ionchromatografische systeem type 850 professional IC wordt een kwadratische in plaats van lineaire fit tussen het signaal en de concentratie toegepast.

Juistheid

De juistheid van een analysemethode is de mate van overeenstemming tussen het gemiddelde van een reeks meetwaarden en de werkelijke waarde of de als werkelijk aangenomen waarde van de te bepalen grootte. De gebruikelijke maat voor de juistheid is de bias b , die dus overeenkomt met de (positieve of negatieve) systematische fout.

De juistheid kan ondermeer bepaald worden vanuit meervoudige analyse van een referentiemateriaal (met gekende ware waarde) of door uitvoering van terugvindingsexperimenten op een geselecteerd monster.

Bepaling van de juistheid vanuit meervoudige analyse van een referentiemateriaal

Indien voor het toepassingsgebied (of desgevallend een deelgebied) een monster met een ware waarde of consensuswaarde beschikbaar is, dan wordt de juistheid bepaald door hierop minstens 5 analyses uit te voeren, onder intra-reproduceerbaarheidsomstandigheden (op verschillende dagen, met weerspiegeling van typische laboratoriumomstandigheden qua uitvoerende analisten, kalibratie, ...). Het gemiddelde van de bekomen meetwaarden wordt berekend en de bias wordt gegeven door:

$$b_{c(rel)} = \frac{X_{gem} - C_{ref}}{C_{ref}} \times 100(\%) \quad (\text{in geval van een proportionele bias als } \%)$$

Of

$$b_{c(abs)} = X_{gem} - C_{ref} \quad (\text{in geval van een constante absolute bias})$$

met:

$b_{c(rel)}$:	procentuele bias (bij een waarde c van de meetgrootte)
$b_{c(abs)}$:	absolute bias (bij een waarde c van de meetgrootte)
X_{gem} :	gemiddelde waarde van de meetgrootte
C_{ref} :	ware waarde van het referentiemateriaal

De juistheid (uitgedrukt in %) wordt dan gegeven door $(100 + b_{c(rel)})$.

Herhaalbaarheid en intra-reproduceerbaarheid

Met herhaalbaarheid wordt de precisie bedoeld verkregen bij uitvoering van alle betreffende metingen door dezelfde analist, met dezelfde meetapparatuur, op zo dicht mogelijk bij elkaar gelegen tijdstippen (cfr. ISO 3534-1). De gebruikelijke maat is de herhaalbaarheidsstandaardafwijking s_r of de herhaalbaarheidsvariatiecoëfficiënt CV_r .

Met reproduceerbaarheid wordt de precisie bedoeld verkregen bij uitvoering van alle betreffende metingen onder variabele omstandigheden, dit wil zeggen in verschillende laboratoriumruimten, door verschillende analisten, met verschillende apparaten en batches reagentia/standaarden, op verschillende tijdstippen met grotere tussenpozen (cfr. ISO 3534-1). Bij een uitspraak met betrekking tot de reproduceerbaarheid dient bijgevolg aangegeven te worden welke condities veranderd werden.

De intra-reproduceerbaarheid geldt voor analyses binnen een bepaald laboratorium en als minimale eis hiervoor wordt vooropgesteld dat de factor tijd gevarieerd wordt, met andere woorden dat de betreffende analyses op verschillende dagen en in verschillende analysereeksen worden uitgevoerd (Eng.: Time-dependent intermediate precision). De gebruikelijke maat is de

intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking s_R of de intra-reproduceerbaarheids-variatiecoëfficiënt CV_R .

De algemene procedure voor het bepalen van de prestatiekenmerken herhaalbaarheid en intra-reproduceerbaarheid is dezelfde, met uitzondering van de analysecondities bij de experimenten. Voor intra-reproduceerbaarheid wordt minstens de factor tijd bijkomend gevarieerd (uitvoering van de herhalingsanalyses op verschillende dagen) en voor zover relevant ook andere bronnen van variatie (analist, apparaat, kalibratie, ...). De bedoeling is om een zo goed mogelijke afspiegeling van de praktijksituatie te bekomen.

Er zijn twee klassieke werkwijzen, namelijk herhaalde analyse van hetzelfde monster en duplo-analyse van verschillende monsters. Eerstgenoemde benadering heeft als nadeel dat de informatie sensu strictu beperkt blijft tot dat ene monster. Anderzijds geldt bij laatstgenoemde benadering in principe de beperkende voorwaarde dat óf de standaardafwijking óf de variatiecoëfficiënt niet mag afhangen van de waarde van de meetgrootte, wat vaak eveneens tot een klein meetbereik leidt.

Meervoudige analyse van hetzelfde monster

Intra-reproduceerbaarheid en herhaalbaarheid worden in principe bepaald op praktijkmonsters of monsters die hierop zoveel mogelijk gelijken (bijvoorbeeld geaddeerde praktijkmonsters).

Minstens 5 analyses worden uitgevoerd onder herhaalbaarheidscondities, respectievelijk intra-reproduceerbaarheidscondities. Hieruit wordt de herhaalbaarheidsstandaardafwijking s_r , respectievelijk intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking s_{R_i} berekend als:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

s = standaardafwijking, in eenheid analyseresultaat
 n = aantal analyses, $n \geq 5$
 x_i = i-de analyseresultaat
 $\bar{x}$ = gemiddelde van n analyseresultaten

Duplo-analyse van verschillende monsters

Er worden minstens 5 verschillende monsters in duplo geanalyseerd. Bij het herhaalbaarheidsonderzoek dienen beide analyses van een paar onder herhaalbaarheidscondities uitgevoerd te worden. De verschillende monsters worden wel bij voorkeur op verschillende dagen geanalyseerd. Bij het intra-reproduceerbaarheidsonderzoek mogen beide analyses van een paar niet op dezelfde dag uitgevoerd worden en dient het geheel gespreid te worden over tenminste evenveel dagen als het aantal monsterparen.

Als voor het betreffende meetbereik de standaardafwijking onafhankelijk mag worden verondersteld van de waarde van de meetgrootte (homogeniteit van de varianties), dan mogen de n standaardafwijkingen uit duplo's worden samengevoegd en kan s_r , resp. s_R , berekend worden als:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{i1} - x_{i2})^2}{2n}}$$

s = standaardafwijking, in eenheid analyseresultaat
 n = aantal monsters in duplo geanalyseerd, $n \geq 5$
 x_{i1} = eerste analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i
 x_{i2} = tweede analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i

Als voor het betreffende meetbereik de variatiecoëfficiënt onafhankelijk mag worden verondersteld van de waarde van de meetgrootte, dan mogen de n variatiecoëfficiënten uit duplo's worden samengevoegd en kan de variatiecoëfficiënt CV_r , resp. CV_R , worden berekend uit de genormaliseerde verschillen als:

$$CV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{2n}} \times 100(\%)$$

$CV =$ variatiecoëfficiënt, in %
 $n =$ aantal monsters in duplo geanalyseerd, $n \geq 5$
 $x_{i1} =$ eerste analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i
 $x_{i2} =$ tweede analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i

De analysemethode werd opgevolgd aan de hand van onafhankelijke controlemonsters bereid vanuit een SPEX standaardoplossing. De resultaten van deze eerstelijnscontrole werden voor de bepaling van de intra-reproduceerbaarheid van de analyse gebruikt.

4.1.2. ANALYSE EN BEMONSTERING

Voor trichlooramine zijn geen gasstandaarden beschikbaar. Bij de door Héry et al (1995) toegepaste generatiemethode waarbij ammoniumsulfaat in een pH 3 fosfaatbuffer met natriumhypochlorietoplossing reageert, wordt de vorming van trichlooramine door de lage pH begunstigd. Deze methode biedt echter geen garantie op de exact gegenereerde concentratie. De juistheid van de volledige monsternemings- en analysemethode kan dus niet getest worden. De meetmethode werd tijdens metingen bij verschillende types van zwembaden gevalideerd.

Volgende prestatiekenmerken werden bepaald voor monsterneming en analyse samen:

- Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens: deze werden bepaald vanuit meervoudige analyse van blanco's die de ganse procedure doorlopen hebben met uitzondering van de bemonstering.
- Werkgebied;
- Herhaalbaarheid: de herhaalbaarheid van de meetmethode werd op verschillende meetdagen bepaald door duplo monsterneming en analyse van verschillende stalen onder herhaalbaarheidscondities. De resultaten van twee aaneengesloten bemonsteringen van drie uur in tweevoud uitgevoerd werden eveneens vergeleken met een parallelle meting gedurende zes uur eveneens in tweevoud uitgevoerd.
- Inter-reproduceerbaarheid en meetonzekerheid vanuit toepassing van de meetmethode door 3 laboratoria;
- Selectiviteit (interferentie van chloroform op de meetmethode)

Selectiviteit

Afzonderlijke selectiviteitsproeven zijn zinvol in die gevallen waarbij de invloed onvoldoende wordt afgedekt door een ander prestatiekenmerk zoals juistheid. Chloroform is de organische component die het meest in zwembadwater en de lucht daarboven voorkomt. De mogelijke interferentie van chloroform op de meetmethode werd nagegaan door generatie van chloroform in het laboratorium.

Invloed van de monsternemingsplaats

De invloed van de monsternemingsplaats aan het zwembad en de meethoogte werd in beperkte mate binnen deze studie onderzocht. Op verschillende meetplaatsen rond een wedstrijd- en recreatiebad werden metingen uitgevoerd om de ruimtelijke variatie in de zwembadlucht na te gaan. Anderzijds werden metingen op twee verschillende hoogten aan de badrand uitgevoerd om de invloed van de hoogte na te gaan:

- Op 150 cm (ademhoogte badmeester);
- Op 40 cm boven het water (ongeveer de ademhoogte van de zwemmer);

HOOFDSTUK 5. VALIDATIERESULTATEN

5.1. VALIDATIE VAN DE ANALYSE

5.1.1. AANTOONBAARHEIDS- EN BEPALINGSGRENS

De aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de analyse van chloride werd bepaald door analyse van een standaard van 0,05 mg/l chloride in water (= laagste punt van de ijklijn) onder herhaalbaarheidscondities. De gegevens zijn weergegeven in Tabel 4. De aantoonbaarheids- en bepalingsgrens bepaald aan de hand van deze chloridestandaard bedraagt resp. 0,009 en 0,018 mg chloride/l. In de praktijk wordt het laagste punt van de ijklijn (standaard 0,05 mg Cl/l) als bepalingsgrens/rapporteurgrens voor de analyse gehanteerd.

Tabel 4: Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de analyse van chloride

	Meetwaarde (mg chloride/l)	% afwijking t.o.v. de aanmaakwaarde
Meting 1	0,059	-18
Meting 2	0,055	-10
Meting 3	0,055	-10
Meting 4	0,056	-12
Meting 5	0,055	-11
Meting 6	0,055	-10
Meting 7	0,055	-10
Meting 8	0,065	-30
Meting 9	0,057	-14
Meting 10	0,058	-16
Gemiddelde	0,057	-14
Standaardafwijking	0,003	
Aantoonbaarheidsgrens (3 x stdev)	0,009	
Bepalingsgrens (6 x stdev)	0,018	

Stdev: standaarddeviatie

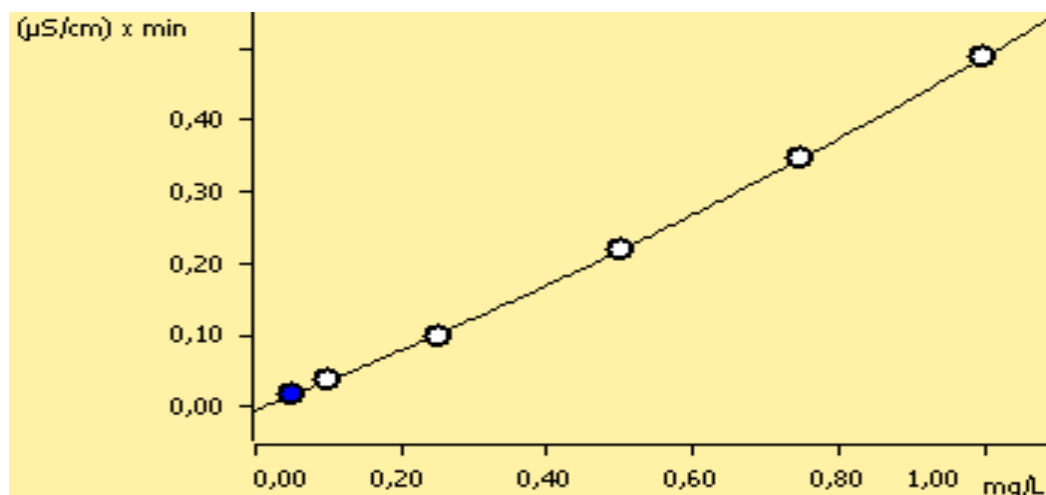
Alle desorptie-oplossingen van filters worden minstens een factor 2 verdund omwille van een stoorpiek in de buurt van de chloridepiek. Gehaltes beneden het laagste punt van de ijklijn (0,05 mg/l) corresponderen bij een verdunningsfactor van 2 met gehalten in het onverdunde staal beneden 0,1 mg/l. Die 0,1 mg/l wordt gehanteerd als bepalingsgrens voor de analyse van desorptie-oplossingen van de filters.

5.1.2. WERKGEBIED EN LINEARITEIT

De ijklijn bestrijkt een gebied van 0,05 tot 1 mg/l chloride (zie Figuur 6). De desorptie-oplossingen van de filters worden minstens twee keer verdund om een storing in de buurt van de chloridepiek te elimineren. De bepalingsgrens van de analyse van desorptie-oplossingen rekening houdend met deze verdunningsfactor, bedraagt dan 0,1 mg/l (zie 5.1.1.). Indien de gemeten chlorideconcentraties buiten de ijklijn vallen, wordt een grotere verdunning ingezet.

Volgende criteria worden gehanteerd voor de afwijkingen van de standaarden ten opzichte van de ijklijn:

- Standaard 0,05 mg/l: 15% afwijking toegelaten
- Standaard 0,1 mg/l: 10% afwijking toegelaten
- Overige standaarden: 5% afwijking toegelaten



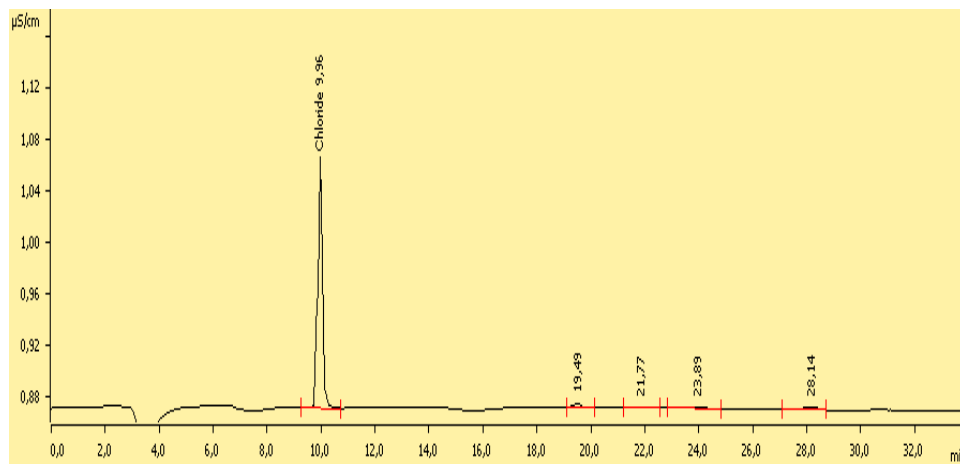
Correlatiecoëfficiënt = 0,999938

Figuur 6: Kwadratische ijklijn chloride

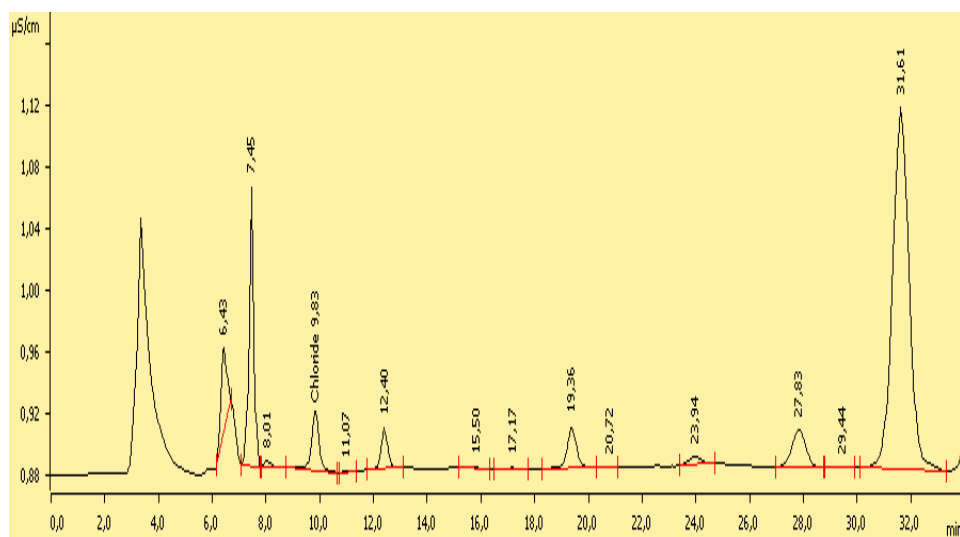
Tabel 5: Ijklijn chloride, teruggerekende concentraties en fouten van de teruggerekende concentraties t.o.v. de ijklijn

Theoretische conc. Standaard	Conc. Gemeten	Fout	Opmerking	area
mg/l	mg/l	%		
0,05	0,0544	8,09	OK	0,01724
0,1	0,0986	-1,42	OK	0,0361
0,25	0,24	-4,17	OK	0,09666
0,5	0,5004	0,08	OK	0,21873
0,75	0,7509	0,12	OK	0,34816
1	0,9984	-0,16	OK	0,48714

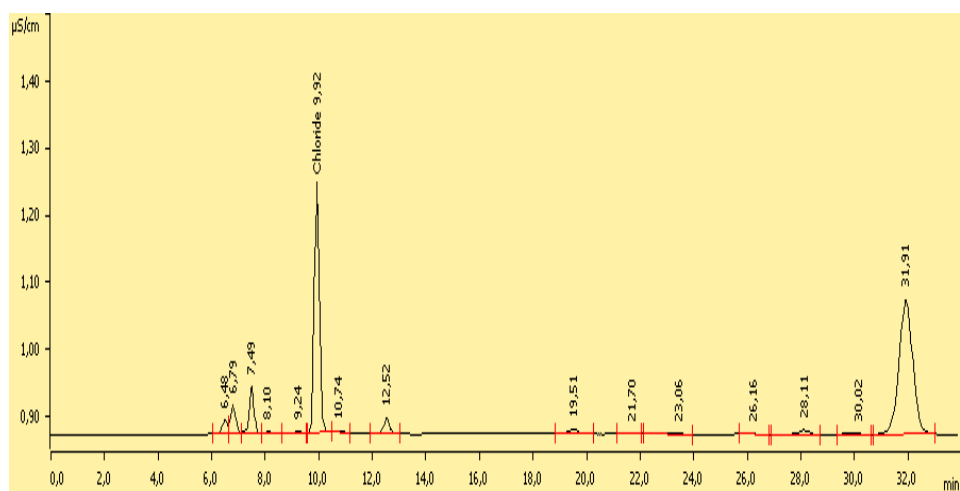
Enkele voorbeelden van chromatogrammen van standaarden en stalen worden gegeven in Figuur 7 t.e.m. Figuur 10.



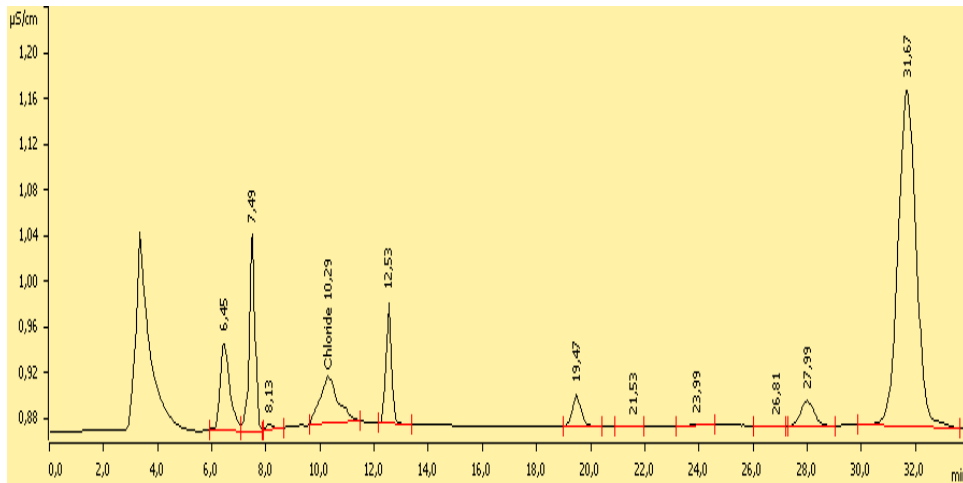
Figuur 7: Chromatogram van een chloridestandaard van 0,1 mg/l



Figuur 8: Analyse van de desorptievloeistof van een blanco geïmpregneerde filter (2 keer verdund)



Figuur 9: Analyse van de desorptievloeistof van filter A (10 keer verdund)



Figuur 10: Analyse van de desorptievloeistof van filter B (2 keer verdund)

5.1.3. HERHAALBAARHEID, REPRODUCEERBAARHEID EN JUISTHEID

De herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en juistheid van de ijklijn (aangemaakt met Merck standaarden) werd bepaald aan de hand van onafhankelijke SPEX standaarden. De resultaten zijn resp. weergegeven in Tabel 6.

Tabel 6: Herhaalbaarheid van de analyse bepaald met een 0,1 mg/l chloride controlestandaard (SPEX)

Nummer analysereeks	140302	14317	140709	140811	140922	141015	141118
	Gemeten chloride-concentratie in mg/l						
1	0,104	0,093	0,101	0,097	0,097	0,092	0,108
2	0,109	0,098	0,094	0,099	0,109	0,099	0,106
3	0,102			0,104	0,110	0,103	0,103
4					0,110	0,101	0,100
5						0,104	0,093
6						0,099	0,097
7						0,104	0,098
8						0,104	0,100
9							0,109
10							0,095
11							0,103
average	0,105	0,095	0,097	0,100	0,106	0,101	0,101
stdev	0,004	0,004	0,005	0,004	0,006	0,004	0,005
%rsd	3,5	4,4	5,4	3,7	5,8	4,0	5,2

Tabel 7: Herhaalbaarheid van de analyse bepaald met een 0,75 mg/l chloride controlestandaard (SPEX)

Nummer analysereeks	140302	14317	140709	140811	140922	141015	141118
	Gemeten chloride-concentratie in mg/l						
1	0,772	0,746	0,750	0,751	0,762	0,751	0,731
2	0,772	0,734	0,753	0,755	0,784	0,752	0,762
3	0,749			0,764	0,775	0,758	0,779
4						0,759	0,761
5						0,758	0,749
6						0,753	0,760
7						0,765	0,780
8						0,778	0,784
9							0,764
10							0,768
average	0,764	0,740	0,751	0,757	0,774	0,759	0,764
stdev	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02
%rsd	1,8	1,2	0,33	0,86	1,4	1,2	2,1

Tabel 8: Reproduceerbaarheid en juistheid (bias) van de analyse bepaald vanuit analyse van chloride controlestandaarden

Nummer analysereeks	Chloride controle standaard (SPEX) 0,1 mg Cl/l	Chloride controlestandaard (SPEX) 0,75 mg/l
	Meetwaarden in mg chloride/l	
140302	0,1037	0,7719
140317	0,0925	0,7463
140709	0,1010	0,7495
140709-2	0,0968	0,7705
140811	0,0994	0,7545
140922	0,0972	0,7616
141015	0,0923	0,7505
141118	0,1084	0,7312
gemiddelde	0,10	0,75
s_R	0,01	0,01
CV_R	5,5	1,8
bc(rel)	-1,1	0,6

5.2. VALIDATIE VAN ANALYSE EN BEMONSTERING

Chloroform is een component die in zwembadwater en in de lucht daarboven in relatief hoge concentraties voorkomt. In eerste instantie werd onderzocht of deze component niet op de meetmethode voor trichlooramine interfereert. Een chloroformconcentratie van ongeveer 1000 µg/m³ werd in het laboratorium gegenereerd bij een relatieve vochtigheid van 65%.

Vervolgens werd de geselecteerde meetmethode voor trichlooramine in zwembadlucht getest aan een wedstrijd- en recreatiebad. Het zwembad verleende op vrijwillige basis toestemming om metingen uit te voeren. Vanuit verschillende meetcampagnes werd de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens en het werkgebied, de herhaalbaarheid alsook de inter-reproduceerbaarheid en meetonzekerheid van de meetmethode bepaald.

5.2.1. INTERFERENTIE VAN CHLOROFORM

De gegenereerde chloroformatmosfeer werd zowel bemonsterd met de trichlooraminemethode als met actieve kool patronen. Met de actieve kool patronen werd een terugvinding bekomen van 95% van de gegenereerde chloroform. Trichlooramine werd met zowel de niet selectieve methode van Héry (Héry et al, 1995) bemonsterd als met de geoptimaliseerde methode die trichlooramine van andere chloorverbindingen onderscheidt (Héry et al, 1998).

Tabel 9: Analyseresultaten chloroform bemonstering

Staal	mg/filter Cl
Oude Hery 1	<0,01
Oude Hery 2	<0,01
Oude Hery 3	<0,01
Nieuwe Hery 1	<0,01
Nieuwe Hery 2	<0,01
Nieuwe Hery 3	<0,01

Uit dit experiment blijkt dat chloroform niet interfereert met de trichlooraminemetingen.

5.2.2. AANTOONBAARHEIDS- EN BEPALINGSGRENS EN WERKGEBIED VANUIT VELDVALIDATIE

Voor aanvang van de veldvalidatie werd vastgesteld dat de blancowaarden van de filtercassettes hoog waren (tot 8 mg/l chloride in de desorptievloeistof). Deze concentraties zijn te hoog om metingen in zwembaden te kunnen uitvoeren. Bij herhaling van de blancotesten in tweevoud werden waarden van 0,4 mg/l chloride vastgesteld.

Alle bestanddelen van de filtercassettes werden vervolgens afzonderlijk geanalyseerd: het demi-water, de filter, de impregnatievloeistof en de filterhouders. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 10. Uit deze resultaten blijkt duidelijk dat de chloorcontaminatie uit de filterhouders afkomstig was. Daarom werden nieuwe filterhouders (2 types) besteld.

Tabel 10: Resultaten van het blanco onderzoek

Staal	mg/l Cl
demi water 1	< 0,05
demi water 1	< 0,05
demi water 1	0,05
filter gespoeld 1	< 0,05
filter gespoeld 2	0,11
filter gespoeld 3	< 0,05
filter gespoeld + impregnatie 1	0,092
filter gespoeld + impregnatie 2	0,093
filter gespoeld + impregnatie 3	0,069
filter gespoeld + impregnatie 4	0,071
filterhouder 1	0,25
filterhouder 2	0,29
filterhouder 3	0,30

De twee sets van nieuwe filterhouders zijn resp. vervaardigd uit polypropyleen (nieuwe set t.o.v. het initieel gebruikte type) en uit polystyreen. De resultaten van de nieuwe filterhouders in vergelijking met het initieel gebruikte type (nieuwe en vergelijkbare resultaten t.o.v. Tabel 10) zijn weergegeven in Tabel 11.

Tabel 11: Vergelijking van blanco waarden van de twee types van filterhouders

Staal	mg/l Cl
Oude filterhouder 1	0,105
Oude filterhouder 2	0,244
Oude filterhouder 3	0,206
Polypropyleen filterhouder 1	< 0,1
Polypropyleen filterhouder 2	< 0,1
Polypropyleen filterhouder 3	< 0,1
Polystyreen filterhouder 1	< 0,1
Polystyreen filterhouder 2	< 0,1
Polystyreen filterhouder 3	< 0,1

Uit de resultaten blijkt dat het blancoprobleem verholpen werd. De veldvalidatie werd vervolgens opgestart.

De bepalingsgrens voor de analyse van desorptie-oplossingen van filters bepaald vanuit analyse van blanco geïmpregneerde filters bedraagt 0,1 mg/l.

De aantoonbaarheids- en bepalinglimiet van de volledige meetmethode werd bepaald aan de hand van veldblanco's (zie Tabel 12) die tijdens een meetcampagne meegenomen werden. Dit zijn filtercassettes die de dezelfde procedure doorlopen hebben als de stalen met uitzondering van de monsterneming zelf. De A- en B-filters van deze veldblanco's werden afzonderlijk geanalyseerd. Voor waarden die beneden de bepalingsgrens van de analyse van desorptie-oplossingen van filters (<0,1 mg chloride/l) lagen, werd met de indicatieve meetwaarden gerekend.

Tabel 12: Resultaten voor veldblanco's, omgerekend met een fictief aangezogen volume van 120 l.

Staal identificatie	mg Cl/l A-filter	mg Cl/l B-filter	µg trichlooramine/m ³	
			Waarden beneden de bepalingsgrens als "<" weergegeven	Voor waarden beneden de bepalingsgrens, gerekend met indicatieve meetwaarden*
Veldblanco 1	0,07*	0,09*	<19	15
Veldblanco 2	0,07*	0,05*	<19	11
Veldblanco 3	0,11	0,10	20	20
Veldblanco 4	0,07*	0,07*	<19	13
Veldblanco 5	0,07*	0,07*	<19	13
Gemiddelde	0,08	0,08	<19	15
Stdev	0,02	0,02	-	3
% rsd	23	26	-	22
AG=3 x stdev	0,05	0,06		10
BG= 6 x stdev	0,11	0,12		19
Gem + 3 stdev	0,13	0,13		24
Gem + 6 stdev	0,19	0,19		34

* indicatieve meetwaarden beneden de BG van 0,1 mg/l, de meetonzekerheid op deze indicatieve meetwaarden is mogelijk hoger

Vanuit de veldblanco's werd een aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de meetmethode van resp. 10 en 19 µg NCl₃/m³ berekend voor een monsternemingsduur van 2 uur. Voor stalen die niet voor de gemiddelde blanco-bijdrage gecorrigeerd worden, moet deze gemiddelde blanco-bijdrage in de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens verrekend worden en bedragen deze resp. 24 en 34 µg NCl₃/m³.

Vlarem II Artikel 4.4.4.2. § 3 vermeldt dat de bepalingsgrens, de gevoeligheid, de precisie en de betrouwbaarheid van een luchtmethode aangepast moet zijn aan de emissiegrenswaarde die voor de te meten stof voorgeschreven is. Het meetbereik moet ten minste het gebied bestrijken dat gelegen is tussen 0,1 maal de emissiegrenswaarde en drie maal de emissiegrenswaarde. Onder ditzelfde artikel § 5 wordt eveneens gesteld dat bij de beoordeling van de eerbiediging van de emissiegrenswaarden de som van alle systematische en toevallige fouten van de monsterneming en de analyse samen niet meer dan 30% van het resultaat van de meting bedragen.

Indien deze vereisten eveneens van toepassing zijn voor trichlooramine, dan dient het meetbereik van de methode voor een grenswaarde voor trichlooramine van $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tussen 50 en $1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ te liggen.

Tabel 13 geeft een overzicht van alle veldblanco's die tijdens verschillende meetcampagnes geanalyseerd werden. Voor de vergelijkende metingen met drie labo's op 6/11/2014 werden voor labo's 2 en 3 de werkelijk gerapporteerde waarden in deze tabel opgenomen (sommige meetwaarden liggen beneden het ijkgebied). De concentraties in de desorptievloeistof van de filters liggen meestal onder of in de buurt van de bepalingsgrens van de analysemethode. Tussen verschillende meetreeksen en tijdens het vergelijkend onderzoek met 3 laboratoria wordt een zekere variatie op de veldblanco's vastgesteld. Een correctie voor de veldblanco is daarom niet aangewezen. De bepalingsgrens van de meetmethode vanuit veldblanco's -zonder blanco-correctie- ligt in de buurt van 0,1 keer de grenswaarde ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

De maximaal gemeten concentraties tijdens de verschillende meetcampagnes lagen in de buurt van de grenswaarde van $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ trichlooramine. Voor concentraties tot de grenswaarde werd vanuit veldvalidatie aangetoond dat geen doorbraak optreedt. Indien de meetmethode conform Vlarem II tot $1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ toepasbaar moet zijn, dient de back-up filter in de filtercassette steeds afzonderlijk geanalyseerd te worden om eventuele doorbraak ook bij hogere concentraties te controleren.

Tabel 13: Overzicht van overige veldblanco's tijdens de veldvalidatie

Datum meting	Aangezogen volume van de stalen in de meetreeks	Labo	mg/l chloride		$\mu\text{g}/\text{m}^3$ trichlooramine**
			A-filter	B-filter	
18/09/2014	180	VITO	<0,1 (0,097)*	<0,1 (0,09)*	<13 (12)
	360				<6
15/10/2014	120	VITO	0,21 <0,1 (0,07)*	<0,1 (0,08)* <0,1 (0,07)*	<28 (27)* <19 (13)*
6/11/2014	120	Blanco's VITO (analyse door 3 labo's)	0,1	<0,1 (0)*	<18 (9)*
			0,1	0,2	28
			<0,1 (0,05)*	<0,1 (0,0)*	<18 (5)*
			0,08	0,15	19
			0,3	0,10	38
					Gem $\pm$ stdev*: 20 $\pm$ 13
		Blanco's Labo 2 (analyse door 3 labo's)	0,5	0,01	47
			0,14	0,20	28
			0,10	<0,10 (0,06)*	<18 (15)*
					Gem $\pm$ stdev*: 30 $\pm$ 16
		Blanco's labo 3 (analyse door 3 labo's)	0,17	0,18	38
			<0,1 (0,04)*	0,10	<18 (13)*
			0,70	0,30	94
					Gem $\pm$ stdev*: 48 $\pm$ 42

*omgerekend met indicatieve waarden beneden de bepalingsgrens van de analyse

**omgerekend met het bemonsterd volume van de stalen

5.2.3. HERHAALBAARHEID EN VERGELIJKING MONSTERNEMINGSDUUR TIJDENS VELDVALIDATIE (METINGEN 18-09-2014)

Tijdens de eerste meetcampagne op 18/09/2014 (§5.2.2) werden twee opeenvolgende bemonsteringen van drie uur in tweevoud uitgevoerd aan twee kanten van het wedstrijdbad. Parallel aan deze twee bemonsteringen werd een bemonstering in tweevoud uitgevoerd gedurende zes uur. De monsternemingsopstellingen werden op de zitbanken langs twee kanten van het wedstrijdbad opgesteld (zie Figuur 11 en Figuur 12). De meetopstelling is weergegeven in Figuur 13.

De concentratie trichlooramine bekomen tijdens de zes-uur bemonstering wordt vergeleken met de trichlooramineconcentraties van de twee drie-uur bemonsteringen.

Vanuit alle duplo-metingen werd eveneens de herhaalbaarheid van de meetmethode berekend volgens onderstaande formule:

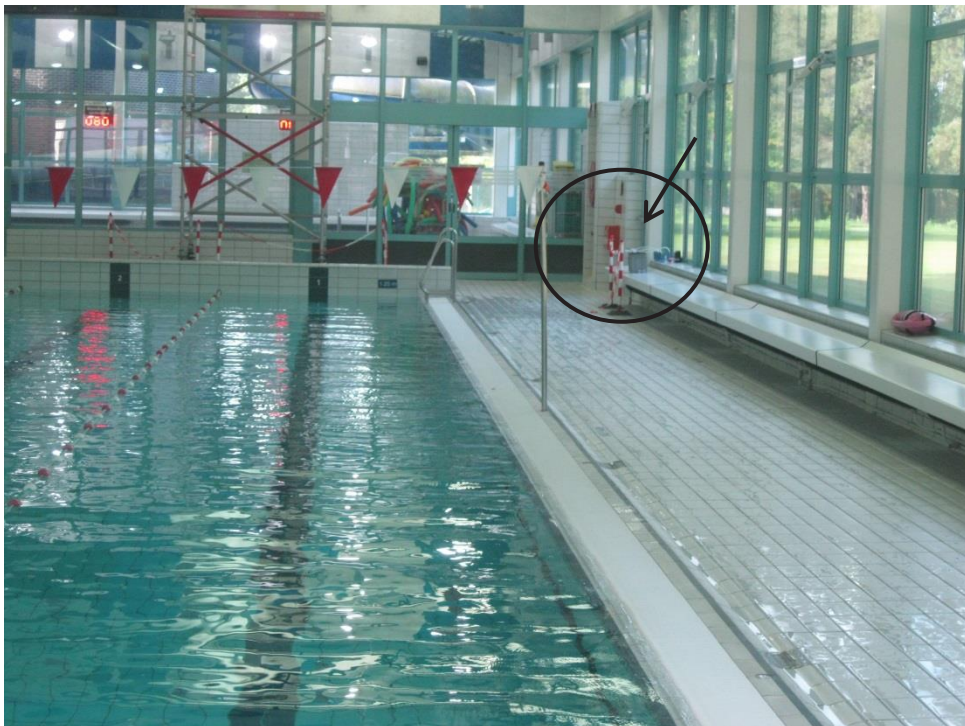
$$CV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{2n}} \times 100 (\%)$$

CV = variatiecoëfficiënt, in %
n = aantal monsters in duplo geanalyseerd, $n \geq 5$
 x_{i1} = eerste analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i
 x_{i2} = tweede analyseresultaat van een duplo-analyse op monster i

In Tabel 14 zijn een aantal bijkomende parameters opgenomen die door het zwembadpersoneel zelf geregistreerd werden (concentratie vrij en gebonden chloor en pH). Tabel 15 geeft een inschatting van de bezettingsgraad van het wedstrijdbad tijdens de metingen door de monsternemer. De resultaten zijn in Tabel 16 weergegeven. De gemeten concentraties trichlooramine zijn laag (maximum $88 \mu\text{g}/\text{m}^3$) in vergelijking met de richt- en grenswaarde van resp. 300 en $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



Figuur 11: Meetplaats 1-wedstrijdbad (startblokken) metingen 18/09/2014



Figuur 12: Meetplaats 2-wedstrijdbad (aan raam) metingen 18/09/2014



Figuur 13: Meetopstelling (meetplaats 2)

Tabel 14: Parameters 18/09/2014 geregistreerd door het zwembadpersoneel

	vrije chloor	gebonden chloor	pH
tijdstip staalname	mg/l	mg/l	
6:45	0,58	0,24	7,54
11:30	0,49	0,33	7,40
14:20	0,47	0,40	
16:00			7,45

Tabel 15: Bezettingsgraad van het zwembad tijdens de monsterneming

Tijdstip	Inschatting aantal zwemmers
8-9 h	5
9-10 h	50
10-11 h	20
11-12 h	30
12-13 h	16
13-14 h	40
14 h-14h30	30

Tabel 16: Resultaten van de metingen van trichlooramine aan het wedstrijdbad op 18/09/2014

Meetplaats	Periode monsterneming	Bemonsterd volume lucht (l)	Gemeten conc. Trichlooramine µg NCl ₃ /m ³	Gemiddelde conc. duplo- stalen µg NCl ₃ /m ³	Verhouding conc NCl ₃ Gem (2 x 3 h) t.o.v. 6 h %
Meetplaats 1 (aan startblokken)					
Meetplaats 1 (6 h)	8:35-14:39	356,90	39	40	120%
Meetplaats 1 (6 h)	8:35-14:39	355,59	41		
Meetplaats 1 (3h)	8:35-11:35	178,24	47	47	
Meetplaats 1 (3h)	8:35-11:35	180,54	46		
Meetplaats 1 (3h)	11:40-14:40	182,70	49	49	
Meetplaats 1 (3h)	11:40-14:40	198,81	49		
Meetplaats 2 (aan raam)					
Meetplaats 2 (6 h)	8:31-14:31	362,70	65	64	116%
Meetplaats 2 (6 h)	8:31-14:31	367,08	64		
Meetplaats 2 (3h)	8:31-11:31	183,06	76	71	
Meetplaats 2 (3h)	8:31-11:31	184,41	66		
Meetplaats 2 (3h)	11:40-14:40	180,81	88	78	
Meetplaats 2 (3h)	11:40-14:40	179,10	68		
Veldblanco	-	-	<13		

Blauw: gemiddelde concentraties 6 h metingen

Tijdens beide metingen vond schoolzwemmen plaats. De gemeten concentraties trichlooramine lagen het hoogst aan de kant van het raam. Tijdens de meting vond ook de meeste beweging in het zwembad langs die kant plaats. Er is weinig verschil in de concentraties die in de voor- en namiddag gemeten werden.

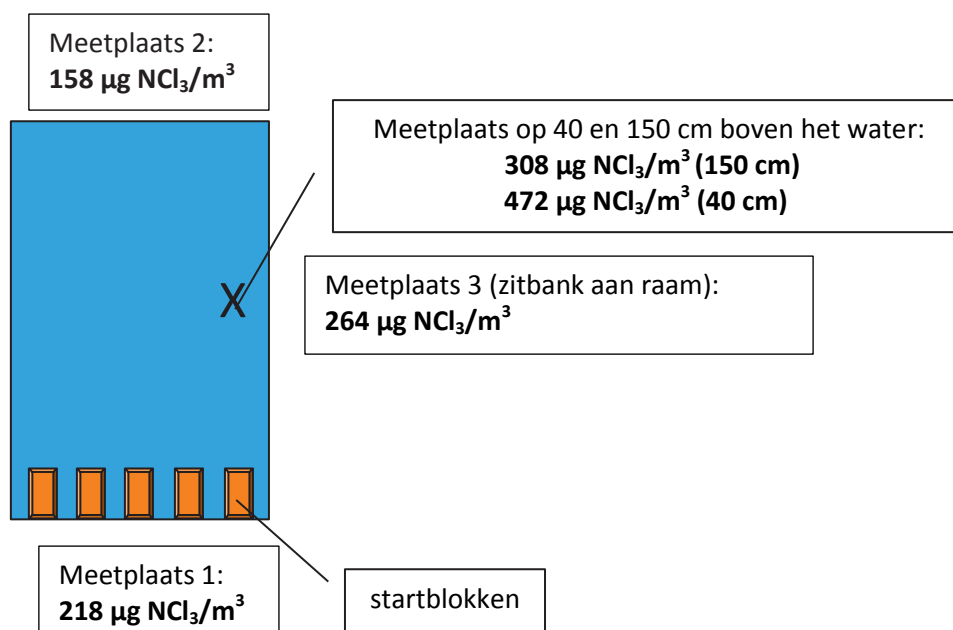
De herhaalbaarheid-variatiecoëfficiënt voor de metingen van 18/09/2014 berekend vanuit de duplo-monsternemingen en analyses van de verschillende stalen, bedraagt 9%.

De concentraties trichlooramine gemeten tijdens de meetperiodes van 6 uur liggen ongeveer 20% lager dan de gemiddelde concentraties van de twee monsternemingen gedurende 3 uur. Er worden echter geen significant hogere concentraties aan trichlooramine op de B-filters van de 6-uur durende monsternemingen waargenomen (zie Tabel 27). De lagere concentraties zijn dus niet het gevolg van doorbraak. Er kon geen andere verklaring gevonden worden.

5.2.4. DUPLOMETINGEN OP VERSCHILLENDE MEETPLAATSEN ROND HET WEDSTRIJD- EN RECREATIEBAD (METINGEN 15/10/2014)

Op 15/10/2014 werden duplometingen van trichlooramine aan drie verschillende kanten van het wedstrijdbad en het recreatiebad ter hoogte van de zitbanken uitgevoerd. Aan beide zwembaden werd een bijkomende simultane meting op verschillende hoogten boven het water –resp. op 40 en 150 cm– uitgevoerd.

Figuur 14 geeft een schematische weergave van de verschillende meetpunten rond het wedstrijdbad met de gemiddeld gemeten concentraties trichlooramine.



Figuur 14: Schema van de verschillende meetplaatsen rond het wedstrijdbad en gemeten concentraties aan trichlooramine

De meetplaatsen rond het recreatiebad zijn weergegeven in Figuur 15, Figuur 16 en Figuur 17. Figuur 18 geeft een schematische weergave van de monsternemingspunten rond het zwembad en de gemiddeld gemeten concentraties trichlooramine in de zwembadlucht.



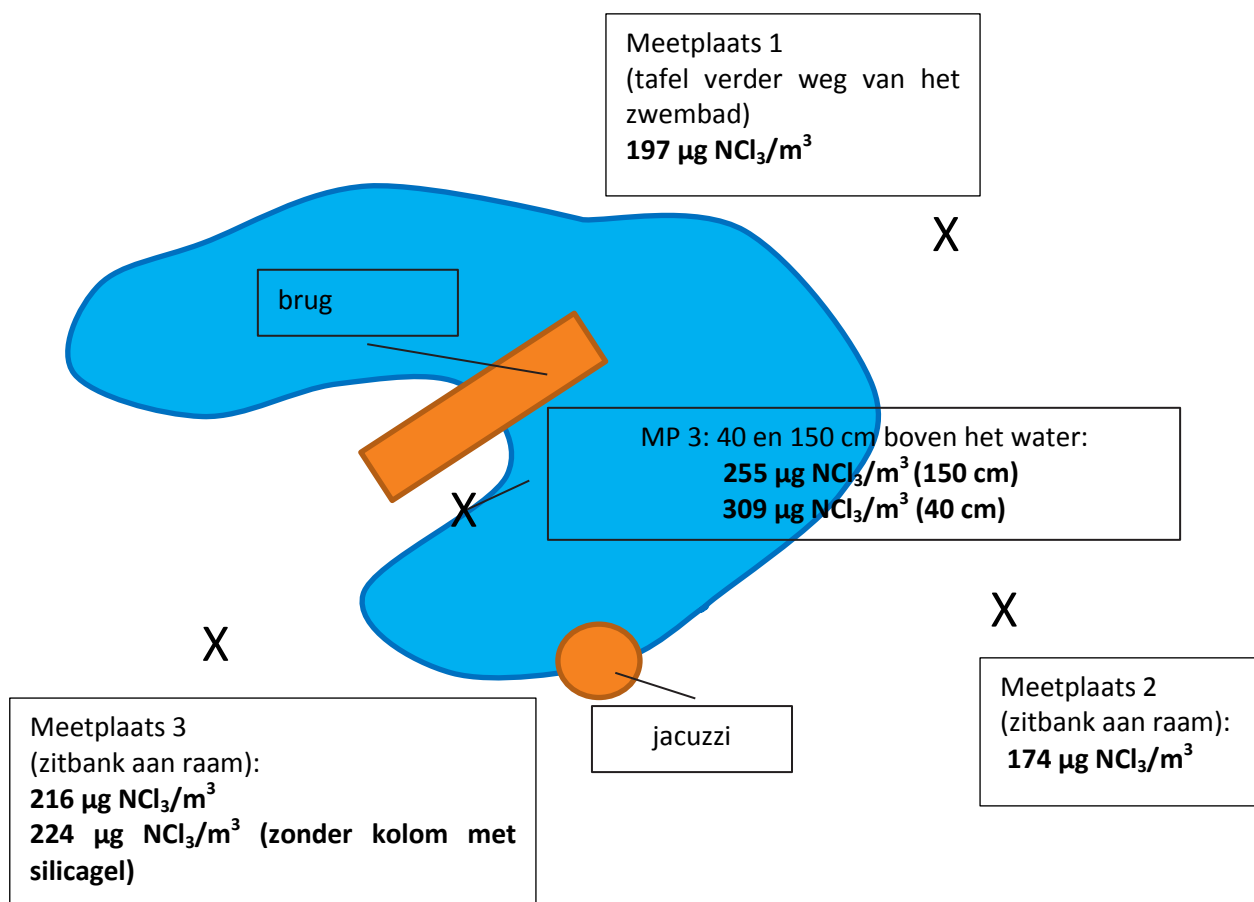
Figuur 15: Meetplaats 1 aan het recreatiebad



Figuur 16: Meetplaats 2 aan het recreatiebad



Figuur 17: Meetplaats 3 aan het recreatiebad (links meetplaats zitbank; rechts meetplaats aan de rand van het zwembad voor metingen op 40 en 150 cm boven het water)



Figuur 18: Schematische weergave van de verschillende meetplaatsen rond het recreatiebad en gemiddeld gemeten concentraties trichlooramine

Tabel 17 geeft een overzicht van de gemeten concentraties trichlooramine in de verschillende monsternemingspunten rond het wedstrijd- en recreatiebad samen met de monsternemingsgegevens. Op meetplaats 3 aan het recreatiebad werden twee extra monsternemingen zonder de kolom met silicagel uitgevoerd om de invloed ervan na te gaan. Dit beperkt aantal metingen is echter onvoldoende om te concluderen dat het silicagelpatroon al dan niet weggelaten kan worden.

De herhaalbaarheid-variatiecoëfficiënt voor de metingen van 15/10/2014 berekend vanuit de duplo-monsternemingen en analyses, bedraagt 3,4%.

Tabel 17: Resultaten van de metingen van trichlooramine aan het wedstrijd- en recreatiebad van 15/10/2014

Meetplaats	Periode monsterneming	Bemonsterd volume lucht (l)	Gemeten conc. trichlooramine $\mu\text{g NCl}_3/\text{m}^3$	Gemiddelde conc. trichlooramine $\mu\text{g NCl}_3/\text{m}^3$
Metingen recreatiebad				
Meetplaats 1	13:58-16:05	133,10 130,56	194 199	197 ± 4 (2,0% rsd)
Meetplaats 2 (zitbank)	13:58-16:05	125,98 126,76	182 166	174 ± 12 (6,7% rsd)
Meetplaats 3 (zitbank)	13:58-16:05	130,68 123,55	218 214	216 ± 3 (1,5%rsd)
Meetplaats 3 (zitbank- zonder silicagelkolom)	13:58-16:05	126,75 129,79	224 223	224 ± 0 (0,2% rsd)
Meetplaats 3, vlak aan zwembadrand 40 cm boven water	13:58-16:05	128,78 127,61	314 305	309 ± 6 (2,0%rsd)
Meetplaats 3, vlak aan zwembadrand 150 cm boven water	13:58-16:05	126,07 134,49	253 257	255 ± 3 (1,1%rsd)
Metingen wedstrijdbad				
Meetplaats 1 (zitbank aan startblokken)	16:30-18:30	122,64 121,02	221 215	218 ± 5 (2,1% rsd)
Meetplaats 2	16:30-18:30	118,00 118,89	153 162	158 ± 6 (3,8% rsd)
Meetplaats 3 (zitbank raam)	16:30-18:30	120,78 115,31	253 275	264 ± 15 (5,8% rsd)
Meetplaats 3, vlak aan zwembadrand 40 cm boven water	16:30-18:30	122,58 119,38	480 464	472 ± 11 (2,3% rsd)
Meetplaats 3, vlak aan zwembadrand 150 cm boven water	16:30-18:30	117,76 125,40	307 309	308 ± 1 (0,4% rsd)
Veldblanco's				
Blanco 1	-	-	<28	
Blanco 2	-	-	<19	

Rsd: relatieve standaarddeviatie (hoewel dit slechts op 2 meetwaarden berekend werd, geeft dit wel een idee over de spreiding op de duplo-metingen)

In Tabel 18 zijn een aantal bijkomende parameters opgenomen die door het zwembadpersoneel zelf geregistreerd werden. Tabel 19 geeft een inschatting van de bezettingsgraad van het wedstrijdbad tijdens de metingen door de monsternemer.

Tabel 18: Parameters 15/10/2014 geregistreerd door het zwembadpersoneel

	vrije chloor*	gebonden chloor*	pH*	Temperatuur water	Temperatuur lucht	% verse lucht ventilator
	mg/l	mg/l		°C	°C	
Recreatiebad	1,17	0,40	7,35	28,9	29,7	25 à 30
Wedstrijdbad	0,85	0,60	7,15	28	28,3	

**Toegelaten waarden: pH tussen 7,0 en 7,6, vrije chloor tussen 0,50 en 1,5 mg/l voor recreatie- en wedstrijdbad, gebonden chloor maximum 1 mg/l*

Tabel 19: Bezettingsgraad van het zwembad tijdens de monsterneming

Tijdstip	Inschatting aantal zwemmers
14h-16h (meting recreatiebad)	Gemiddeld 30
16h45 (begin meting wedstrijdbad)	±22
18h15 (einde meting wedstrijdbad)	35 à 40

5.2.5. BEPALING VAN DE INTER-REPRODUCEERBAARHEID EN MEETONZEKERHEID VANUIT VERGELIJKENDE METINGEN VAN TRICHLORAMINE DOOR VERSCHILLENDE LABORATORIA (METINGEN 6/11/2014)

Op 6 november 2014 werden twee vergelijkende metingen van trichlooramine door drie verschillende laboratoria uitgevoerd ter bepaling van de interlaboratorium reproduceerbaarheid. De drie laboratoria pastten een vergelijkbare meetmethode toe, namelijk de gemodificeerde methode van Hery (1998). De impregneervloeistof van de filters toegepast door labo 3 verschilde een weinig van de impregneervloeistof die door de twee andere laboratoria werd toegepast:

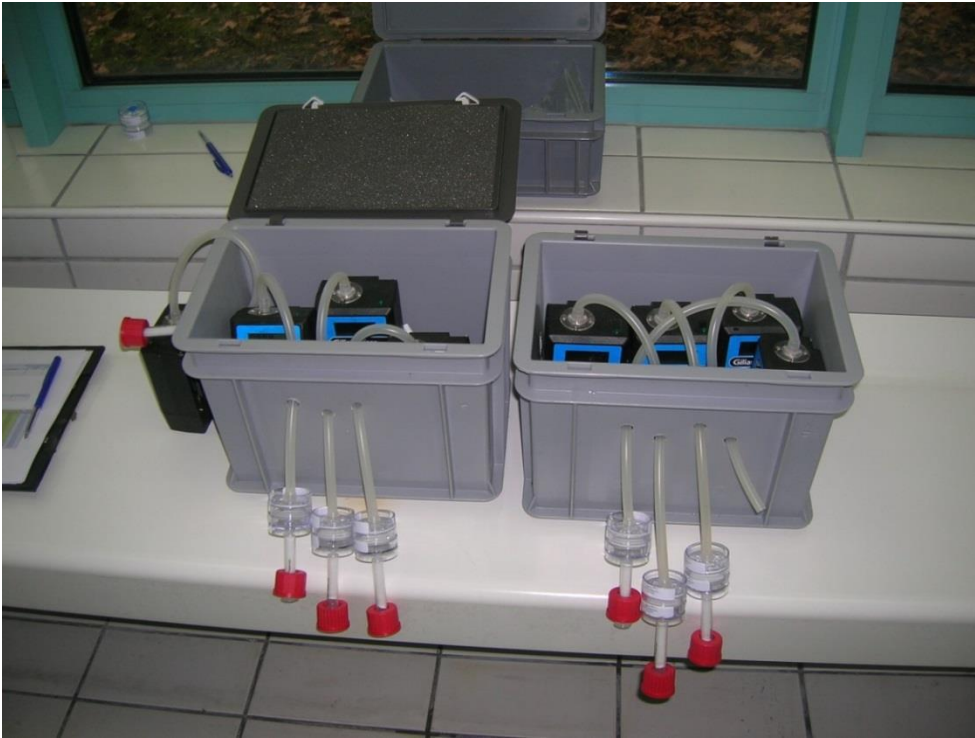
- VITO en labo 2 volgden het recept beschreven in Hery et al (1998): de kwartsvezelfilters werden geïmpregneerd met 500 µl van een oplossing met 80 g/l natriumcarbonaat, 8 g/l diarseentrioxide en 40 ml/l glycerol in ultrapuur water.
- Labo 3 volgde het recept beschreven in Fiche 007/V01.01: de kwartsvezelfilters werden geïmpregneerd met 500 µl van een oplossing met 50 g/l natriumcarbonaat en 8 g/l diarseentrioxide (zonder glycerol).

De meetopzet is weergegeven in Tabel 20. Ieder laboratorium voerde simultane monsternemingen van trichlooramine met zeven parallelle meetopstellingen uit (zie foto's Figuur 21 t.e.m. Figuur 22). Drie van de zeven stalen die door ieder laboratorium bemonsterd werden, werden telkens door het labo zelf geanalyseerd. De overige 2 x 2 stalen werden respectievelijk aan het tweede en derde labo voor analyse uitgewisseld. Ieder labo nam eveneens 3 veldblanco's (even geopend, geen monsterneming): 1 veldblanco werd door het eigen labo geanalyseerd, de overige 2 werden aan de andere 2 labo's voor analyse uitgewisseld. De analyseparameters voor ieder laboratorium zijn weergegeven in Tabel 21.

De resultaten van de vergelijkende metingen zijn opgenomen in Tabel 22 en Tabel 23. Het overall gemiddelde van alle stalen die bij de eerste meting door de verschillende labo's bemonsterd en geanalyseerd werden bedraagt (427 ± 43) µg trichlooramine/m³ met een spreiding van 10%. Het overall gemiddelde bij de tweede meting bedraagt (497 ± 34) µg trichlooramine/m³ met een spreiding van 7%. De concentraties in de veldblanco's berekend met een fictief aanzuigvolume van 120 liter zijn in Tabel 26 weergegeven.

Tabel 20: Meetopzet vergelijkende metingen van trichlooramine uitgevoerd door 3 verschillende laboratoria

2 bemonsteringen van 2 uur op 1 plaats aan de kant van het wedstrijdbad – zo dicht mogelijk bij elkaar	Analyse
7 stalen VITO (7 simultane monsternemingsopstellingen)	3 stalen VITO
	2 stalen LABO 2
	2 stalen LABO 3
7 stalen LABO 2 (7 simultane monsternemingsopstellingen)	3 stalen LABO 2
	2 stalen VITO
	2 stalen LABO 3
7 stalen LABO 3 (7 simultane monsternemingsopstellingen)	3 stalen LABO 3
	2 stalen VITO
	2 stalen LABO 2



Figuur 19: Meetopstelling VITO



Figuur 20: Meetopstelling LABO 2



Figuur 21: Meetopstelling LABO 3



Figuur 22: Overzicht meetopstellingen

Tabel 21: Analyseparameters van de verschillende laboratoria

Laboratorium	Ionchromatograaf	Kolommen	Detector	Suppressor	Injectievolume	Eluens	Ijkgebied (mg/l Chloride)
VITO	Metrohm type 850 professional	RP2-gard voorkolom Asupp19-guard voorkolom A supp 7 (250/4) scheidingskolom	Geleidbaarheids- detector	Metrohm MSM* suppressor met 250 mM H ₂ SO ₄ /oxaalzuur regeneratie- vloeistof	50 µl	3,2 mM Na ₂ CO ₃ /1,0 mM NaHCO ₃ Debiet: 0,8 ml/min	0,05 – 1
LABO 2	Metrohm Modulair IC- systeem met een 830 IC-interface	Metrosep A Supp 5 (250/4) scheidingskolom Metrosep A Supp 1 guard voorkolom Metrosep 2 guard metalen (om metalen tegen te houden)	819 IC- geleidbaarheids- detector	Metrohm MSM* suppressor	100 µl	2 mM NaHCO ₃ en 2 mM Na ₂ CO ₃ Debiet: 0,7 ml/min	0,05 – 5
LABO 3	Metrohm Compact IC 761	Metrosep A Supp 5 kolom Metrosep A Supp 4/5 Guard voorkolom	Geleidbaarheids- detector	Metrohm MSM* suppressor met automatische regeneratie	1 µl	3,2 mM Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O/1,0 mM NaHCO ₃	0,2 – 10 (lagere conc. gerapporteerd)

*MSM: Metrohm suppression module

Tabel 22: Resultaten meting1 wedstrijdabad: 9:20-11:22

Analyse	Monsterneming: VITO		Monsterneming: LABO 2		Monsterneming: LABO 3	
	Staal nummer	$\mu\text{g NCl}_3/\text{m}^3$	Staal nummer	$\mu\text{g NCl}_3/\text{m}^3$	Staal nummer	$\mu\text{g NCl}_3/\text{m}^3$
Eigen labo	Staal 1 (VITO)	435	LABO 2-01 (LABO 2)	421	AM1 (LABO 3)	433
	Staal 2 (VITO)	425	LABO 2-02 (LABO 2)	370	AM2 (LABO 3)	448
	Staal 3 (VITO)	407	LABO 2-03 (LABO 2)	435	AM3 (LABO 3)	469
	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	422 $\pm$ 14 3,4%	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	408 $\pm$ 34 8,3%	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	450 $\pm$ 18 4,0%
Ander labo zie ()	Staal 4 (LABO 3)	458	LABO 2-04 (LABO 3)	507	AM4 (VITO)	437
	Staal 5 (LABO 3)	450	LABO 2-05 (LABO 3)	498	AM5 (VITO)	416
	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	454 $\pm$ 5 1,1%	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	502 $\pm$ 7 1,3%	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	427 $\pm$ 14 3,4
Ander labo zie ()	Staal 6 (LABO 2)	357	LABO 2-06 (VITO)	477	AM6 (LABO 2)	354
	Staal 7 (LABO 2)	382	LABO 2-07 (VITO)	426	AM7 (LABO 2)	364
	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	370 $\pm$ 18 4,8	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	451 $\pm$ 36 8,1%	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	359 $\pm$ 7 2,0%
	Overall gem alle stalen VITO $\pm$ stdev RSD	416 $\pm$ 37 9%	Overall gem alle stalen LABO 2 $\pm$ stdev RSD	448 $\pm$ 49 11%	Overall gem alle stalen LABO 3 $\pm$ stdev RSD	417 $\pm$ 43 10%

Tabel 23: Resultaten meting2 wedstrijdabad: 11:40-13:43

Analyse	Monsterneming: VITO		Monsterneming: LABO 2		Monsterneming: LABO 3	
	Staal nummer	$\mu\text{g NCl}_3/\text{m}^3$	Staal nummer		Staal nummer	$\mu\text{g NCl}_3/\text{m}^3$
Eigen labo	Staal 8 (VITO)	463	LABO 2-08 (LABO 2)	497	PM1 (LABO 3)	499
	Staal 9 (VITO)	478	LABO 2-09 (LABO 2)	507	PM2 (LABO 3)	499
	Staal 10 (VITO)	466	LABO 2-10 (LABO 2)	489	PM4 (LABO 3)	575
	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	469 $\pm$ 8 1,7%	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	498 $\pm$ 9 1,8%	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD*	499 $\pm$ 0 0,1%
Ander labo zie ()	Staal 11 (LABO 3)	490	LABO 2-11 (LABO 3)	583	PM3 (VITO)	488
	Staal 12 (LABO 3)	490	LABO 2-12 (LABO 3)	560	PM5 (VITO)	475
	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	490 $\pm$ 0 0,1%	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	571 $\pm$ 16 2,9%	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	482 $\pm$ 9 1,8%
Ander labo zie ()	Staal 13 (LABO 2)	453	LABO 2-13 (VITO)	517	PM6 (LABO 2)	485
	Staal 14 (LABO 2)	451	LABO 2-14 (VITO)	554	PM7 (LABO 2)	493
	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	452 $\pm$ 1 0,3%	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	535 $\pm$ 26 4,9%	Gemiddelde $\pm$ stdev RSD	489 $\pm$ 6 1,1%
	Overall gem alle stalen VITO $\pm$ stdev RSD	470 $\pm$ 16 3%	Overall gem alle stalen LABO 2 $\pm$ stdev RSD	529 $\pm$ 36 7%	Overall gem alle stalen LABO 3 $\pm$ stdev RSD	490 $\pm$ 9 2%

*gemiddelde van eerste twee stalen

De waarden voor een aantal parameters van het zwembadwater die op 6/11/2014 door LABO 2 gemeten werden, zijn opgenomen in Tabel 24. Tabel 25 geeft een inschatting van de bezettingsgraad van het wedstrijdbad tijdens de metingen door de monsternemer.

Tabel 24: Parameters van het zwembadwater op 6/11/2014 (metingen LABO 2)

	vrije chloor*	gebonden chloor*	pH*	Temperatuur water	Temperatuur lucht	% verse lucht ventilator
	mg/l	mg/l		°C	°C	
Wedstrijdbad	1,97	0,73	7,2	28,5	29,2	30

*Toegelaten waarden: pH tussen 7,0 en 7,6, vrije chloor tussen 0,50 en 1,5 mg/l voor recreatie- en wedstrijdbad, gebonden chloor maximum 1 mg/l

Tabel 25: Bezettingsgraad van het zwembad tijdens de monsterneming

Tijdstip	Inschatting aantal zwemmers
9-10 h	30
10-11 h	50
11-12 h	25
12-13 h	15
13-14 h	15

Het overall gemiddelde van alle stalen die door de verschillende labo's bemonsterd en geanalyseerd werden bedraagt (427 ± 43) µg trichlooramine/m³ voor meting 1 en (497 ± 34) µg trichlooramine/m³ voor meting 2. De meetonzekerheid, berekend als 2 keer de relatieve standaarddeviatie, is gelijk aan 20% voor meting 1 en 14% voor meting 2. De niet gecorrigeerde blanco-bijdrage is niet in deze meetonzekerheid inbegrepen (voor VITO is de grootte-orde van deze bijdrage ongeveer 5% van de gemeten concentraties).

Tabel 26: Resultaten veldblanco's: omrekening met een fictief aanzuigvolume van 120 liter

Analyse	Monsterneming: VITO		Monsterneming: LABO 2		Monsterneming: LABO 3	
	Staal nummer	$\mu\text{g NCl}_3/\text{m}^3$	Staal nummer	$\mu\text{g NCl}_3/\text{m}^3$	Staal nummer	$\mu\text{g NCl}_3/\text{m}^3$
Eigen labo	Veldblanco VITO 1 (VITO)	<18 (9)*	Veldblanco 1 (LABO 2)	47	Veldblanco 1 (LABO 3)	38
	Gewone blanco 1 (VITO)	28				
	Gewone blanco2 (VITO)	<18 (5)*				
Ander labo zie ()	Veldblanco VITO 2 (LABO 3)	19	Veldblanco 2 (LABO 3)	28	Veldblanco 2 (VITO)	<18 (13)*
Ander labo zie ()	Veldblanco VITO 3 (LABO 2)	38	Veldblanco 3 (VITO)	<18 (15)*	Veldblanco 3 (LABO 2)	94
	Overall gem alle stalen VITO** ± stdev RSD	20 ± 13 68%	Overall gem alle stalen LABO 2 ± stdev RSD	30 ± 16 53%	Overall gem alle stalen LABO 3 ± stdev RSD	48 ± 42 86%
	Uitgedrukt als % van de grenswaarde (500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4,0	Uitgedrukt als % van de grenswaarde (500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6,0	Uitgedrukt als % van de grenswaarde (500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	9,7

* indicatieve analyseresultaten beneden rapporteergrens analyse RSD= relatieve standaarddeviatie (in %)

** voor waarden < rapporteergrens analyse werden de indicatieve waarden gebruikt

HOOFDSTUK 6. CONCLUSIES

Vanuit de literatuurstudie werd een meetmethode geselecteerd die in 1995 door Héry et al ontwikkeld werd en in 1998 verder geoptimaliseerd werd om de interferentie van mono- en dichlooramine te verhinderen. Deze meetmethode maakt gebruik van een filtercassette met twee kwartsvezelfilters die geïmpregneerd worden met een oplossing van natriumcarbonaat en diarseentrioxide, voorafgegaan door een tube die gevuld wordt met silicagel dat geïmpregneerd is met sulfaminezuur. Op deze voorafgaande tube worden andere chloorverbindingen zoals mono- en dichlooramine, hypochloriet, hypochlorigzuur, chloor, ... met een efficiëntie van meer dan 95% tegengehouden, terwijl de geïmpregneerde filters trichlooramine collecteren met een efficiëntie die dicht bij 100% ligt (fiche 007/V01.01 INRS Métropol).

Trichlooramine wordt tijdens de monsterneming op de filter naar waterstofchloride omgezet en na desorptie van de filter met water, wordt de chlorideconcentratie in de desorptievloeistof met ionchromatografie met conductometrische detectie gemeten.

Validatie van de analysemethode enerzijds en van de volledige meetmethode anderzijds werd uitgevoerd. Vlare II Artikel 4.4.4.2. § 3 vermeldt dat de bepalingsgrens, de gevoeligheid, de precisie en de betrouwbaarheid van een luchtmeetmethode aangepast moet zijn aan de emissiegrenswaarde die voor de te meten stof voorgeschreven is. Het meetbereik moet ten minste het gebied bestrijken dat gelegen is tussen 0,1 maal de emissiegrenswaarde en drie maal de emissiegrenswaarde. Onder hetzelfde artikel § 5 wordt eveneens gesteld dat bij de beoordeling van de eerbiediging van de emissiegrenswaarden de som van alle systematische en toevallige fouten van de monsterneming en de analyse samen niet meer dan 30% van het resultaat van de meting mogen bedragen. Indien deze bepalingen ook gelden voor het meten van trichlooramine in zwembadlucht met een grenswaarde van $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dan betekent dit dat de methode tussen 50 en $1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ toepasbaar moet zijn.

Voor de analyse werden volgende prestatiekenmerken onderzocht aan de hand van chloridestandaarden:

- De aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de analyse;
- Het werkgebied en lineariteit;
- Herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en juistheid;

Vanuit herhaaldelijke analyse van een chloridestandaard met een lage concentratie, werd een aantoonbaarheids- en bepalingsgrens voor de analyse van resp. 0,009 en 0,018 mg/l chloride berekend. De bepalingsgrens van de analyse van desorptie-oplossingen van de filters, rekening houdend met een minimale verdunningsfactor 2 omwille van storing in de buurt van de chloridepiek, bedraagt 0,1 mg/l. Deze bepalingsgrens werd voor de veldcampagnes gehanteerd. De ijklijn van de ionchromatografische analyse bestrijkt typisch een gebied van 0,05 tot 1 mg/l chloride. Er wordt een kwadratische fit toegepast. Bij hogere chlorideconcentraties worden de stalen tot binnen het ijkgebied verdund.

De herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en juistheid werden bepaald met 0,1 en 0,75 mg/l chloridestandaarden (bereid vanuit een onafhankelijke SPEX standaard). De herhaalbaarheid op de niveaus van 0,1 en 0,75 mg/l was lager dan resp. 6 en 3%. De reproduceerbaarheid bedroeg 5,5% en 1,8% op de resp. concentratieniveaus, de procentuele afwijking ten opzichte van de werkelijke concentratie -1,1% bij 0,1 mg/l en +0,6% bij 0,75 mg/l.

Voor trichlooramine zijn geen gasstandaarden beschikbaar. De juistheid van de monsternemings- en analysemethode samen kon dus niet getest worden. De meetmethode werd tijdens metingen bij verschillende types van zwembaden gevalideerd.

Volgende parameters werden bepaald voor monsterneming en analyse samen:

- Selectiviteit (interferentie van chloroform);
- Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens: deze werden bepaald vanuit meervoudige analyse van blanco's die de ganse procedure doorlopen hebben met uitzondering van de bemonstering.
- Werkgebied;
- Herhaalbaarheid: de herhaalbaarheid van de meetmethode werd op verschillende meetdagen bepaald door duplo monsternemingen en analyses van verschillende stalen onder herhaalbaarheidscondities. De resultaten van twee aaneengesloten bemonsteringen van drie uur in tweevoud uitgevoerd werden eveneens vergeleken met een parallelle meting gedurende zes uur eveneens in tweevoud uitgevoerd.
- Inter-reproduceerbaarheid en meetonzekerheid vanuit vergelijkende metingen met de methode aan een wedstrijdbad uitgevoerd door 3 laboratoria;

Chloroform is een component die in zwembadwater en in de lucht daarboven in hoge concentraties voorkomt. Daarom werd eerst onderzocht of deze component op de meetmethode voor trichlooramine interfereert. Een chloroformconcentratie van ongeveer $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bij een relatieve vochtigheid van 65% werd in het laboratorium gegenereerd. Uit deze testen bleek dat chloroform niet op de meetmethode interfereert.

Voor stalen die niet voor de gemiddelde blanco-bijdrage gecorrigeerd worden, bedraagt de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens resp. 24 en $34 \mu\text{g NCl}_3/\text{m}^3$. De chlorideconcentraties in de desorptievloeistof van de filters van de veldblanco's bij de verschillende meetcampagnes liggen meestal onder of in de buurt van de bepalingsgrens van de analysemethode. Tussen verschillende meetreeksen en tijdens het vergelijkend onderzoek met 3 laboratoria wordt een zekere variatie op de veldblanco's vastgesteld. Een correctie voor de veldblanco is daarom niet aangewezen. De bepalingsgrens van de meetmethode vanuit veldblanco's -zonder blanco-correctie- ligt in de buurt van 0,1 keer de grenswaarde ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Vanuit de uitgevoerde validatie wordt vooropgesteld dat de concentratie trichlooramine in de veldblanco, omgerekend met eenzelfde fictief aangezogen volume als de stalen, kleiner dan of gelijk aan $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ moet zijn.

De herhaalbaarheids-variatiecoëfficiënt van de meetmethode, berekend vanuit de duplo-monsternemingen en analyses van de stalen van de verschillende meetreeksen, bedraagt 6%.

De inter-reproduceerbaarheid en meetonzekerheid van de meetmethode werd bepaald uit vergelijkende metingen van trichlooramine door drie laboratoria rond een wedstrijdbad. Elk laboratorium voerde simultane monsternemingen met zeven parallelle meetopstellingen uit. Drie stalen werden door het laboratorium zelf geanalyseerd, de vier andere stalen werden twee aan twee met de twee andere laboratoria voor analyse uitgewisseld. In totaal werden twee monsternemingen van 2 uur door de drie laboratoria uitgevoerd. Het overall gemiddelde van alle stalen die door de verschillende labo's bemonsterd en geanalyseerd werden bedroeg $(427 \pm 43) \mu\text{g trichlooramine}/\text{m}^3$ voor meting 1 en $(497 \pm 34) \mu\text{g trichlooramine}/\text{m}^3$ voor meting 2. De meetonzekerheid, berekend als 2 keer de relatieve standaarddeviatie, is gelijk aan 20% voor meting 1 en 14% voor meting 2. Eventuele systematische fouten en het niet corrigeren voor de blanco zijn niet in deze meetonzekerheid inbegrepen (voor VITO is de grootte-orde van deze bijdrage ongeveer 5% van de gemeten concentraties).

De invloed van de monsternemingsplaats aan het zwembad en de meethoogte werd in beperkte mate binnen deze studie onderzocht. Op verschillende meetplaatsen rond een wedstrijd- en recreatiebad werden metingen uitgevoerd om de ruimtelijke variatie in de zwembadlucht na te gaan. Anderzijds werden metingen op twee verschillende hoogten aan de badrand uitgevoerd om de invloed van de hoogte na te gaan:

- Op 150 cm (ademhoogte badmeester);
- Op 40 cm boven het water ($\approx$ ademhoogte zwemmer);

Aan de zwembadrand boven het water worden steeds hogere concentraties trichlooramine gemeten dan op zitbanken verderweg van het zwembad. De concentraties die op een hoogte van 40 cm boven het wateroppervlak gemeten worden, liggen eveneens hoger dan op 150 cm boven het water.

Tijdens de eerste meetcampagne (18/09/2014) werden lage trichlooramineconcentraties tussen 39 en 88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ter hoogte van de zitbanken aan het wedstrijdbad gemeten. Bij een tweede meetcampagne (15/10/2014) met metingen ter hoogte van de zitbanken en boven het wateroppervlak aan de zwembadrand lagen de concentraties aan het recreatiebad tussen 166 en 314 μg trichlooramine/ m^3 en die aan het wedstrijdbad tussen 153 en 480 μg trichlooramine/ m^3 . De hoogste concentraties werden opgetekend tijdens de vergelijkende metingen door de drie verschillende laboratoria ter hoogte van de zitbanken aan het wedstrijdbad en lagen in de buurt van de grenswaarde van 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ trichlooramine.

Voor concentraties tot de grenswaarde werd vanuit veldvalidatie aangetoond dat geen doorbraak optreedt. Indien de vereiste voor het meetbereik van de meetmethode conform Vlare II ook voor trichlooramine van toepassing is, dan dient de methode tot 1500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ toepasbaar te zijn. De back-up filter in de filtercassette moet daarom steeds afzonderlijk geanalyseerd worden om eventuele doorbraak bij hogere concentraties te controleren.

LITERATUURLIJST

CMA/6/A-Prestatiekenmerken

versie december 2013

CMA/6/B-Meetonzekerheid

versie juli 2008

Compendium voor monsterneming en analyse in uitvoering van het Materialendecreet en het Bodemdecreet

<http://emis.vito.be/referentielabo-ovam>

Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung

Forschungsprojekt Trichloramin in Bädern

Ausgabe April 2009

Hery M., Hecht G., Gerber J.M., Gendre J.C., Hubert G. and Rebuffaud J.

Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools

Ann. Occup.Hyg., Vol.39, No. 4 pp. 427-439, 1995

Hery M., Gerber J.M., Hecht G., Subra I., Possoz C., Aubert S., Dieudonne M. and Andre J.C.

Exposure to chloramines in a green salad processing plant

Ann. Occup.Hyg. Vol.42, No. 7 pp. 437-451, 1998

INRS Métropol Fiche 007/V01.01 (17/10/2007)

Trichlorure d'azote et autres composés chlorés

[http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.Nsf/7FC49F9E7EC28310C1256D5C0041C94D/\\$File/007.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.Nsf/7FC49F9E7EC28310C1256D5C0041C94D/$File/007.pdf)

NBN EN ISO 7393-2. Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine - Part 2: Colorimetric method using N, N-diethyl-1, 4-phenylenediamine, for routine control purposes (ISO 7393-2:1985)

Predieri G, Giacobazzi P. 2012. Determination of nitrogen trichloride (NCl₃) levels in the air of indoor chlorinated swimming pools: an impinger method proposal. Int J Environ An Ch 92: 645-654.

Shang C, Blatchley ER, III. 1999. Differentiation and Quantification of Free Chlorine and Inorganic Chloramines in Aqueous Solution by MIMS. Environ Sci Technol 33: 2218-2223.

Vankerkom J., Cornelis C., Geyskens F., Goelen E., Dijkmans R., Schoeters G.

Onderzoek naar de luchtkwaliteit in de Vlaamse zwembaden

Rapport 2004/TOX/R/009, februari 2004

BIJLAGE A

Tabel 27: Resultaten metingen 18/09/2014

Meetpunt	Periode monsterneming	Aangezogen volume (l)	mg/l Cl in desorptievloeistof filters		mg Cl absoluut op de filter		% chloride op de B-filter
			Filter A*	Filter B*	Filter A*	Filter B*	
Meetplaats 1 (6 h)	8:35-14:39	356,90	1,1	0,14	0,0110	0,0014	11
Meetplaats 1 (6 h)	8:35-14:39	355,59	1,1	0,18	0,0110	0,0018	14
Meetplaats 1 (3h)	8:35-11:35	178,24	0,63	0,12	0,0063	0,00012	15
Meetplaats 1 (3h)	8:35-11:35	180,54	0,63	<0,1 (0,07)**	0,0063	<0,001 (0,0007)**	10
Meetplaats 1 (3h)	11:40-14:40	182,70	0,69	0,11	0,0069	0,0011	14
Meetplaats 1 (3h)	11:40-14:40	198,81	0,73	0,14	0,0073	0,0014	16
Meetplaats 2 (6 h)	8:31-14:31	362,70	1,9	0,18	0,0190	0,0018	8,5
Meetplaats 2 (6 h)	8:31-14:31	367,08	1,9	0,18	0,0190	0,0018	8,8
Meetplaats 2 (3h)	8:31-11:31	183,06	1,1	0,13	0,0110	0,0013	11
Meetplaats 2 (3h)	8:31-11:31	184,41	1,0	0,12	0,0100	0,0012	11
Meetplaats 2 (3h)	11:40-14:40	180,81	1,2	0,21	0,0120	0,0021	15
Meetplaats 2 (3h)	11:40-14:40	179,10	0,96	0,12	0,0096	0,0012	11
Veldblanco	-	-	<0,1 (0,097)**	<0,1 (0,09)**	<0,001	<0,001	

*Iedere filterhouder bevat 2 filters A en B die afzonderlijk werden geanalyseerd. Het % chloride dat nog op de B-filter aanwezig is, is een maat voor eventuele doorbraak

** indicatieve meetwaarde (beneden BG van 0,1 mg/l)

BIJLAGE B

Tabel 28: Resultaten metingen rond het recreatiebad 15/10/2014

Meetpunt	Periode monsterneming	Aangezogen volume (l)	mg/l Cl in desorptievloeistof filters		mg Cl absoluut op de filter		% chloride op de B-filter
			Filter A*	Filter B*	Filter A*	Filter B*	
Recreatiebad							
Meetplaats 1	13:58-16:05	133,10	2,1	0,18	0,021	0,002	8
		130,56	2,1	0,20	0,021	0,002	9
Meetplaats 2 (zitbank)	13:58-16:05	125,98	1,9	0,15	0,019	0,002	7
		126,76	1,7	0,15	0,017	0,002	8
Meetplaats 3 (zitbank)	13:58-16:05	130,68	2,3	0,18	0,023	0,002	7
		123,55	2,1	0,20	0,021	0,002	9
Meetplaats 3 (zitbank- <i>zonder silicagelkolom</i>)	13:58-16:05	126,75	2,2	0,30	0,022	0,003	12
		129,79	2,4	0,20	0,024	0,002	8
Meetplaats 3, vlak aan zwembadrand 40 cm boven water	13:58-16:05	128,78	3,2	0,4	0,032	0,004	11
		127,61	3,1	0,3	0,031	0,003	9
Meetplaats 3, vlak aan zwembadrand 150 cm boven water	13:58-16:05	126,07	2,5	0,3***	0,025	0,003***	11
		134,49	2,8	0,3***	0,028	0,003***	10
Veldblanco's	-	-	0,21 <0,1 (0,07)**	<0,1 (0,08) <0,1 (0,07)	0,002 <0,001	<0,001 <0,001	

*Iedere filterhouder bevat 2 filters A en B die afzonderlijk werden geanalyseerd.

** indicatieve meetwaarde (beneden BG van 0,1 mg/l)

*** storing op chloride-piek (zelfs na verdunnen)

Tabel 28: Resultaten metingen rond het wedstrijdbad 15/10/2014 (vervolg)

Meetpunt	Periode monsterneming	Aangezogen volume (l)	mg/l Cl in desorptievloeistof filters		mg Cl absoluut op de filter		% chloride op de B-filter
			Filter A*	Filter B*	Filter A*	Filter B*	
Wedstrijdbad							
Meetplaats 1 (startblokken)	16:30-18:30	122,64	1,8	0,6	0,018	0,006	25
		121,02	1,8	0,5	0,018	0,005	22
Meetplaats 2	16:30-18:30	118,00	1,6	<0,2***	0,016	<0,002***	<11***
		118,89	1,7	<0,2***	0,017	<0,002***	<11***
Meetplaats 3 (zitbank)	16:30-18:30	120,78	2,2	0,5***	0,022	0,005***	19***
		115,31	2,4	0,4	0,024	0,004	14
Meetplaats 3, vlak aan zwembadrand 40 cm boven water	16:30-18:30	122,58	3,9	1,3	0,039	0,013	25
		119,38	4,5	0,4***	0,045	0,004***	8***
Meetplaats 3, vlak aan zwembadrand 150 cm boven water	16:30-18:30	117,76	2,9	0,3***	0,029	0,003***	9***
		125,40	3,1	0,3***	0,031	0,003***	9***
Veldblanco's	-	-	0,21 <0,1 (0,07)**	<0,1 (0,08) <0,1 (0,07)	0,002 <0,001	<0,001 <0,001	

*Iedere filterhouder bevat 2 filters A en B die afzonderlijk werden geanalyseerd.

** indicatieve meetwaarde (beneden BG van 0,1 mg/l)

*** storing op chloride-piek (zelfs na verdunnen)

BIJLAGE C

Tabel 29: Resultaten meting1 wedstrijdbad: 9:20-11:22

Analyse	Monsterneming: VITO				Monsterneming: LABO 2				Monsterneming: LABO 3			
	Staal nr	mg Cl/l na desorptie 1 ^{ste} filter	mg Cl/l na desorptie 2 ^{de} filter	V (l)	Staal nr	mg Cl/l na desorptie 1 ^{ste} filter	mg Cl/l na desorptie 2 ^{de} filter	V (l)	Staal nr	mg Cl/l na desorptie 1 ^{ste} filter	mg Cl/l na desorptie 2 ^{de} filter	V (l)
Eigen labo	Staal 1 (VITO)	4,3	0,3	119,73	Labo2-01	4,1	0,3	119,99	AM1 (Labo 3)	3,4	1,3	121,79
	Staal 2 (VITO)	4,3	0,3	122,37	Labo2-02	3,6	0,33	119,19	AM2 (Labo 3)	3,7	1,2	122,75
	Staal 3 (VITO)	4,0	0,3	119,58	Labo2-03	4,2	0,39	120,54	AM3 (Labo 3)	3,9	1,2	122,26
Ander labo zie ()	Staal 4 (Labo3)	4,3	0,4	116,41	Labo2-04 (Labo3)	4,1	1,3	120,41	AM4 (VITO)	3,5	1,3	123,03
	Staal 5 (Labo3)	4,2	0,4	115,66	Labo2-05 (Labo3)	3,9	1,0	111,05	AM5 (VITO)	3,9	0,7	125,00
Ander labo zie ()	Staal 6 (Labo2)	3,7	0,08	118,10	Labo2-06 (VITO)	4,5	0,6	120,96	AM6 (Labo 2)	2,9	0,9	122,07
	Staal 7 (Labo2)	4,0	0,2	123,10	Labo2-07 (VITO)	4,1	0,55	123,65	AM7 (Labo 2)	3,0	0,9	118,95

Tabel 29: Resultaten meting1 wedstrijdabad: 9:20-11:22

Analyse	Monsterneming: VITO					Monsterneming: LABO 2					Monsterneming: LABO 3				
	Staal nr	mg Cl absoluut 1 ^{ste} filter	mg Cl absoluut 2 ^{de} filter	mg Cl totaal	V (l)	Staal nr	mg Cl absoluut 1 ^{ste} filter	mg Cl absoluut 2 ^{de} filter	mg Cl totaal	V (l)	Staal nr	mg Cl absoluut 1 ^{ste} filter	mg Cl absoluut 2 ^{de} filter	mg Cl totaal	V (l)
Eigen labo	Staal 1 (VITO)	0,043	0,003 (7%)	0,046	119,73	Labo2-01 (Labo2)	0,041	0,003 (7%)	0,045	119,99	AM1 (Labo 3)	0,034	0,013 (28%)	0,047	121,79
	Staal 2 (VITO)	0,043	0,003 (7%)	0,046	122,37	Labo2-02 (Labo2)	0,036	0,003 (8%)	0,039	119,19	AM2 (Labo 3)	0,037	0,012 (24%)	0,049	122,75
	Staal 3 (VITO)	0,040	0,003 (7%)	0,043	119,58	Labo2-03 (Labo2)	0,042	0,004 (8%)	0,046	120,54	AM3 (Labo 3)	0,039	0,012 (23%)	0,051	122,26
Ander labo zie ()	Staal 4 (Labo3)	0,043	0,004 (8%)	0,047	116,41	Labo 2-04 (Labo3)	0,041	0,013 (25%)	0,054	120,41	AM4 (VITO)	0,035	0,013 (26%)	0,048	123,03
	Staal 5 (Labo3)	0,042	0,004 (8%)	0,046	115,66	Labo 2-05 (Labo3)	0,039	0,010 (21%)	0,049	111,05	AM5 (VITO)	0,039	0,007 (15%)	0,046	125,00
Ander labo zie ()	Staal 6 (Labo2)	0,037	0,001 (2%)	0,037	118,10	Labo2-06 (VITO)	0,045	0,006 (12%)	0,051	120,96	AM6 (Labo 2)	0,029	0,009 (24%)	0,038	122,07
	Staal 7 (Labo2)	0,040	0,002 (4%)	0,042	123,10	Labo2-07 (VITO)	0,041	0,006 (12%)	0,047	123,65	AM7 (Labo 2)	0,030	0,009 (23%)	0,038	118,95

Tabel 30: Resultaten meting2 wedstrijdbad: 11:40-13:43

Analyse	Monsterneming: VITO				Monsterneming: LABO 2				Monsterneming: LABO 3			
	Staal nr	mg Cl/l na desorptie 1 ^{ste} filter	mg Cl/l na desorptie 2 ^{de} filter	V (l)	Staal nr	mg Cl/l na desorptie 1 ^{ste} filter	mg Cl/l na desorptie 2 ^{de} filter	V (l)	Staal nr	mg Cl/l na desorptie 1 ^{ste} filter	mg Cl/l na desorptie 2 ^{de} filter	V (l)
Eigen labo	Staal 8 (VITO)	4,6	0,4	122,07	Labo2-08 (Labo2)	4,9	0,3	118,38	PM1 (Labo 3)	4,3	1,0	121,79
	Staal 9 (VITO)	4,7	0,3	118,25	Labo2-09 (Labo2)	4,9	0,4	117,49	PM2 (Labo 3)	4,7	0,6	122,75
	Staal 10 (VITO)	4,5	<0,42*	119,39	Labo2-10 (Labo2)	4,9	0,2	117,97	PM4 (Labo 3)	4,8**	1,3**	122,26
Ander labo zie ()	Staal11 (Labo3)	4,7	0,3	115,18	Labo2-11 (Labo3)	5,5	0,7	119,61	PM3 (VITO)	4,0	1,2	120,66
	Staal12 (Labo3)	4,8	0,3	119,24	Labo2-12 (Labo3)	5,1	0,8	120,40	PM5 (VITO)	4,1	1,0	121,39
Ander labo zie ()	Staal13 (Labo2)	4,6	0,3	121,76	Labo2-13 (VITO)	4,2	1,2	118,25	PM6 (Labo 2)	4,0	1,2	120,38
	Staal14 (Labo2)	4,3	0,3	113,93	LABO 2-14 (VITO)	5,4	0,5	120,88	PM7 (Labo 2)	4,3	1,0	122,36

*mogelijke overschatting door storing piek bij chromatografie

** pomp gevallen, silicagelkolom afgebroken

Tabel 30: Resultaten meting2 wedstrijdbad: 11:40-13:43 (vervolg)

Analyse	Monsterneming: VITO					Monsterneming: LABO 2					Monsterneming: LABO 3				
	Staal nr	mg Cl absoluut 1 ^{ste} filter	mg Cl absoluut 2 ^{de} filter	mg Cl totaal	V (l)	Staal nr	mg Cl absoluut 1 ^{ste} filter	mg Cl absoluut 2 ^{de} filter	mg Cl totaal	V (l)	Staal nr	mg Cl absoluut 1 ^{ste} filter	mg Cl absoluut 2 ^{de} filter	mg Cl totaal	V (l)
Eigen labo	Staal 8 (VITO)	0,046	0,004 (8%)	0,050	122,07	Labo 2-08 (Labo2)	0,049	0,003 (6%)	0,052	118,38	PM1 (Labo3)	0,043	0,010 (19%)	0,054	121,79
	Staal 9 (VITO)	0,047	0,003 (6%)	0,050	118,25	Labo 2-09 (Labo2)	0,049	0,004 (7%)	0,053	117,49	PM2 (Labo3)	0,047	0,006 (12%)	0,053	122,75
	Staal 10 (VITO)	0,045	0,004* (9%)	0,049	119,39	Labo 2-10 (Labo2)	0,049	0,002 (5%)	0,051	117,97	PM4 (Labo3)	0,048**	0,013** (21%)	0,061**	122,26
Ander labo zie ()	Staal 11 (labo3)	0,047	0,003 (7%)	0,050	115,18	Labo 2-11 (Labo3)	0,055	0,007 (12%)	0,062	119,61	PM3 (VITO)	0,040	0,012 (23%)	0,052	120,66
	Staal 12 (Labo3)	0,048	0,003 (7%)	0,052	119,24	Labo 2-12 (Labo3)	0,051	0,008 (14%)	0,060	120,40	PM5 (VITO)	0,041	0,010 (20%)	0,051	121,39
Ander labo zie ()	Staal 13 (Labo2)	0,046	0,003 (5%)	0,049	121,76	Labo 2-13 (VITO)	0,042	0,012 (22%)	0,054	118,25	PM6 (Labo2)	0,040	0,012 (22%)	0,052	120,38
	Staal 14 (Labo2)	0,043	0,003 (6%)	0,045	113,93	Labo 2-14 (VITO)	0,054	0,005 (9%)	0,059	120,88	PM7 (Labo2)	0,043	0,010 (19%)	0,053	122,36

*mogelijke overschatting door storing piek bij chromatografie

** pomp gevallen, silicagelkolom afgebroken

Tabel 31: Resultaten veldblanco's (analytische chlorideconcentraties in de desorptie-oplossing)

Analyse	Monsterneming: VITO				Monsterneming: LABO 2				Monsterneming: LABO 3			
	Staal Omschrijving	mg Cl/l na desorptie 1 ^{ste} filter	mg Cl/l na desorptie 2 ^{de} filter	V (l)	Staal nummer	mg Cl/l na desorptie 1 ^{ste} filter	mg Cl/l na desorptie 2 ^{de} filter	V (l)	Staal nummer	mg Cl/l na desorptie 1 ^{ste} filter	mg Cl/l na desorptie 2 ^{de} filter	V (l)
Eigen labo	Veldblanco VITO 1 (VITO)	0,1	<0,1 (0,0)*	-	Veldblanco 1 (labo 2)	0,5	0,01	-	Veldblanco 1 (Labo 3)	0,17	0,18	-
	Gewone blanco1 (VITO)	0,1	0,2	-								-
	Gewone blanco 2 (VITO)	< 0,1 (0,05)*	<0,1 (0,0)*	-								
Ander labo zie ()	Veldblanco VITO 2 (Labo 3)	0,08	0,15	-	Veldblanco 2 (Labo 3)	0,14	0,20	-	Veldblanco 2 (VITO)	<0,1 (0,04)*	0,10	-
Ander labo zie ()	Veldblanco VITO 3 (Labo 2)	0,3	0,1	-	Veldblanco 3 (VITO)	0,1	<0,1 (0,06)*	-	Veldblanco3 (Labo 2)	0,7	0,3	-

* indicatieve analyseresultaten, bepalingsgrens voor de analyse van desorptievloeistoffen van de filters is 0,1 mg Cl/l (bepalingsgrens analyse 0,05 mg/ l + rekening houdend met een verdunningsfactor van 2)

Tabel 32: Resultaten veldblanco's (absolute hoeveelheden chloride op filter)

Analyse	Monsterneming: VITO					Monsterneming: LABO 2					Monsterneming: LABO 3				
	Staal nummer	mg Cl absoluut 1 ^{ste} filter	mg Cl absoluut 2 ^{de} filter	mg Cl totaal	V (l)	Staal nummer	mg Cl absoluut 1 ^{ste} filter	mg Cl absoluut 2 ^{de} filter	mg Cl totaal	V (l)	Staal nummer	mg Cl absoluut 1 ^{ste} filter	mg Cl absoluut 2 ^{de} filter	mg Cl totaal	V (l)
Eigen labo	Veld-blanco VITO 1 (VITO)	0,001	<0,001	<0,002	-	Veld-blanco 1 (Labo 2)	0,005	0,000	0,005	-	Veld-blanco 1 (Labo 3)	0,002	0,002	0,004	-
	Gewone blanco1 (VITO)	0,001	0,002	0,003	-										
	Gewone blanco 2 (VITO)	<0,001	<0,001	<0,002	-										
Ander labo zie ()	Veld-blanco VITO 2 (Labo 3)	0,001	0,001	0,002	-	Veld-blanco 2 (Labo 3)	0,001	0,002	0,003	-	Veld-blanco 2 (VITO)	<0,001	0,001	<0,002	-
Ander labo zie ()	Veld-blanco VITO 3 (Labo 2)	0,003	0,001	0,004	-	Veld-blanco 3 (VITO)	0,001	<0,001	<0,002	-	Veld-blanco 3 (Labo 2)	0,007	0,003	0,010	-