

Eindrapport

## Proefronde CZV voor kleinschalige gesloten buis methode bij hoge chloride gehaltenes – deel 2

C. Vanhoof en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van Departement Omgeving  
2019/SCT/R/2113

December 2019



---

**VITO NV**

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

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



## SAMENVATTING

De bepaling van het Chemisch Zuurstof Verbruik (CZV) is een belangrijke parameter voor de inschatting van de organische belasting van water in de Vlaamse milieuwetgeving. Het CZV is gebaseerd op het feit dat bijna alle organische stoffen volledig geoxideerd worden tot CO<sub>2</sub> met behulp van een sterke oxidator (kaliumdichromaat) onder zure omstandigheden. De inperking van het gebruik van kaliumdichromaat vanaf september 2017, zoals opgenomen in bijlage XIV van de REACH-verordening, heeft een vernieuwde belangstelling gecreëerd naar alternatieve methodes voor de bepaling van CZV.

Een belangrijk aspect bij de implementatie van andere methodes is het beperken van het gebruik van kaliumdichromaat tot een minimum. Bijgevolg is het wenselijk om voor alle CZV bepalingen over de stappen van de de CZV 'macro-methode' met een analyseportie van 10 ml (ISO 6060:1989 *Water quality - Determination of the chemical oxygen demand*) naar de eveneens genormeerde CZV methode met een analyseportie van 2 ml en destructie in een kleinschalige gesloten buis (=kuvettentest) (ISO 15705:2002 *Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed-tube method*). De toepasbaarheid is echter beperkt tot een chloride gehalte van 1000 mg Cl/l. Niettegenstaande is het de intentie om voor alle CZV bepalingen (inclusief voor monsters met hoog Cl gehalte) enkel de kleinschalige gesloten buis methode (kuvettentest) te weerhouden omwille van de eenvoud en automatisatie enerzijds en de retourname van de reagentia door de kuvettentest leverancier anderzijds.

Door de introductie in 2019 van commercieel beschikbare CZV kuvettentesten voor het lage CZV meetgebied met hoog Cl gehaltes, is het mogelijk om voor het lage CZV meetgebied (7 – 70 mg O<sub>2</sub>/l) volledig over te stappen naar de kuvettentest<sup>3</sup>. Een volgende stap in dit proces is om ook de CZV kuvettentesten voor het hoge CZV meetgebied (70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l) met hoog Cl gehaltes te implementeren en bijgevolg commercieel beschikbaar te hebben. Deze laatste methode werd in deze studie geëvalueerd.

In het kader van deze studie werd een proefronde georganiseerd om de inzetbaarheid/haalbaarheid van 'nieuwe' kuvettentests voor de bepaling van hoge CZV-gehaltes (70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l) te evalueren voor waterige monsters met een chloride gehalte > 1000 mg Cl/l. Een aantal controlemonsters, oppervlakte- en afvalwaters met hoog Cl gehalte werden aan de deelnemende laboratoria aangeboden voor evaluatie. Destructie- en analyse apparatuur, tezamen met de nodige kuvetten, werden door een leverancier ter beschikking gesteld. De leverancier heeft eveneens de nodige informatie en opleiding gegeven aan de laboratoria om van start te kunnen gaan met de 'nieuwe' kuvetten.

De resultaten van de proefronde (zie besluit §3.3.6) werden toegelicht en besproken op de werkgroep wateranalyse anorganische / Departement Omgeving (dd. 17/10/2019).

Voor de matrix *oppervlaktewater* was in WAC/III/D/020 MB 2019 (versie oktober 2018) reeds de kuvettentest voorzien voor alle CZV bepalingen, met de macro-methode als alternatief. Voor WAC/III/D/020 MB 2020 (versie oktober 2019) zal de macro-methode niet meer mogen toegepast worden en dienen alle CZV bepalingen in oppervlaktewater met de kuvettentest worden uitgevoerd. De methodiek werd in de WAC methode nog verder verfijnd zoals beschreven in paragraaf 4.4.

Voor de matrix *afvalwater* werd in de werkgroep afgesproken om de kuvettentest voor alle CZV bepalingen (inclusief voor monsters met hoog Cl gehalte) op te nemen in WAC/III/D/020 MB 2020 (versie oktober 2019). Gezien de kuvettentest voor hoog CZV en hoog Cl gehalte momenteel nog niet

commercieel beschikbaar is, zal de macro-methode voorlopig als alternatief behouden blijven. Voor de bepaling van het CZV gehalte in afvalwater is volgende methodiek van toepassing:

Bij een chloride gehalte kleiner dan 1000 mg/l<sup>1</sup>:

- Bij een **CZV range van 70 tot 700 mg O<sub>2</sub>/l (= routine)** wordt het monster standaard gemeten in het hoog meetgebied (70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l)
- Bij een CZV waarde > 700 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster verdund tot een CZV gehalte < 700 mg O<sub>2</sub>/l en gemeten in het hoog meetgebied (70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l)
- Bij een CZV waarde < 70 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster gemeten in het laag meetgebied (7 – 70 mg O<sub>2</sub>/l)

Bij een chloride gehalte groter dan 1000 mg/l<sup>1</sup>:

- Bij een **CZV range van 70 tot 700 mg O<sub>2</sub>/l (=routine)** wordt het monster standaard gemeten in het hoog meetgebied met kuvetten hoog Cl gehalte (70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l) of worden deze verdund tot een chloride concentratie juist beneden de grens van 1000 mg Cl/l voorafgaandelijk aan de analyse.
- Bij een CZV waarde van > 700 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster verdund tot een CZV gehalte < 700 mg O<sub>2</sub>/l en gemeten in het hoog meetgebied met de geschikte kuvetten. Indien nodig, verdunnen tot een chloride concentratie juist beneden de grens van 1000 mg Cl/l voorafgaandelijk aan de analyse.
- Bij een CZV waarde < 70 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster gemeten in het laag meetgebied met kuvetten hoog Cl gehalte (7 – 70 mg O<sub>2</sub>/l)

Het verdunnen in functie van het Cl gehalte en de toepassing van de macro-methode zal bij de MB 2021 goedkeuring (en bij beschikbaarheid van commerciële kuvettentesten) niet meer worden opgenomen.

---

**INHOUD**

<b>Samenvatting</b>	<b>I</b>
<b>Inhoud</b>	<b>III</b>
<b>Lijst van tabellen</b>	<b>IV</b>
<b>Lijst van figuren</b>	<b>V</b>
<b>HOOFDSTUK 1. Inleiding</b>	<b>1</b>
<b>HOOFDSTUK 2. Vooronderzoek CVZ hoog meetgebied met hoog chloride gehalte</b>	<b>3</b>
2.1. Inleiding	3
2.2. Bespreking en besluit	6
<b>HOOFDSTUK 3. Proefronde CZV hoog meetgebied en met hoog chloride gehalte</b>	<b>7</b>
3.1. Beschrijving methoden	7
3.2. Organisatie proefronde	9
3.3. Resultaten proefronde	10
3.3.1. Resultaten controlemonsters	10
3.3.2. Resultaten oppervlaktewaters	13
3.3.3. Resultaten afvalwaters	15
3.3.4. Samenvattende resultaten van alle monsters	17
3.3.5. Verwerking duplo analyses	20
3.3.6. Besluit proefronde	20
<b>HOOFDSTUK 4. Hoe omgaan met bepaling van CZV in functie van het chloride gehalte?</b>	<b>21</b>
4.1. Belang van de inzetbaarheid van kuvettentesten	21
4.2. CZV waarden voor oppervlakte- en afvalwater	21
4.3. Bespreking resultaten werkgroepvergadering Water partim Anorganische Analysen	23
4.4. Wijziging WAC/III/D/020 methode voor MB 2020 goedkeuring	23
4.5. Kwaliteitscontroles kuvettentest in WAC/III/D/020	24
<b>HOOFDSTUK 5. Besluit</b>	<b>26</b>
<b>Literatuurlijst</b>	<b>27</b>

## LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Samenstelling van de monsters voor de proefronde CZV met hoog CI _____	9
Tabel 2 CZV resultaten voor de 3 kwaliteitscontrolemonsters _____	10
Tabel 3 CZV resultaten voor de 2 oppervlaktewaters _____	13
Tabel 4 CZV resultaten voor de 2 afvalwaters _____	15
Tabel 5 CVZ resultaten bekomen met kuvettentest LCK 1914 _____	17
Tabel 6 Meetspreiding ( $CV_R$ ) van de duplo analyseresultaten voor de 7 ringtestmonsters _____	20
Tabel 7: Percentielwaarden CZV voor oppervlakte- en afvalwater (VMM, data 2016) _____	22
Tabel 8: Oppervlaktewater: Aantal monster (%) in functie van CZV meetgebied en CI gehalte ____	22
Tabel 9: Afvalwater: Aantal monsters (%) in functie van CZV meetgebied en CI gehalte _____	22

---

**LIJST VAN FIGUREN**

Figuur 1 Prototype kuvettentest hoog CZV meetgebied voor hoog Cl gehalte	3
Figuur 2 Enkelvoudige bepaling van CZV van verschillende standaardoplossingen zonder toevoeging van Cl gemeten met de standaard kuvettentest	4
Figuur 3 Duplo bepaling van CZV van verschillende standaardoplossingen met 2500 mg Cl/l gemeten met kuvettentest LCK 1914	4
Figuur 4 Duplo bepaling van CZV van verschillende standaardoplossingen met 7500 mg Cl/l gemeten met kuvettentest LCK 1914	5
Figuur 5 Duplo bepaling van CZV van verschillende standaardoplossingen met 15000 mg Cl/l gemeten met kuvettentest LCK 1914	5
Figuur 6 Procedure voor de bepaling van CZV hoog meetgebied met hoog Cl gehalte	8
Figuur 7 % Terugvinding CZV resultaten van Monster 1 – QC KHF (hoog meetgebied/hoog Cl)	11
Figuur 8 % Terugvinding CZV resultaten van Monster 2 – QC KHF (hoog meetgebied/hoog Cl)	12
Figuur 9 % Terugvinding CZV resultaten van Monster 2 – QC KHF (laag meetgebied/hoog Cl)	12
Figuur 10 % Terugvinding CZV resultaten van Monster 3 – QC 2,3-pyridine dicarboxylzuur (hoog meetgebied/hoog Cl)	13
Figuur 11 CZV resultaten van Monster 4 – oppervlaktewater (hoog meetgebied/hoog Cl)	14
Figuur 12 CZV resultaten van Monster 5 – oppervlaktewater (hoog meetgebied/hoog Cl)	14
Figuur 13 CZV resultaten van Monster 5 – oppervlaktewater (laag meetgebied/hoog Cl)	15
Figuur 14 CZV resultaten van Monster 6 – afvalwater (hoog meetgebied/hoog Cl)	16
Figuur 15 CZV resultaten van Monster 6 – afvalwater (laag meetgebied/hoog Cl)	16
Figuur 16 CZV resultaten van Monster 7 – afvalwater (hoog meetgebied/hoog Cl)	17
Figuur 17 Box plot van de CZV resultaten van de 7 ringtestmonster	19
Figuur 18 Box plot van de CZV resultaten van de 5 ringtestmonster (CZV < 250 mg O <sub>2</sub> /l)	19





---

## HOOFDSTUK 1. INLEIDING

---

Sinds 2002 is naast de CZV 'macro-methode' met een analyseportie van 10 ml (ISO 6060:1989 *Water quality - Determination of the chemical oxygen demand*)<sup>1</sup> eveneens de CZV methode genormeerd, gebruik makend van een analyseportie van 2 ml en destructie in een kleinschalige gesloten buis (ISO 15705:2002 *Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed-tube method*)<sup>2</sup>. De toepasbaarheid is echter beperkt tot een chloride gehalte van 1000 mg Cl/l.

Als gevolg van de toxiciteit van kaliumdichromaat heeft de EU in September 2017 een verbod afgedwongen op het toepassen ervan, zoals is opgenomen in bijlage XIV of Regulation (EC) No 1907/2006 REACH-verordening (Commissie verordening nr 348/2013 van 17 April 2013 tot wijziging van Bijlage XIV van REACH). Echter werd een uitzondering gemaakt voor het gebruik van kaliumdichromaat in analytische activiteiten (zoals bijv. CZV). Het zou wenselijk zijn om volledig (inclusief voor monsters met hoog chloride gehalte) te kunnen overstappen naar de CZV bepaling met de kleinschalige gesloten buis (sterke reductie van het gebruik van kaliumdichromaat) in plaats van verder te werken met de CZV macro-methode.

De CZV macro-methode zou volledig kunnen vervangen worden indien er een alternatieve kleinschalige gesloten buis methode (kuvettentest) beschikbaar zou zijn voor monsters met een chloride gehalte > 1000 mg Cl/l. In 2017 werd reeds, in samenwerking met Hach en Merck, een VITO studie uitgevoerd waarbij de bruikbaarheid van de CZV in het laag meetgebied en met chloride gehalte > 1000 mg Cl/l met de kuvettentest werd geëvalueerd. De resultaten zijn beschreven in het onderzoeksrapport *Proefronde CZV voor kleinschalige gesloten buis methode bij hoge chloride gehalten*<sup>3</sup>. De testen werd gunstig geëvalueerd en bijgevolg werd deze nieuwe methodiek opgenomen in WAC MB 2019. Op dit moment is de rechtstreekse kleinschalige gesloten buis methode voor hoge chloride gehalten echter enkel commercieel beschikbaar in het laag CZV meetgebied (7 – 70 mg O<sub>2</sub>/l). De belangrijkste aanpassingen in het WAC zijn bijgevolg toegespitst op de matrix oppervlaktewater. Volgende methodiek is momenteel in WAC (MB2019) opgenomen voor de matrix oppervlaktewater:

*Voor de bepaling van het CZV gehalte in oppervlaktewater wordt de kleinschalig gesloten buismethode (of kuvettentest) toegepast (conform ISO 15705). Volgende methodiek is van toepassing:*

- *Bij een chloride gehalte kleiner dan 1000 mg/l, wordt standaard de CZV meting uitgevoerd met de kuvettentest met laag CZV meetgebied gaande van 7 tot 125 mg O<sub>2</sub>/l. Bij CZV waarden boven 125 mg O<sub>2</sub>/l wordt de CZV waarde bepaald met de kuvettentest met hoog meetgebied.*
- *Bij een chloride gehalte groter dan 1000 mg/l moet de kuvettentest voor hoog chloride gehalte (meetgebied van 7 tot 70 mg O<sub>2</sub>/l) gebruikt worden.*

*Opmerking: De macro-methode zoals hieronder beschreven mag toegepast worden, mits het meetgebied van 7 – 125 mg O<sub>2</sub>/l wordt gerespecteerd.*

Voor de bepaling van het CZV gehalte in afvalwater is - omwille van verhoogde oxidatie rendement – een CZV bepaling in het hoog meetgebied noodzakelijk (overleg VITO/VMM/GOP/HH, 23 april 2018). Door de firma Hach werd een dergelijk alternatief ontwikkeld en prototypes van deze

kuvettentesten (hoog CZV meetgebied/hoog chloride gehalte) waren in het voorjaar van 2019 beschikbaar.

De bedoeling van deze taak was om in samenwerking met VMM en naar analogie met proefronde CZV laag meetgebied (2017) :

- (1) de prototype kuvettentest hoog CZV meetgebied/hoog chloride gehaltes te evalueren en bij gunstige evaluatie
- (2) een proefronde te organiseren binnen de erkende laboratoria.

Het doel is een uniforme werkwijze voor de CZV bepaling met uitsluitend kuvettentesten op te nemen in WAC MB 2020 en te implementeren in de erkende laboratoria.

In deze studie werd een proefronde georganiseerd om de inzetbaarheid/haalbaarheid van deze 'nieuwe' kuvettentest (hoog CZV meetgebied/hoog chloride gehalte) te evalueren. Een aantal controlemonsters, oppervlakte- en afvalwaters met hoog Cl gehalte werden aan de deelnemende laboratoria aangeboden voor evaluatie. Destructie- en analyse apparatuur, te samen met de nodige kuvetten, werden door Hach ter beschikking gesteld.

Dit onderzoek kadert in een haalbaarheidsstudie naar de inzetbaarheid van de CZV kuvettentest bij aanwezigheid van hoog Cl gehalte. Bijgevolg werd voornamelijk geëvalueerd of de aangeboden nieuwe procedure een waardevol alternatief is voor de huidige macro-methode voor hoog Cl gehalte.

VITO wenst de firma's Hach en Merck te bedanken voor de bereidwillige medewerking, voor het ter beschikking stellen van destructie- en analyse apparatuur en de kuvetten voor de bepaling van CZV met hoog Cl gehalte aan de deelnemende laboratoria.

VITO wenst de deelnemende laboratoria te bedanken voor de bereidwillige deelname aan deze evaluatie.

Alle figuren en afbeeldingen in dit rapport gerelateerd aan het instrumentarium zijn gepubliceerd met toestemming van de leveranciers.

## HOOFDSTUK 2. VOORONDERZOEK CVZ HOOG MEETGEBIED MET HOOG CHLORIDE GEHALTE

---

### 2.1. INLEIDING

Door de leverancier Hach is voor de bepaling van hoog CZV (range 70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l) met hoog Cl gehalte (range 1 -20 g Cl/l) een kuvettentest ontwikkeld i.e. prototype LCK 1914 (zie Figuur 1).



*Figuur 1 Prototype kuvettentest hoog CZV meetgebied voor hoog Cl gehalte*

Om een 1<sup>ste</sup> evaluatie uit te voeren werd door de leverancier een batch van deze kuvetten ter beschikking gesteld aan VITO. In het VITO laboratorium werden een aantal testen uitgevoerd gebruikmakend van synthetische standaardoplossingen. Standaardoplossingen met verschillende concentraties aan kaliumwaterstofphtalaat (KHF) en 2,3-pyridine dicarboxylzuur (2,3-PDA) werden aangemaakt.

Volgende oplossingen werden bereid:

- KHF 347 mg O<sub>2</sub>/l
- KHF 124 mg O<sub>2</sub>/l
- KHF 69 mg O<sub>2</sub>/l
- KHF 50 mg O<sub>2</sub>/l
- 2,3-PDA 353 mg O<sub>2</sub>/l
- 2,3-PDA 126 mg O<sub>2</sub>/l
- 2,3-PDA 71 mg O<sub>2</sub>/l
- 2,3-PDA 50 mg O<sub>2</sub>/l

Aan deze oplossingen werden volgende hoeveelheden Cl toegevoegd:

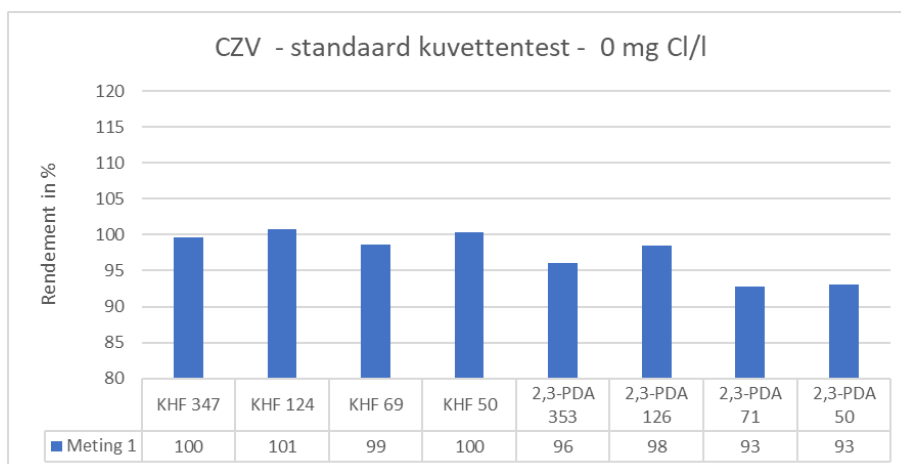
- 0 mg Cl/l
- 2500 mg Cl/l
- 7500 mg Cl/l
- 15000 mg Cl/l

Dit laat toe om de standaardoplossingen te meten met de standaardkuvet in het meetgebied (70 - 700 mg O<sub>2</sub>/l) en in de 3 verschillende meetgebieden voor de Cl range (1.5 – 5 g Cl/l; > 5 – 10 g Cl/l en > 10 – 20 g Cl/l). De keuze van de concentratieniveau's is op volgende informatie gebaseerd:

- ± 350 mg O<sub>2</sub>/l: midden van het hoge CZV meetgebied
- ± 125 mg O<sub>2</sub>/l: milieukwaliteitsnorm voor afvalwater

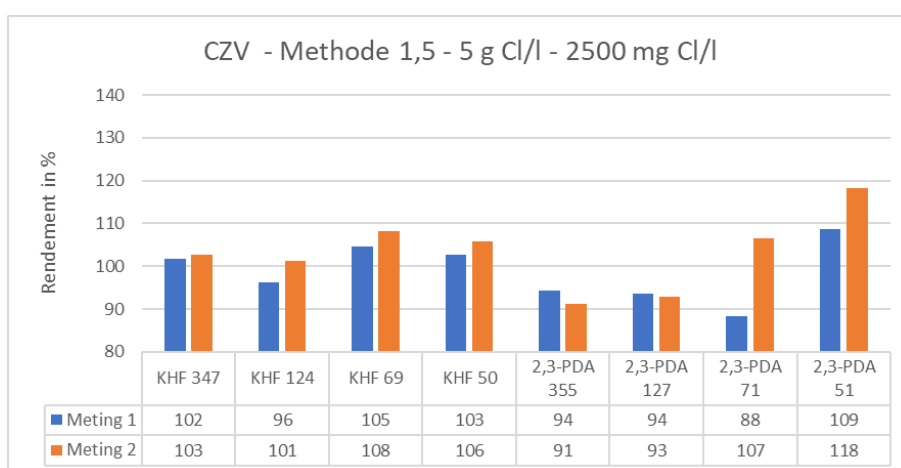
- $\pm 70 \text{ mg O}_2/\text{l}$ : ondergrens van het hoge CZV meetgebied
- $\pm 50 \text{ mg O}_2/\text{l}$ : aftoetsen ondergrens van het hoge CZV meetgebied

In Figuur 2 zijn de CZV resultaten weergegeven van de standaardoplossingen zonder toevoeging van Cl en gemeten met de standaard kuvettentest. Voor KHF liggen de rendementen tussen 99 - 101%, terwijl voor 2,3-pyridine dicarboxylzuur deze gesitueerd zijn tussen 93 - 98%.



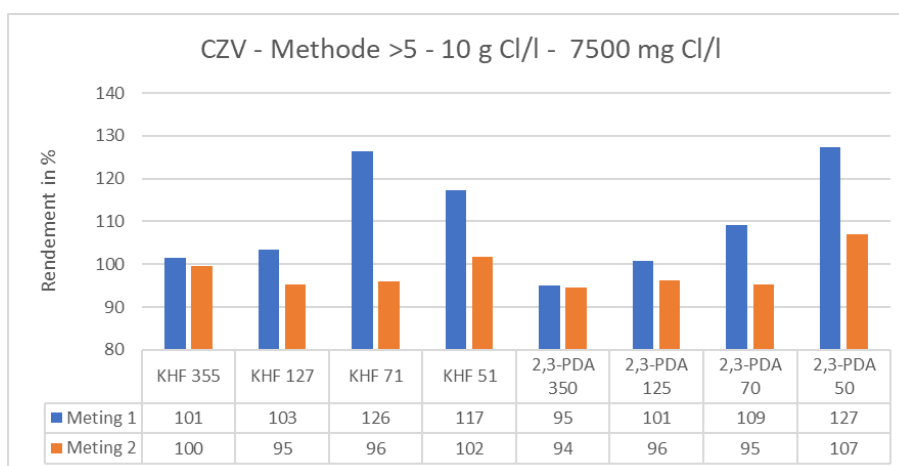
*Figuur 2 Enkelvoudige bepaling van CZV van verschillende standaardoplossingen zonder toevoeging van Cl gemeten met de standaard kuvettentest*

In Figuur 3 zijn de CZV resultaten weergegeven van de standaardoplossingen met 2500 mg Cl/l en gemeten met de kuvettentest voor hoog Cl gehalte (LCK 1914). Voor KHF liggen de rendementen tussen 96 - 108%, terwijl voor 2,3-pyridine dicarboxylzuur deze gesitueerd zijn tussen 88 - 118%. De duplo analyses voor KHF zijn in goede overeenstemming. Bij de duplo metingen van 2,3-pyridine dicarboxylzuur wordt een grotere spreiding vastgesteld, specifiek bij de monsters met een laag CZV gehalte (niveau 50-70 mg O<sub>2</sub>/l). Hierbij dient opgemerkt te worden dat de CZV meetwaarde van 50 mg O<sub>2</sub>/l beneden het meetgebied (70 - 700 mg O<sub>2</sub>/l) is gelegen.



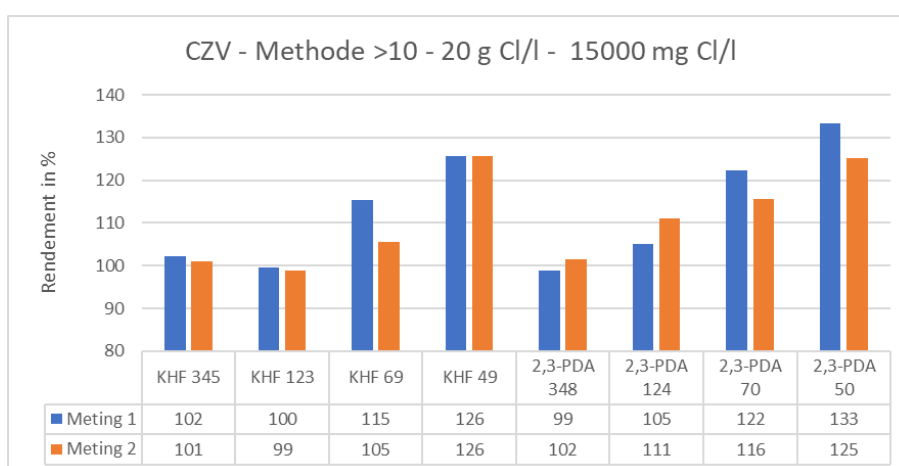
*Figuur 3 Duplo bepaling van CZV van verschillende standaardoplossingen met 2500 mg Cl/l gemeten met kuvettentest LCK 1914*

In Figuur 4 zijn de CZV resultaten weergegeven van de standaardoplossingen met 7500 mg Cl/l en gemeten met de kuvettentest voor hoog Cl gehalte (LCK 1914). Voor KHF liggen de rendementen tussen 95 - 126% en voor 2,3-pyridine dicarboxylzuur zijn deze gesitueerd tussen 95 - 127%. De grootste afwijkingen worden voor beide oplossingen waargenomen bij de monsters met een laag CZV gehalte (niveau 50 - 70 mg O<sub>2</sub>/l). Hierbij dient opgemerkt te worden dat de CZV meetwaarde van 50 mg O<sub>2</sub>/l beneden het meetgebied (70 - 700 mg O<sub>2</sub>/l) is gelegen. Op het concentratieniveau van 125 en 350 mg O<sub>2</sub>/l liggen voor beide oplossingen de rendementen tussen 94-103%. Voor de duplo analyses is een vergelijkbare beoordeling van toepassing.



*Figuur 4 Duplo bepaling van CZV van verschillende standaardoplossingen met 7500 mg Cl/l gemeten met kuvettentest LCK 1914*

In Figuur 5 zijn de CZV resultaten weergegeven van de standaardoplossingen met 15000 mg Cl/l en gemeten met de kuvettentest voor hoog Cl gehalte (LCK 1914). Voor KHF liggen de rendementen tussen 99 - 126% en voor 2,3-pyridine dicarboxylzuur zijn deze gesitueerd tussen 99 - 133%. De grootste afwijkingen worden voor beide oplossingen waargenomen bij de monsters met een laag CZV gehalte (niveau 50 - 70 mg O<sub>2</sub>/l). Hierbij dient opgemerkt te worden dat de CZV meetwaarde van 50 mg O<sub>2</sub>/l beneden het meetgebied (70 - 700 mg O<sub>2</sub>/l) is gelegen. Op het concentratieniveau van 125 en 350 mg O<sub>2</sub>/l liggen voor beide oplossingen de rendementen tussen 99-111%. Voor de duplo analyses is een vergelijkbare beoordeling van toepassing.



*Figuur 5 Duplo bepaling van CZV van verschillende standaardoplossingen met 15000 mg Cl/l gemeten met kuvettentest LCK 1914*

### 2.2. BESPREKING EN BESLUIT

Uit de bekomen resultaten kan afgeleid worden dat de kuvettentest voor hoog CZV met hoog Cl gehalte aanvaardbare resultaten geeft. Bij CZV waarden van 125 en 350 mg O<sub>2</sub>/l (en hoge Cl gehalten) worden goede rendementen (93 – 111%) bekomen met een lage meetspreiding. Op de ondergrens van het CZV meetgebied (i.e. 70 mg O<sub>2</sub>/l) zijn de afwijkingen van de rendementen en de meetspreiding hoger, voornamelijk bij de monsters met het hoogste Cl gehalte. Deze 1<sup>ste</sup> testen duiden aan dat meting op een concentratieniveau van 50 mg O<sub>2</sub>/l met hoog Cl niet betrouwbaar is.

De resultaten werden teruggekoppeld aan Hach. Gezien de positieve evaluatie werden de nodige acties ondernomen voor de organisatie van een proefronde waarbij Hach de prototype kuvetten (LCK 1914) ter beschikking stelt aan de deelnemende laboartoria.

Op vraag van VITO werd door Hach het Cl gebied aangepast van [1.5 - 5 g Cl/l] naar [1 – 5 g Cl/l]. Dit sluit aan bij de specificatie beschreven in ISO 15705 i.e. methode is toepasbaar bij een Cl gehalte < 1000 mg/l.

## HOOFDSTUK 3. PROEFRONDE CZV HOOG MEETGEBIED EN MET HOOG CHLORIDE GEHALTE

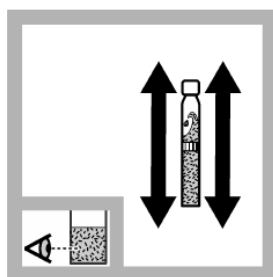
### 3.1. BESCHRIJVING METHODEN

Voor de bepaling van CZV in het hoog meetgebied en met hoog Cl gehaltes zijn er door Hach prototype kuvetten (LCK 1914) ontwikkeld voor deze applicatie.

Bij deze methode wordt kwiksulfaat in de kuvet toegevoegd om chloriden te maskeren. Er moet geen bijkomende voorbehandelingsstap worden uitgevoerd. Deze specifieke kuvetten werden in de studie van 2017 positief beoordeeld voor inzetbaarheid in het lage CZV meetgebied van 7 tot 70 mg O<sub>2</sub>/l (LCK 1814). In deze studie zullen ze worden beoordeeld voor inzetbaarheid in het hoge CZV meetgebied van 70 tot 700 mg O<sub>2</sub>/l (LCK 1914).

De kuvetten voor de bepaling van CZV met hoog Cl gehalte bevatten zwavelzuur en kaliumdichromaat oplossing om te reageren met de aanwezige oxideerbare substanties in de aanwezigheid van zilversulfaat als katalysator. Chloride wordt gemaskeerd door kwiksulfaat en is aanwezig in de kuvet. In het lage CZV meetgebied (7 tot 70 mg O<sub>2</sub>/l) wordt de reductie in de gele verkleuring van Cr<sup>6+</sup> spectrofotometrisch gemeten. In het hoge CZV meetgebied (70 tot 700 mg O<sub>2</sub>/l) daarentegen wordt de groene verkleuring van het gevormde Cr<sup>3+</sup> spectrofotometrisch gemeten.

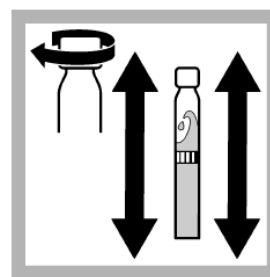
De methode is toepasbaar voor afvalwater, proceswater en oppervlaktewater met een CZV waarde van 7 tot 70 mg O<sub>2</sub>/l (LCK 1814, commercieel beschikbaar) of van 70 tot 700 mg O<sub>2</sub>/l (LCK 1914, prototype) en een chloride gehalte van 1000 tot 20000 mg/l. In deze studie wordt het accent gelegd op het prototype in het hoge CZV meetgebied. De toe te passen stappen van de procedure LCK 1914 is beschreven in Figuur 6. Voor wat betreft de chlorideconcentraties worden er 3 ranges (1.0-5 g/L, 5-10 g/L en 10-20 g/L) onderscheiden.



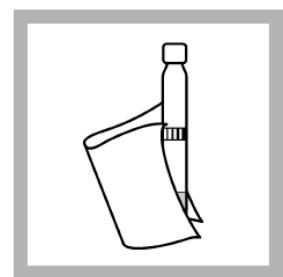
1. Shake **vigorously** to bring sediment **fully** into suspension.



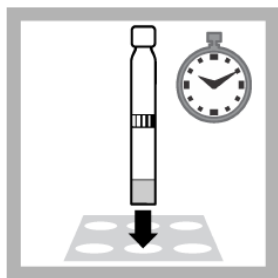
2. Immediately carefully pipet 1.8 mL of sample.



3. Immediately close the cuvette and shake **vigorously**.

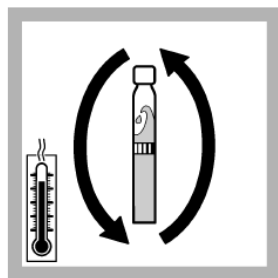


4. Thoroughly clean the outside of the cuvette.



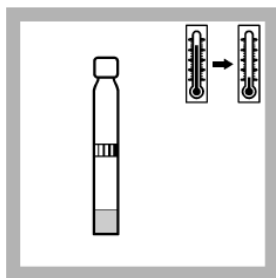
5. Heat in the thermostat.  
**COD classic:** for 2 hours at 148 °C (298.4 °F).

**HT 200 S:** in the standard program HT for 15 minutes.



6. Remove the hot cuvette.  
**COD classic:** Carefully invert twice.

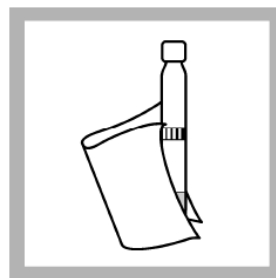
**HT 200 S:** After the lock opens, carefully invert twice.



7. Allow to cool to room temperature.

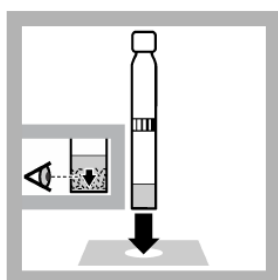
**COD classic:** in a cooling rack.

**HT 200 S:** in the thermostat.



8. Thoroughly clean the outside of the cuvette and evaluate.

**Note:** The sediment must be **completely settled** before evaluation is carried out.



9. Insert the cuvette in the cell holder; choose the evaluation type according to the digestion method.

**DR1900:** Go to LCK/TNTplus methods. Select the test, push **READ**.

Figuur 6 Procedure voor de bepaling van CZV hoog meetgebied met hoog Cl gehalte

De CZV wordt berekend met volgende formule:

$$\text{CZV} = \text{gemeten absorptie [at 605 nm]} * \text{Factor1} - \text{Factor 2}$$

In functie van het type spectrometer bedraagt de factor en de constante:

<b>MB:</b>	<b>70 - 700 mg/L CSB</b>				
	<b>1,0 - 20 g/L Chlorid</b>				
<b>Lot:</b>	<b>#19100</b>				
<b>Photometer:</b>	<b>DR6000, DR3900, DR1900</b>				
	<b>605nm, zeroing against air</b>				
<b>Calibration data:</b>	<b>Concentration = Abs*Factor1-Factor2</b>				
<b>Thermostat</b>	<b>Chloride range</b>	<b>Data</b>	<b>DR6000</b>	<b>DR3900</b>	<b>DR1900</b>
LT200	1,0 - 5g/L Cl	Factor 1	2406,5	2367,0	2371,2
148°C, 2h		Factor 2	113,3	107,9	113,2
LT200	>5 - 10g/L Cl	Factor 1	2449,9	2403,7	2406,0
148°C, 2h		Factor 2	131,3	122,7	128,8
LT200	>10 - 20g/L Cl	Factor 1	2509,0	2467,4	2459,3
148°C, 2h		Factor 2	152,8	146,7	151,7



Opmerking: Indien de neerslag niet volledig bezonken is na afkoelen van de kuvet op kamertemperatuur, moet de kuvet gecentrifugeerd worden voor 2 minuten bij 4000 toeren/ minuut.

### 3.2. ORGANISATIE PROEFRONDE

Aan deze proefronde werd deelgenomen door 14 laboratoria: SGS, Laboratorium Ecce, VMM, LOVAP, PCM, BDB, Servaco, Vynova, Covestro, BASF, PIH, Eurofins Analytico, Stadslabo brugge en VITO.

Door de leverancier Hach werden de prototype kuvetten LCK 1914 (CZV meetgebied van 70 tot 700 mg O<sub>2</sub>/l en Cl gehalte 1 – 20 g Cl/l) ter beschikking gesteld aan de laboratoria. De kuvetten LCK 1814 (CZV meetgebied van 7 tot 70 mg O<sub>2</sub>/l en Cl gehalte 1 – 20 g Cl/l) zijn commercieel beschikbaar.

De monsters van de proefronde CZV in hoog meetgebied met hoog Cl (1 – 20 g Cl/l) werden verdeeld op woensdag 19 juni 2019 aan de deelnemende laboratoria. Van elk monster werd 100 ml aangeleverd. Alle monsters zijn geconserveerd met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Als rapporteerdatum werd woensdag 3 juli vooropgesteld.

De samenstelling van de ringtestmonsters is beschreven in Tabel 1.

Tabel 1 Samenstelling van de monsters voor de proefronde CZV met hoog Cl

Code monsters		Matrix	Cl gehalte (mg/)	Product	Theor. waarde (mg O <sub>2</sub> /l)
2019- Monster CZV - 1/X	M1	QC	7500	KHftalaat	123.5
2019- Monster CZV - 2/X	M2	QC	15000	KHftalaat	55.9
2019- Monster CZV - 3/X	M3	QC	15000	2,3 pyridine dicarboxylzuur	358.4
2019- Monster CZV - 4/X	M4	OW	5000	-	-
2019- Monster CZV - 5/X	M5	OW	2000	-	-
2019- Monster CZV - 6/X	M6	AW	7800	-	-
2019- Monster CZV - 7/X	M7	AW	4100	-	-

QC: kwaliteitscontrole; OW: oppervlaktewater; AW: afvalwater

Volgende richtlijnen aangaande de praktische uitvoering werden meegegeven bij deze proefronde:

- Analysen uitvoeren met de ‘speciale’ testkits voor CZV (hoog meetgebied 70 -700 mg O<sub>2</sub>/l) en hoog Cl gehalte volgens de richtlijnen van de leverancier
- Na selectie van de golflengte (605 nm) wordt de zero stap van deze methode uitgevoerd ten opzichte van lucht zonder toevoeging van een kuvet/blanco staal.
- Analysen (incl. digestie) uitvoeren zonder verdunning en in duplo
- Resultaten < 70 mg O<sub>2</sub>/l ook rapporteren
- Volgende monsters bijkomend meten met ‘speciale’ testkits voor CZV (laag meetgebied 7 - 70 mg O<sub>2</sub>/l) en hoog Cl gehalte (indien testkits beschikbaar zijn in uw laboratorium):
  - o 2019- Monster CZV - 2/x (QC)
  - o 2019- Monster CZV - 5/x (OW)
  - o 2019- Monster CZV - 6/x (AW)

### 3.3. RESULTATEN PROEFRONDE

De resultaten, gerapporteerd door de laboratoria, worden in deze paragraaf weergegeven en besproken. De metingen werden uitgevoerd met verschillende types spectrofotometers: DR 2800, DR 3900 en DR5000.

Door de deelnemende laboratoria werden volgende opmerkingen megegeven:

- Testkuvetten LCK 1914 (hoog CZV) minder eenvoudig in gebruik dan LCK1814 (laag CZV)
- Na digestie voldoende wachten vooraleer spectrofotometrische meting uit te voeren (geen troebeling meer in monster)
- Kleine verschil in absorptantie, resulteert in groot verschil voor CZV waarde (probleem gevoeligheid), de spreiding tussen de verschillende metingen van een zelfde staal is ook redelijk groot
- Vraag: moet een correctie worden uitgevoerd van blanco gedestruerd staal, bijv. bekomen resultaat voor blanco = 0,045 in absorptantie?
- Terugvinding van 2,3 pyridine dicarboxylzuur standaard is bij de 'speciale' kuvetten lager dan bij de standaard kuvetten

De bekomen resultaten werden besproken met de leverancier Hach. De bespreking en de terugkoppeling van de opmerkingen zijn opgenomen in onderstaande bespreking van de resultaten.

#### 3.3.1. RESULTATEN CONTROLEMONSTERS

De volgende 3 kwaliteitscontrolemonsters werden geanalyseerd:

- M1: QC kaliumwaterstofphtalaat met een CZV gehalte van 123.5 mg O<sub>2</sub>/l en 7500 mg Cl/l
- M2: QC kaliumwaterstofphtalaat met een CZV gehalte van 55.9 mg O<sub>2</sub>/l en 15000 mg Cl/l
- M3: QC 2,3 pyridine dicarboxylzuur met een CZV gehalte van 358.4 mg O<sub>2</sub>/l en 15000 mg Cl/l

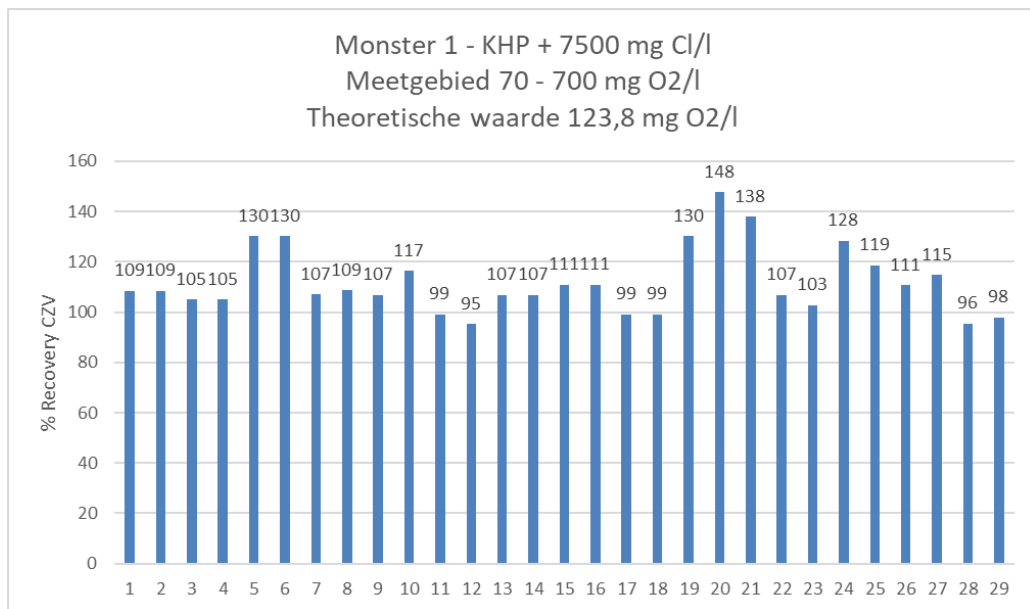
De resultaten bekomen met de kuvettentest zijn weergegeven in Tabel 2. Volgende gegevens werden berekend: gemiddelde, mediaan, % RSD, aantal metingen en % terugvinding van de gemiddelde waarde t.o.v. theoretische waarde.

De 3 kwaliteitscontrolemonsters werden door alle laboratoria in duplo gemeten met de prototype kuvetten LCK 1914 in het hoog CVZ meetgebied voor hoge Cl gehalten. De monsters werden niet verdund. Het controlemonster M2 met een CZV waarde van 55.9 mg O<sub>2</sub>/l werd door een aantal laboratoria ook geanalyseerd met de kuvetten LCK 1814 (laag CZV meetgebied/hog Cl gehalte).

Tabel 2 CZV resultaten voor de 3 kwaliteitscontrolemonsters

Monster-kuvettype	Theor.waarde mg O <sub>2</sub> /l	Cl gehalte mg/l	N	Gemidd. mg O <sub>2</sub> /l	Mediaan mg O <sub>2</sub> /l	% RSD	% Terugvinding (gemiddelde)
M1-QC KHF LCK 1914	123,5	7500	29	138	134	12	112
M2-QC KHF LCK1914	55,9	15000	29	92,0	82,7	31	165
M2-QC KHF LCK1814	55,9	15000	16	56,7	55,7	5,8	101
M3-QC 2,3-PyrCarb LCK1914	358,4	15000	29	320	312	18	89

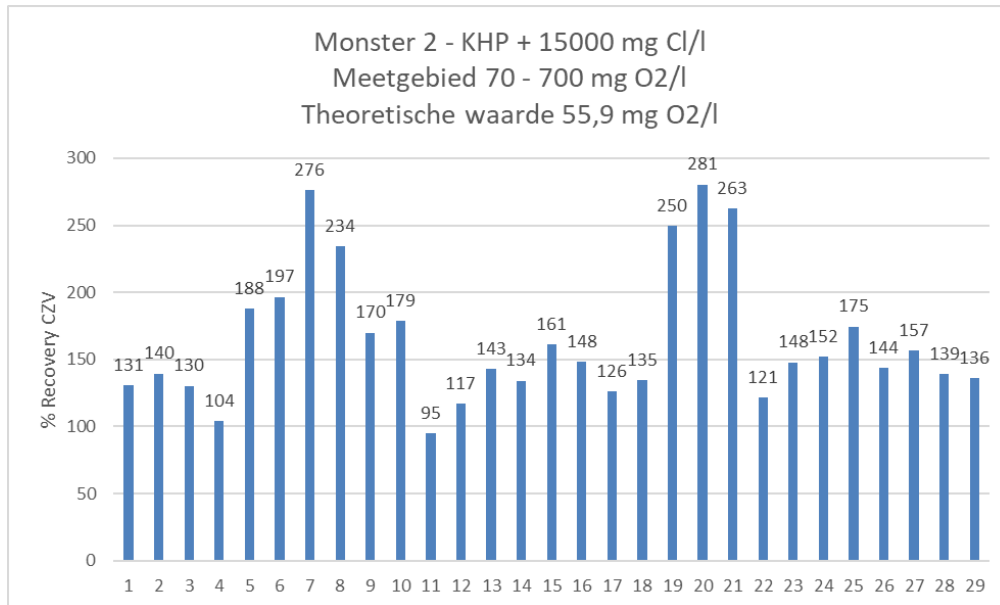
Het controlemonster M1 (KHF) heeft een gemiddelde terugvinding van 112% met een %RSD van 12%. Uit Figuur 7 valt af te leiden dat de meeste resultaten een terugvinding hebben van  $100 \pm 10\%$ . Een beperkt aantal resultaten hebben een hogere terugvinding ( $\pm 130\%$ ), wat niet aanvaardbaar is. Bijsturen van de methode is bijgevolg noodzakelijk. Door Hach werd aangegeven dat de kuvet grondig moet geschud worden voor gebruik en dat vervolgens onmiddellijk monster moet toegevoegd worden. Dit om sedimentatie te vermijden. Na digestie moeten de kuvetten gekoeld worden en moet voldoende lang gewacht worden zodat alle sediment kan bezinken. Hach zal in de procedure opnemen dat minstens 60 minuten moet gewacht worden vooraleer de spectrofotometrische meting uit te voeren.



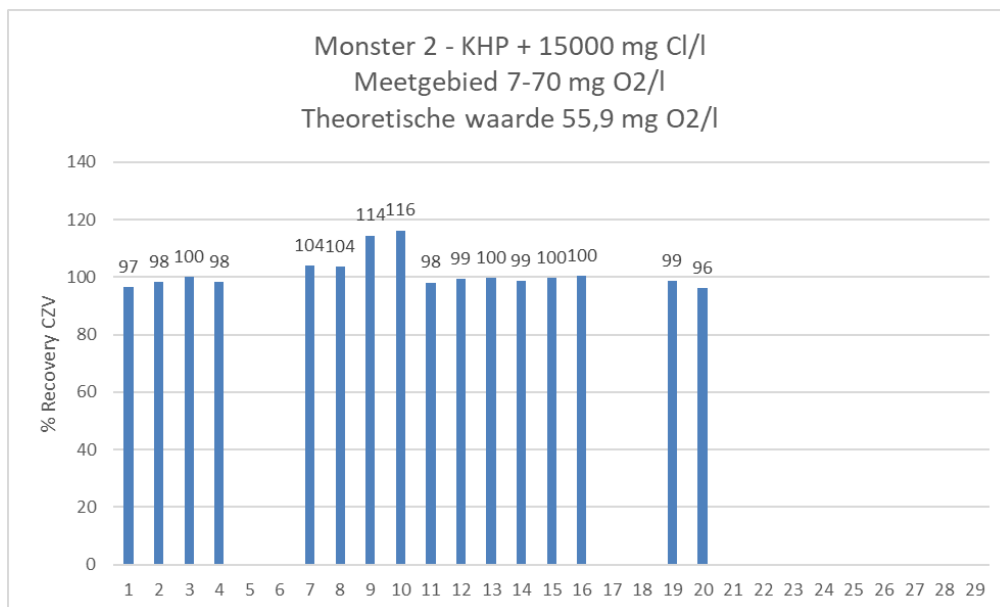
Figuur 7 % Terugvinding CZV resultaten van Monster 1 – QC KHF (hoog meetgebied/hog Cl)

Het controlemonster M2 (KHF) bevat een lage CZV waarde (55.9 mg O<sub>2</sub>/l) en werd geëvalueerd om af te toetsen of het meetgebied kan verlaagd worden van 70 mg O<sub>2</sub>/l naar bijv. 50 mg O<sub>2</sub>/l. Het monster gemeten met de kuvettentest LCK 1914 (hoog CZV meetgebied) heeft een gemiddelde terugvinding van 165% met een %RSD van 31%. Figuur 8 geeft weer dat de bekomen resultaten systematisch resulteren in een overschatting van de theoretische CZV waarde. Het verlagen van de ondergrens van het hoog CZV meetgebied is duidelijk niet mogelijk.

Een aantal laboratoria hebben het controlemonster ook geanalyseerd met de commercieel beschikbare kuvettentest LCK 1814 (laag CZV meetgebied/hog Cl gehalte). Voor deze metingen werd een % terugvinding bekomen van 101% met een %RSD van 5.8% (zie Figuur 9). Deze resultaten bevestigen dat de 'speciale' kuvetten in het laag CZV meetgebied met hoge Cl gehalten reproduceerbare en juiste resultaten opleveren.

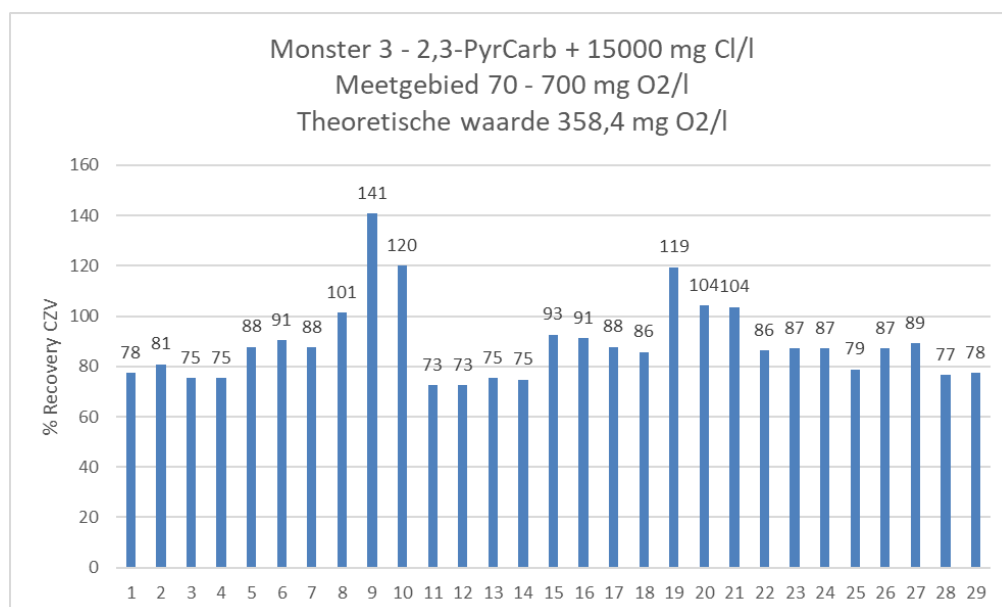


Figuur 8 % Terugvinding CZV resultaten van Monster 2 – QC KHF (hoog meetgebied/hog Cl)



Figuur 9 % Terugvinding CZV resultaten van Monster 2 – QC KHF (laag meetgebied/hog Cl)

Het controlemonster M3 (2,3 pyridine dicarboxylzuur) heeft een gemiddelde terugvinding van 89% met een %RSD van 18% (zie Figuur 10). Door de deelnemende laboratoria werd aangekaart dat de terugvinding van 2,3 pyridine dicarboxylzuur standaard lager is bij de 'speciale' kuvetten dan bij de standaard kuvetten. Testen uitgevoerd door Hach bevestigen dat het rendement 3-8% lager is bij de 'speciale' kuvetten in vergelijking met de standaard kuvetten. Dit kan worden toegeschreven aan het lagere dichromaat gehalte in de 'speciale' kuvetten. Hach zal testen uitvoeren om te evalueren of het gehalte aan dichromaat kan worden verhoogd naar analogie met de standaard kuvetten (en conform ISO 15705) zodat een vergelijkbare oxidatiecapaciteit wordt bekomen voor beide types van kuvetten.



Figuur 10 % Terugvinding CZV resultaten van Monster 3 – QC 2,3-pyridine dicarboxylzuur (hoog meetgebied/hog Cl)

### 3.3.2. RESULTATEN OPPERVLAKTEWATERS

De 2 oppervlaktewaters zijn 2 reële monsters, gecollecteerd door VMM. Aan het oppervlaktewater M4 werd 5000 mg Cl/l geadderd. Het oppervlaktewater M5 bevat reeds 2000 mg Cl/l, geen bijkomende additie van chloride werd uitgevoerd. Voor wat betreft het CZV gehalte werden er geen addities uitgevoerd.

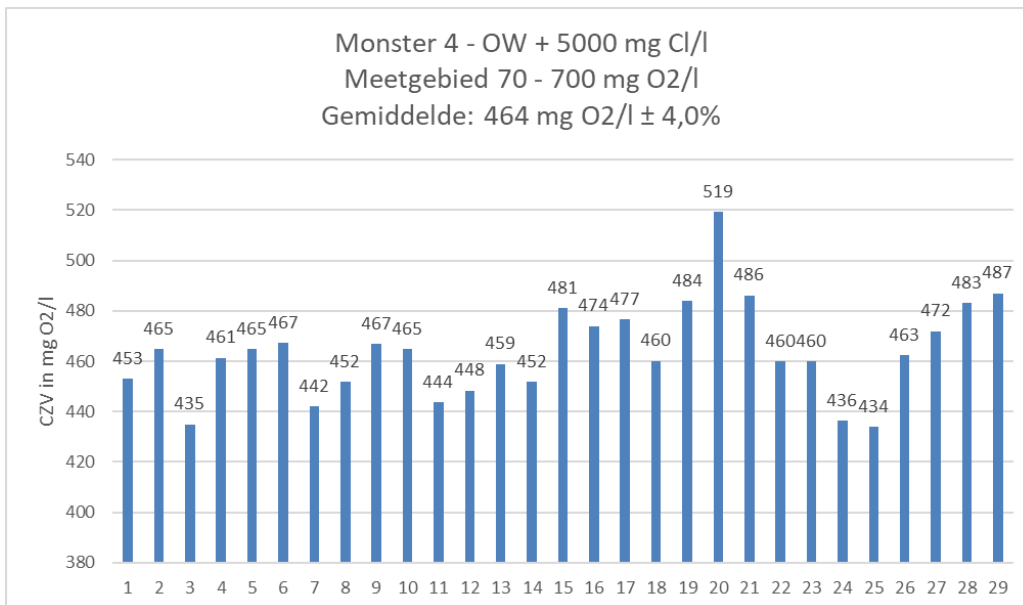
De resultaten bekomen met de kuvettentest zijn weergegeven in Tabel 3. Volgende gegevens werden berekend: aantal metingen, gemiddelde, mediaan en % RSD.

De 2 oppervlaktewaters werden door alle laboratoria in duplo gemeten met de prototype kuvetten LCK 1914 in het hoog CVZ meetgebied voor hoge Cl gehalten. De monsters werden niet verdund. Het oppervlaktewater M5 werd door een aantal laboratoria ook geanalyseerd met de kuvetten LCK 1814 (laag CZV meetgebied/hog Cl gehalte).

Tabel 3 CZV resultaten voor de 2 oppervlaktewaters

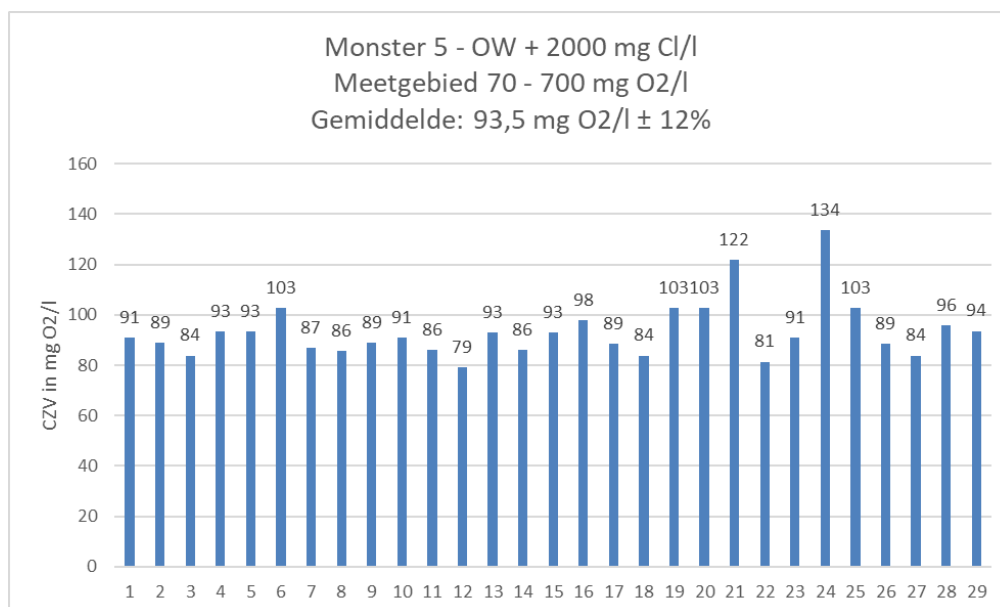
Monster-kuvettype	Cl gehalte mg/l	N	Gemidd. mg O <sub>2</sub> /l	Mediaan mg O <sub>2</sub> /l	% RSD
M4-OW LCK 1914	5000	29	464	463	4,0
M5-OW LCK1914	2000	29	93,5	91,0	12
M5-OW LCK1814	2000	17	68,2	67,5	7,4

De CZV waarde van het oppervlaktewater M4 heeft een gemiddelde waarde van 464 mg O<sub>2</sub>/l met een %RSD van 4%, wat een zeer goed resultaat is. Figuur 11 toont de individuele waarden. Indien de bijkomende richtlijnen naar uitvoering (zie §3.3.1) worden toegepast, moet het mogelijk zijn om de iets grotere afwijking van een beperkt aantal laboresultaten bij te sturen.



Figuur 11 CZV resultaten van Monster 4 – oppervlaktewater (hoog meetgebied/hog Cl)

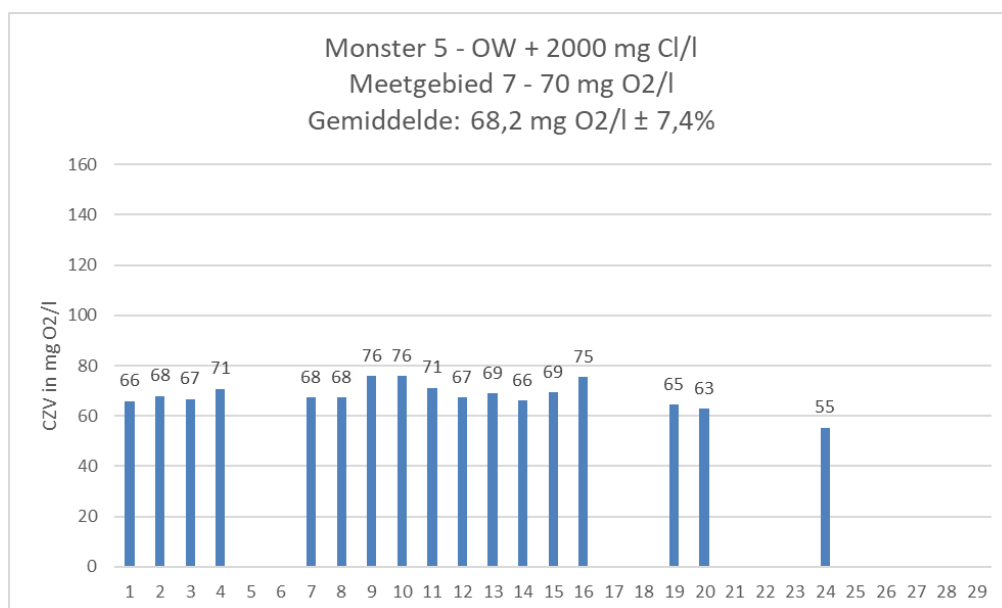
De CZV waarde van het oppervlaktewater M5 heeft een gemiddelde waarde van 93.5 mg O<sub>2</sub>/l met een %RSD van 12%, wat aanvaardbaar is. Figuur 12 toont de individuele waarden. Deze CZV waarden werden bekomen met de prototype kuvet LCK 1914 (hoog CZV meetgebied/hog Cl gehalte).



Figuur 12 CZV resultaten van Monster 5 – oppervlaktewater (hoog meetgebied/hog Cl)

Vermits dit oppervlaktewater M5 een CZV gehalte dicht bij de ondergrens van het meetgebied (70 mg O<sub>2</sub>/l) heeft, werd dit monster door een aantal laboratoria gemeten met de commercieel beschikbare kuvettentest LCK 1814 (laag CZV meetgebied/hog Cl gehalte). Voor deze metingen werd een CZV waarde van 68.2 mg O<sub>2</sub>/l bekomen met een %RSD van 7.4% (zie Figuur 13). Deze resultaten bevestigen dat de oxidatiecapaciteit van de 2 CZV meetgebieden (laag versus hoog) verschillend is, maar dit is ook van toepassing bij de standaardkuvetten. In het lage CZV meetgebied

wordt de gele kleur van  $\text{Cr}^{6+}$  dat niet verbruikt werd tijdens de oxidatie, gemeten (= negatieve kalibratie). In het hoge CZV meetgebied wordt de groene kleur van  $\text{Cr}^{3+}$  dat gevormd wordt tijdens de oxidatie, gemeten (=positieve kalibratie).



Figuur 13 CZV resultaten van Monster 5 – oppervlaktewater (laag meetgebied/hoog Cl)

Voor de matrix oppervlaktewater is in het WAC opgenomen dat bij een Cl gehalte van < 1000 mg Cl/l standaard in het lage CZV meetgebied (7 – 125 mg O<sub>2</sub>/l) wordt gemeten. Indien de CZV waarde > 125 mg O<sub>2</sub>/l, wordt de CZV waarde bepaald in het hoge CZV meetgebied. In praktijk zou de gemiddelde meetwaarde van 68.2 mg O<sub>2</sub>/l van toepassing zijn voor dit oppervlaktewater.

### 3.3.3. RESULTATEN AFVALWATERS

De 2 afvalwaters zijn 2 reële monsters, gecollecteerd door VMM. Aan het afvalwater M6 werd 7800 mg Cl/l geaddeerd, resulterend in een totaal Cl gehalte van 7800 mg Cl/l. Het afvalwater M7 bevat reeds 4100 mg Cl/l, geen bijkomende additie van chloride werd uitgevoerd. Voor wat betreft het CZV gehalte werden er geen addities uitgevoerd.

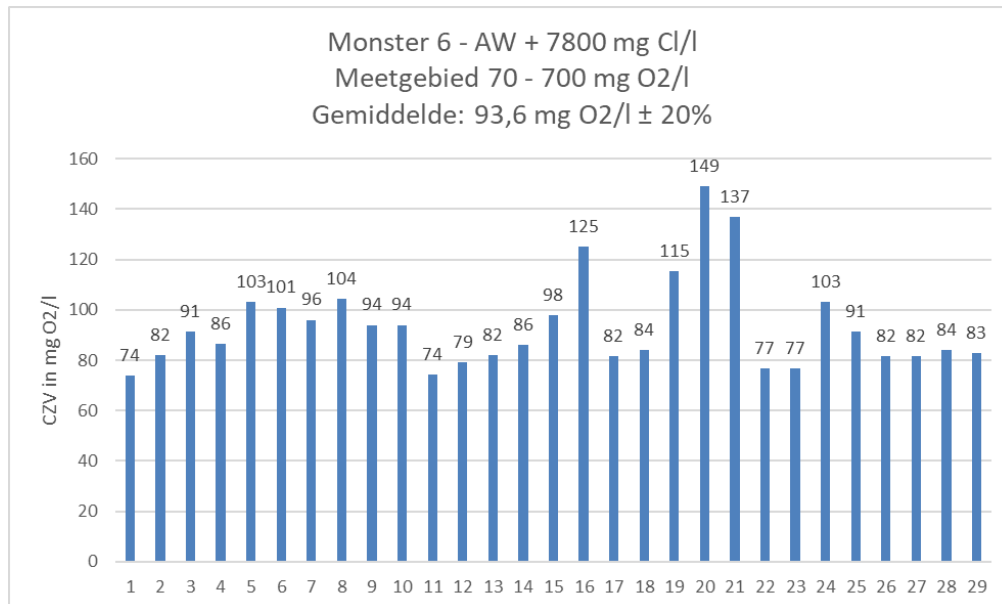
De resultaten bekomen met de kuvettentest zijn weergegeven in Tabel 4. Volgende gegevens werden berekend: aantal metingen, gemiddelde, mediaan en % RSD.

De 2 afvalwaters werden door alle laboratoria in duplo gemeten met de prototype kuvetten LCK 1914 in het hoog CVZ meetgebied voor hoge Cl gehalten. De monsters werden niet verdund. Het afvalwater M7 werd door een aantal laboratoria ook geanalyseerd met de kuvetten LCK 1814 (laag CZV meetgebied/hoog Cl gehalte).

Tabel 4 CZV resultaten voor de 2 afvalwaters

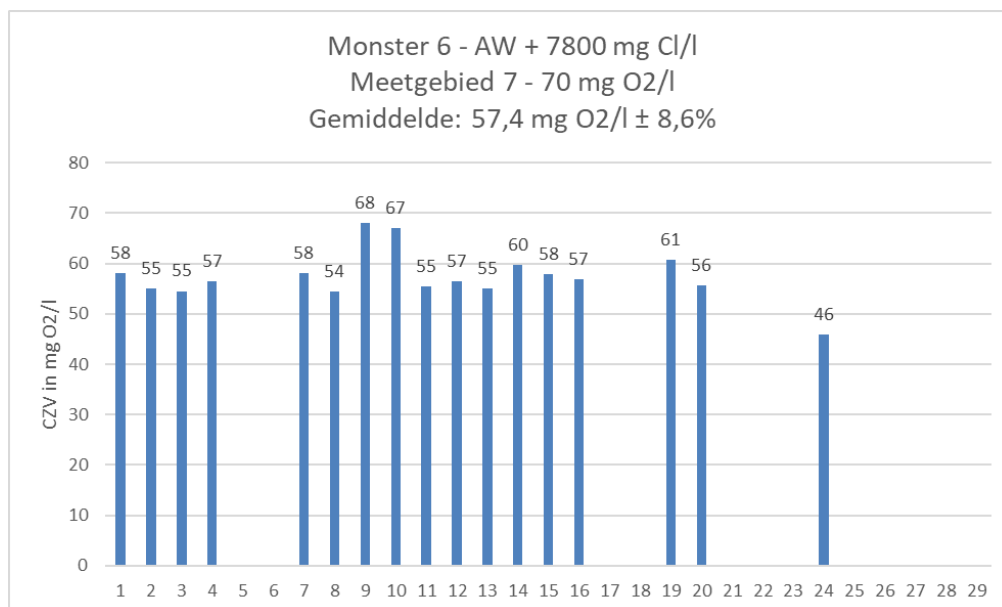
Monster-kuvettype	Cl gehalte mg/l	N	Gemidd. mg O <sub>2</sub> /l	Mediaan mg O <sub>2</sub> /l	% RSD
M6-AW LCK 1914	7800	29	93,6	86,5	20
M6-AW LCK1814	7800	17	57,4	56,5	8,6
M7-AW LCK1914	4100	29	166	160	14

De CZV waarde van het afvalwater M6 heeft een gemiddelde waarde van 93.6 mg O<sub>2</sub>/l met een %RSD van 20%. Figuur 14 toont de individuele waarden. Voor een aantal CZV resultaten zijn verhoogde waarden gemeten. Eliminatie van de 4 hoogste waarden resulteert in een %RSD van 11% en een gemiddelde CZV waarde van 87.6 mg O<sub>2</sub>/l, wat ook beter aansluit bij de mediaan waarde van 86.5 mg O<sub>2</sub>/l. Indien de bijkomende richtlijnen naar uitvoering (zie §3.3.1) worden toegepast, moet het mogelijk zijn om de grotere afwijking van een beperkt aantal laboresultaten bij te sturen.



Figuur 14 CZV resultaten van Monster 6 – afvalwater (hoog meetgebied/hog Cl)

Vermits dit afvalwater M6 een CZV gehalte dicht bij de ondergrens van het meetgebied (70 mg O<sub>2</sub>/l) heeft, werd dit monster door een aantal laboratoria gemeten met de commercieel beschikbare kuvettentest LCK 1814 (laag CZV meetgebied/hog Cl gehalte). Voor deze metingen werd een CZV waarde van 57.4 mg O<sub>2</sub>/l bekomen met een %RSD van 8.6% (zie Figuur 15).



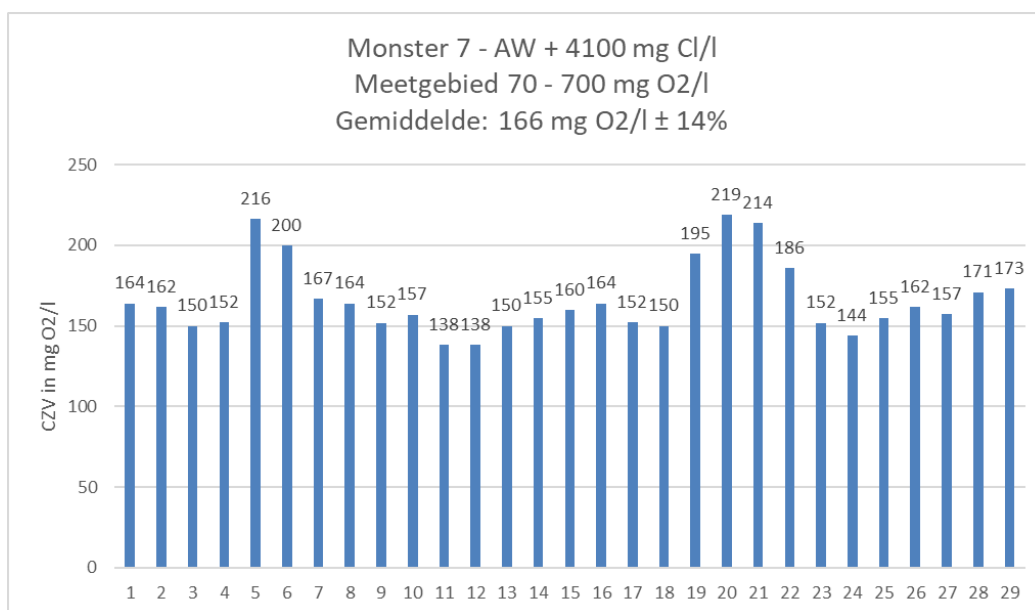
Figuur 15 CZV resultaten van Monster 6 – afvalwater (laag meetgebied/hog Cl)



Deze resultaten bevestigen (naar analogie met het oppervlaktewater) dat de oxidatiecapaciteit van de 2 CZV meetgebieden (laag versus hoog) verschillend is, maar dit is ook van toepassing bij de standaardkuvetten. In het lage CZV meetgebied wordt de gele kleur van  $\text{Cr}^{6+}$  dat niet verbruikt werd tijdens de oxidatie, gemeten (= negatieve kalibratie). In het hoge CZV meetgebied wordt de groene kleur van  $\text{Cr}^{3+}$  dat gevormd wordt tijdens de oxidatie, gemeten (=positieve kalibratie).

Voor de matrix afvalwater is in het WAC opgenomen dat standaard in het hoge CZV meetgebied wordt gemeten. Indien de CZV waarde < 70 mg  $\text{O}_2/\text{l}$ , wordt de CZV waarde bepaald in het lage CZV meetgebied. In praktijk zou de gemiddelde meetwaarde van 93.6 mg  $\text{O}_2/\text{l}$  van toepassing zijn voor dit afvalwater.

De CZV waarde van het afvalwater M7 heeft een gemiddelde waarde van 166 mg  $\text{O}_2/\text{l}$  met een %RSD van 14%. Figuur 16 toont de individuele waarden. Voor een aantal CZV resultaten zijn verhoogde waarden gemeten. Indien de bijkomende richtlijnen naar uitvoering (zie §3.3.1) worden toegepast, moet het mogelijk zijn om de grotere afwijking van een beperkt aantal laboresultaten bij te sturen.



Figuur 16 CZV resultaten van Monster 7 – afvalwater (hoog meetgebied/hog Cl)

### 3.3.4. SAMENVATTENDE RESULTATEN VAN ALLE MONSTERS

In Tabel 5 zijn alle bekomen resultaten gebundeld met berekening van gemiddelde, mediaan, standaard deviatie % RSD, % terugvinding (gemiddelde) en % terugvinding (mediaan) t.o.v. de theoretische waarde.

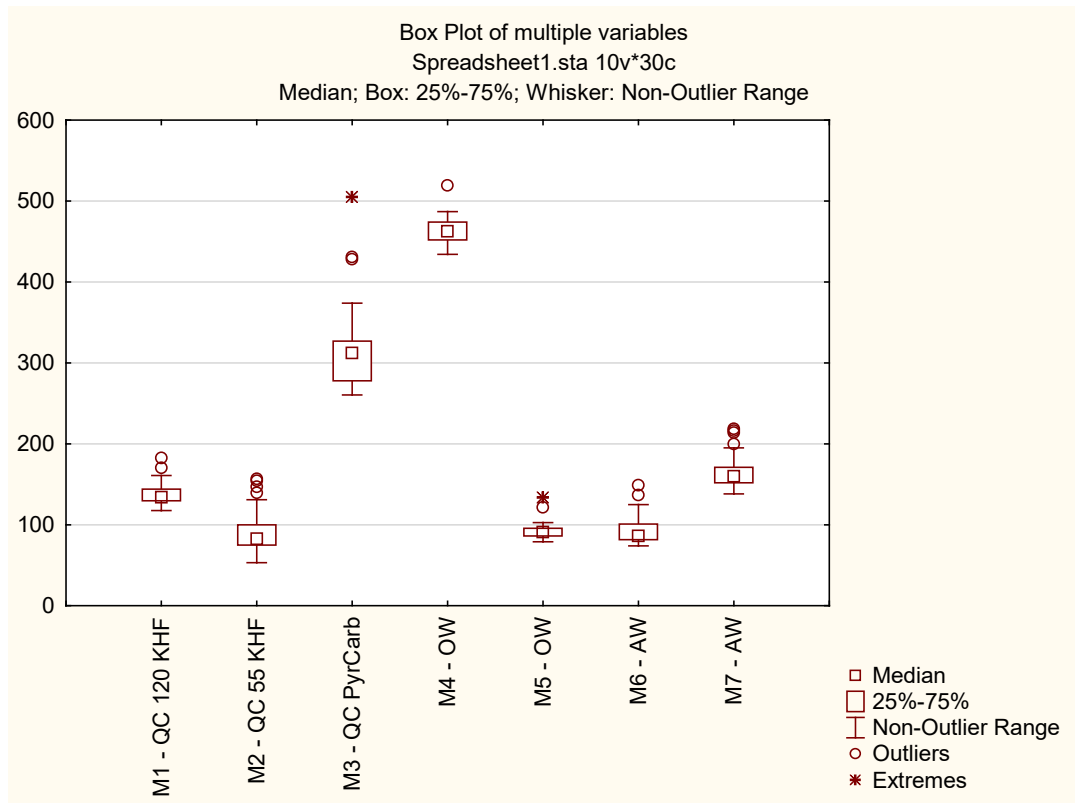
Tabel 5 CVZ resultaten bekomen met kuvettentest LCK 1914

Methode 1 (kuvettentest)		M1 mg $\text{O}_2/\text{l}$	M2 mg $\text{O}_2/\text{l}$	M3 mg $\text{O}_2/\text{l}$	M4 mg $\text{O}_2/\text{l}$	M5 mg $\text{O}_2/\text{l}$	M6 mg $\text{O}_2/\text{l}$	M7 mg $\text{O}_2/\text{l}$
LAB1	Meting 1	134	73	278	453	91	74	164
	Meting 2	134	78	290	465	89	82	162
LAB3	Meting 1	130	73	270	435	84	91	150
	Meting 2	130	58	270	461	93	86	152

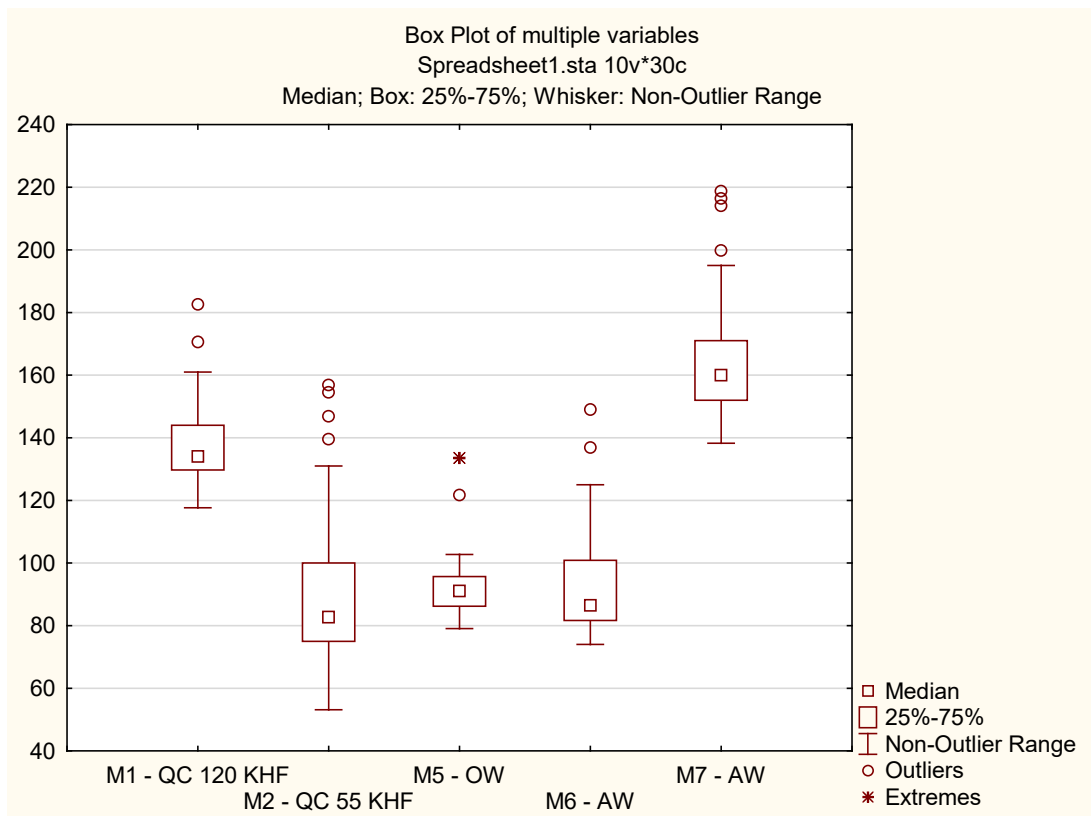
Methode 1 (kuvettentest)		M1 mg O <sub>2</sub> /l	M2 mg O <sub>2</sub> /l	M3 mg O <sub>2</sub> /l	M4 mg O <sub>2</sub> /l	M5 mg O <sub>2</sub> /l	M6 mg O <sub>2</sub> /l	M7 mg O <sub>2</sub> /l
LAB4	Meting 1	161	105	315	465	93	103	216
	Meting 2	161	110	325	467	103	101	200
LAB5	Meting 1	132	155	314	442	87	96	167
	Meting 2	134	131	364	452	86	104	164
LAB6	Meting 1	132	95	505	467	89	94	152
	Meting 2	144	100	431	465	91	94	157
LAB7	Meting 1	122	53	260	444	86	74	138
	Meting 2	118	66	260	448	79	79	138
LAB8	Meting 1	132	80	270	459	93	82	150
	Meting 2	132	75	268	452	86	86	155
LAB9	Meting 1	137	90	332	481	93	98	160
	Meting 2	137	83	327	474	98	125	164
LAB10	Meting 1	123	70	315	477	89	82	152
	Meting 2	123	75	307	460	84	84	150
LAB11	Meting 1	161	139	428	484	103	115	195
	Meting 2	183	157	374	519	103	149	219
	Meting 3	171	147	371	486	122	137	214
LAB12	Meting 1	132	68	310	460	81	77	186
	Meting 2	127	83	312	460	91	77	152
LAB13	Meting 1	159	85	312	436	134	103	144
	Meting 2	147	98	283	434	103	91	155
LAB14	Meting 1	137	80	312	463	89	82	162
	Meting 2	142	88	320	472	84	82	157
LAB15	Meting 1	118	78	275	483	96	84	171
	Meting 2	121	76	278	487	94	83	173
Gemiddelde		138	92	320	464	93	94	166
Mediaan		134	83	312	463	91	86	160
Stdev		16	28	57	19	12	18	22
% RSD		12	31	18	4,0	12	20	14
N		29	29	29	29	29	29	29
% Terugvinding (gemidd.)		112	165	89	-	-	-	-
% Terugvinding (mediaan)		109	148	87	-	-	-	-

In Figuur 17 (alle monsters) en Figuur 18 (monsters met concentratie < 250 mg O<sub>2</sub>/l) zijn per monster de CZV resultaten weergegeven in een boxplot. Voor alle monsters zijn er uitschieters en extreme waarden waarneembaar, steeds resulterend in een overschatting van het CZV gehalte. Deze zijn hoogst waarschijnlijk toe te schrijven aan de praktische uitvoering van de CZV methode. Volgende richtlijnen werden door Hach aangegeven om de uitvoering te optimaliseren:

- Grondig schudden van de kuvet voor gebruik en vervolgens onmiddellijk monster toevoegen om sedimentatie te vermijden.
- Na digestie de kuvetten koelen en minstens 60 minuten wachten vooraleer de spectrofotometrische meting uit te voeren.



Figuur 17 Box plot van de CZV resultaten van de 7 ringtestmonster



Figuur 18 Box plot van de CZV resultaten van de 5 ringtestmonster (CZV < 250 mg O<sub>2</sub>/l)

**3.3.5. VERWERKING DUPLO ANALYSEN**

De laboratoria hebben alle monsters in duplo geanalyseerd. Uit deze data werd de meetspreiding ( $CV_R$ ) van de duplo analyses berekend zoals weergegeven in Tabel 6. Deze gegevens tonen aan dat in het CZV meetgebied tussen 70 en 700 mg  $O_2/l$  de duplo analyses reproduceerbaar kunnen uitgevoerd worden. Voor deze monsters is in de concentratierange 70 - 100 mg  $O_2/l$  de %  $CV_R$  gelegen tussen 6.7 - 7.7%, terwijl bij concentraties > 100 mg  $O_2/l$  deze gelegen is tussen 2.1 - 5.3%.

Tabel 6 Meetspreiding ( $CV_R$ ) van de duplo analysesresultaten voor de 7 ringtestmonsters

$CV_R$ uit duplo in %	aantal	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
		QC 120 KHF	QC 55 KHF	QC PyrCarb	OW	OW	AW	AW
Methode LCK 1914	14	3.5	9.0*	5.3	2.1	6.7	7.7	5.0

\*Concentratie beneden de ondergrens (< 70 mg  $O_2/l$ ) van het hoge CZV meetgebied

**3.3.6. BESLUIT PROEFRONDE**

Volgende bevindingen kunnen geformuleerd worden op basis van de resultaten van deze proefronde:

- De kuvettentest LCK 1914 voor hoog CZV meetgebied (70 – 700 mg  $O_2/l$  en hoog Cl gehalte van 1 – 20 g/l) is bruikbaar, mits bijkomende richtlijnen naar uitvoering
- Bij gebruik van de kuvetten is het noodzakelijk dat de kuvet grondig wordt geschud en onmiddellijk nadien moet het monster worden toegevoegd.
- Na digestie (en koelen tot kamertemperatuur) moet minstens 60 minuten worden gewacht vooraleer spectrofotometrische meting uit te voeren
- Rendement 2,3 Pyridine dicarboxylzuur: lager rendement in vergelijking met de standaard kuvettentest voor hoog CZV meetgebied. Dit werd bevestigd door Hach. Bijkomende testen zullen door Hach worden uitgevoerd om oxidatiecapaciteit te verhogen zodat deze vergelijkbaar is met standaard kuvettentest ( $\geq 80\%$ ). De standaard kuvettentest is conform ISO 15705.
- LCK 1914: blanco correctie is niet nodig, mee genomen in kalibratie
- De resultaten van de duplo metingen tonen aan dat de meetspreiding van de prototype kuvettentesten binnen aanvaardbare grenzen ligt.

## HOOFDSTUK 4. HOE OMGAAN MET BEPALING VAN CZV IN FUNCTIE VAN HET CHLORIDE GEHALTE?

---

### 4.1. BELANG VAN DE INZETBAARHEID VAN KUVETTENTESTEN

Als gevolg van de toxiciteit van kaliumdichromaat heeft de EU in September 2017 een verbod afgedwongen op het toepassen ervan, zoals is opgenomen in bijlage XIV of Regulation (EC) No 1907/2006 REACH-verordening (Commissie verordening nr 348/2013 van 17 April 2013 tot wijziging van Bijlage XIV van REACH). Echter werd een uitzondering gemaakt voor het gebruik van kaliumdichromaat in analytische activiteiten (zoals bijv. CZV). Niettegenstaande wordt er naar gestreefd om het gebruik van kaliumdichromaat tot een minimum te beperken. Bijgevolg is het wenselijk om voor alle CZV bepalingen over de stappen van de de CZV 'macro-methode' met een analyseportie van 10 ml (ISO 6060:1989 *Water quality - Determination of the chemical oxygen demand*) naar de eveneens genormeerde CZV methode met een analyseportie van 2 ml en destructie in een kleinschalige gesloten buis (=kuvettentest) (ISO 15705:2002 *Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed-tube method*). De toepasbaarheid is echter beperkt tot een chloride gehalte van 1000 mg Cl/l.

Door de introductie in 2019 van commercieel beschikbare CZV kuvettentesten voor het lage CZV meetgebied met hoog Cl gehaltes, is het mogelijk om voor het lage CZV meetgebied (7 – 70 mg O<sub>2</sub>/l) volledig over te stappen naar de kuvettentest.

Een volgende stap in dit proces zal zijn om ook de CZV kuvettentesten voor het hoge CZV meetgebied met hoog Cl gehaltes commercieel beschikbaar te maken.

Het grote voordeel van de kuvettentest is het beperkte verbruik van reagentia, maar ook de eenvoud in uitvoering van de meting. De meetkuvet bevat immers alle noodzakelijke chemicaliën in exact afgemeten hoeveelheden, en de gebruiker voegt eenvoudig een gedefinieerde hoeveelheid gehomogeniseerd monster toe. De gesloten kuvet wordt 2 uur verwarmd op 148 ° C in een digestieblok. De kuvet wordt vervolgens gemeten met een vooraf gekalibreerde fotometer. Omdat de reagentiahoeveelheden exact gekend zijn in de kuvet en de verwarming wordt uitgevoerd in een gesloten systeem, is het veiligheidsrisico beperkt vermits contact met de chemicaliën maximaal mogelijk wordt geëlimineerd.

Ook vanuit ecologisch standpunt, geniet de kuvettentest de voorkeur op de 'macro'-methode. Enerzijds worden veel kleinere hoeveelheden van voor het milieu schadelijke chemicaliën gebruikt, en anderzijds is er een ophaalservice beschikbaar voor de gebruikte kuvetten om vervolgens de chemische componenten te recyclen. Door de leverancier werd aangegeven dat zowel Hg, Ag als zwavelzuur, aanwezig in de kuvetten, voor 96 à 98% wordt gerecycleerd. Van de totale kuvet (inclusief glazen kuvet, doppen, verpakking,...) wordt 75% gerecycleerd.

### 4.2. CZV WAARDEN VOOR OPPERVLAKTE- EN AFVALWATER

Om een inschatting te krijgen over het aantal CZV analyses met de relevante CZV concentraties in functie van de matrix en het aantal monsters met Cl gehaltes > 1000 mg/l, werden door VMM gegevens ter beschikking gesteld over het aantal CZV analyses voor oppervlakte- en afvalwaters op jaarbasis. Op basis van de aangeleverde dataset (monitoring data, 2016) werden volgende percentielen afgeleid (Tabel 7). Gezien bij de kuvettentest (cfr ISO 15705) de limiet voor het Cl

gehalte op 1000 mg/l staat, werd eveneens nagegaan hoeveel monsters (%) er een gehalte hebben boven deze limiet.

Tabel 7: Percentielwaarden CZV voor oppervlakte- en afvalwater (VMM, data 2016)

	afvalwater	oppervlaktewater
totaal aantal CZV analyses	18104	9853
	mg O <sub>2</sub> /l	mg O <sub>2</sub> /l
1 percentiel	11	7,3
5 percentiel	17	11
mediaan	80	25
95 percentiel	970	80
99 percentiel	4409	170
	%	%
totaal aantal Cl > 1000 mg/l	8,3%	2,9%

Een verdere detaillering van de samenstelling van de oppervlakte- en afvalwaters in functie van de CZV meetwaarde en het chloride gehalte is beschreven in Tabel 8 en Tabel 9, respectievelijk.

Tabel 8: Oppervlaktewater: Aantal monster (%) in functie van CZV meetgebied en Cl gehalte

	chloride gehalte	oppervlaktewater
totaal aantal CZV analyses	-	9853
Alle CZV waarden	> 1000 mg/l	2.9%
CZV < 125 mg O <sub>2</sub> /l	-	97,1%
CZV tussen 7 - 70 mg O <sub>2</sub> /l	> 1000 mg/l	2.0%*
CZV tussen 70 - 125 mg O <sub>2</sub> /l	> 1000 mg/l	20%*
CZV > 125 mg O <sub>2</sub> /l	> 1000 mg/l	3.0%*

\*x % van de monsters in de aangeven range hebben een Cl gehalte > 1000 mg/l

Tabel 9: Afvalwater: Aantal monsters (%) in functie van CZV meetgebied en Cl gehalte

	chloride gehalte	afvalwater
totaal aantal CZV analyses	-	18104
Alle CZV waarden	> 1000 mg/l	8.3%
CZV tussen 7 - 70 mg O <sub>2</sub> /l	-	48.5%
CZV tussen 7 - 70 mg O <sub>2</sub> /l	> 1000 mg/l	5.6%*
CZV tussen 70 - 700 mg O <sub>2</sub> /l	-	44.8%
CZV tussen 70 - 700 mg O <sub>2</sub> /l	> 1000 mg/l	9.2%*
CZV tussen > 700 mg O <sub>2</sub> /l	-	6.7%
CZV tussen > 700 mg O <sub>2</sub> /l	> 1000 mg/l	21%*

\*x % van de monsters in de aangeven range hebben een Cl gehalte > 1000 mg/l

De bekomen gegevens tonen aan dat voor oppervlakte- en afvalwater de CZV concentraties op een verschillend meetniveau gelegen zijn. Het is bijgevolg wenselijk om de methodiek voor de CZV bepaling op te splitsen in functie van de matrix.

### 4.3. BESPREKING RESULTATEN WERKGROEPVERGADERING WATER PARTIM ANORGANISCHE ANALYSEN

De resultaten van de proefronde en de verdere implementatie van de kuvettentesten werden toegelicht en besproken op de werkgroep wateranalyse anorganische analyses/ Departement Omgeving dd. 17 oktober 2019.

Alle laboratoria zijn voorstander om voor de bepaling van het CZV-gehalte de kuvettentest te implementeren en op termijn de macro-methode uit te faseren. Voor de bepaling van het CZV-gehalte (zowel laag als hoog CZV) met lage chloride gehalten, zijn standaard kuvetten conform ISO 15705 op de commerciële markt beschikbaar. Voor de bepaling van het CZV-gehalte in het laag meetgebied en bij hoog chloride gehalte (1 – 20 g/l Cl), zijn er commerciële kuvettentesten beschikbaar. Voor de bepaling van het CZV-gehalte in het hoog meetgebied en bij hoog chloride gehalte (1 – 20 g/l Cl) zijn er nog geen commerciële kuvettentesten beschikbaar. Deze zullen hoogst waarschijnlijk in de loop van 2020 op de markt komen.

Zoals besproken tijdens de werkgroep zal 2020 een overgangsjaar zijn en worden bijgevolg in de WAC compendium methode WAC/III/D/020 een aantal opties opengelaten. Bedoeling is om te streven naar een methodiek waarbij voor alle metingen de kuvettentest kan gebruikt worden en waar het niet noodzakelijk is de macro-methode toe te passen of het monster te verdunnen in functie van het aanwezige chloride gehalte. Wanneer de kuvetten met hoog Cl gehalte in 2020 commercieel beschikbaar zijn, geniet deze methode in 2020 de voorkeur boven de alternatieven. Het verdunnen in functie van het Cl gehalte en de toepassing van de macro-methode zal bij de MB 2021 goedkeuring en bij beschikbaarheid van commerciële kuvettentesten niet meer worden opgenomen.

### 4.4. WIJZIGING WAC/III/D/020 METHODE VOOR MB 2020 GOEDKEURING

Gezien voor oppervlakte- en afvalwater de CZV concentraties op een verschillend meetniveau gelegen zijn, is de methodiek voor de CZV bepaling opgesplitst in functie van de matrix. In WAC/III/D/020 *Bepaling van het chemisch zuurstofverbruik (CZV)* werd volgende methodiek beschreven in functie van het matrixtype:

Voor de bepaling van het CZV gehalte in oppervlaktewater wordt de kleinschalig gesloten buismethode (of kuvettentest) toegepast (conform ISO 15705). Volgende methodiek is van toepassing:

Bij een chloride gehalte kleiner dan 1000 mg/l<sup>1</sup>:

- Bij een **CZV range van 7 tot 125 mg O<sub>2</sub>/l (= routine)** wordt het monster standaard gemeten in het laag meetgebied
- Bij een CZV range van 125 tot 700 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster gemeten in het hoog meetgebied (125 – 700 mg O<sub>2</sub>/l)
- Bij een CZV waarde > 700 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster verdund tot een CZV gehalte < 700 mg O<sub>2</sub>/l en gemeten in het hoog meetgebied (125 – 700 mg O<sub>2</sub>/l)

---

<sup>1</sup> Volgens specificaties leverancier

Bij een chloride gehalte groter dan 1000 mg/l<sup>1</sup>:

- Bij een **CZV range van 7 tot 70 mg O<sub>2</sub>/l (=routine)** wordt het monster standaard gemeten in het laag meetgebied met kuvetten hoog Cl gehalte (7 – 70 mg O<sub>2</sub>/l)
- Bij een CZV range van 70 tot 125 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster verdund tot een CZV gehalte < 70 mg O<sub>2</sub>/l en gemeten in het laag meetgebied.
- Bij een CZV waarde van 125 tot 700 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster gemeten in het hoog meetgebied met kuvettentest hoog Cl gehalte (70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l) of worden deze verdund tot een chloride concentratie juist beneden de grens van 1000 mg Cl/l voorafgaandelijk aan de analyse.
- Bij een CZV waarde > 700 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster verdund tot een CZV gehalte < 700 mg O<sub>2</sub>/l en gemeten in het hoog meetgebied met de geschikte kuvetten. Indien nodig, verdunnen tot een chloride concentratie juist beneden de grens van 1000 mg Cl/l voorafgaandelijk aan de analyse.

Voor de bepaling van het CZV gehalte in afvalwater wordt de kleinschalig gesloten buismethode (of kuvettentest) toegepast (conform ISO 15705). Volgende methodiek is van toepassing:

Bij een chloride gehalte kleiner dan 1000 mg/l<sup>1</sup>:

- Bij een **CZV range van 70 tot 700 mg O<sub>2</sub>/l (= routine)** wordt het monster standaard gemeten in het hoog meetgebied (70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l)
- Bij een CZV waarde > 700 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster verdund tot een CZV gehalte < 700 mg O<sub>2</sub>/l en gemeten in het hoog meetgebied (70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l)
- Bij een CZV waarde < 70 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster gemeten in het laag meetgebied (7 – 70 mg O<sub>2</sub>/l)

Bij een chloride gehalte groter dan 1000 mg/l<sup>1</sup>:

- Bij een **CZV range van 70 tot 700 mg O<sub>2</sub>/l (=routine)** wordt het monster standaard gemeten in het hoog meetgebied met kuvetten hoog Cl gehalte (70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l) of worden deze verdund tot een chloride concentratie juist beneden de grens van 1000 mg Cl/l voorafgaandelijk aan de analyse.
- Bij een CZV waarde van > 700 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster verdund tot een CZV gehalte < 700 mg O<sub>2</sub>/l en gemeten in het hoog meetgebied met de geschikte kuvetten. Indien nodig, verdunnen tot een chloride concentratie juist beneden de grens van 1000 mg Cl/l voorafgaandelijk aan de analyse.
- Bij een CZV waarde < 70 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster gemeten in het laag meetgebied met kuvetten hoog Cl gehalte (7 – 70 mg O<sub>2</sub>/l)

Opmerking: De macro-methode mag voor afvalwater worden toegepast.

Het verdunnen in functie van het Cl gehalte en de toepassing van de macro-methode zal bij de MB 2021 goedkeuring (en bij beschikbaarheid van commerciële kuvettentesten) niet meer worden opgenomen.

### 4.5. KWALITEITSCONTROLES KUVETTENTEST IN WAC/III/D/020

Wat betreft de kwaliteitscontroles voor de kuvettentest werd het volgende opgenomen in de WAC methode:



Bij elke analysereeks (i.e. per destructieblok en per meetgebied) worden volgende controles meegenomen:

- Bij een chloride gehalte kleiner dan 1000 mg/l:
  - Laag CZV meetgebied:
    - Blanco controle: eis < 7 mg O<sub>2</sub>/l
    - Controlemonster: Kaliumwaterstofphtalaat ± 30 mg O<sub>2</sub>/l (basis milieukwaliteitsnorm)), opvolging in controlekaart
  - Hoog CZV meetgebied: controlemonster: 2,3-pyridine dicarboxylzuur 417 mg O<sub>2</sub>/l, rendement ≥ 80%
- Bij een chloride gehalte groter dan 1000 mg/l:
  - Laag CZV meetgebied:
    - Blanco controle: eis < 7 mg O<sub>2</sub>/l
    - Controlemonster: Kaliumwaterstofphtalaat ± 30 mg O<sub>2</sub>/l met hoge Cl concentratie (bijv. 10000 mg/l), opvolging in controlekaart
  - Hoog CZV meetgebied: controlemonster: 2,3-pyridine dicarboxylzuur 417 mg O<sub>2</sub>/l met hoge Cl concentratie (bijv. 10000 mg/l), opvolging in controlekaart

## HOOFDSTUK 5. BESLUIT

---

In het kader van deze studie werd een proefronde georganiseerd om de inzetbaarheid/ haalbaarheid van 'nieuwe' kuvettentests voor de bepaling van hoge CZV-gehaltenes (70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l) te evalueren voor waterige monsters met een chloride gehalte > 1000 mg Cl/l. Een aantal controlemonsters, oppervlakte- en afvalwaters met hoog Cl gehalte werden aan de deelnemende laboratoria aangeboden voor evaluatie. Destructie- en analyse apparatuur, tezamen met de nodige kuvetten, werden door de leverancier ter beschikking gesteld. De leverancier heeft eveneens de nodige informatie en opleiding gegeven aan de laboratoria om van start te kunnen gaan met de 'nieuwe' kuvetten.

De resultaten van de proefronde (zie besluit §3.3.6) werden toegelicht en besproken op de werkgroep wateranalyse anorganische / Departement Omgeving (dd. 17/10/2019).

Voor de matrix *oppervlaktewater* was in WAC/III/D/020 MB 2019 (versie oktober 2018) reeds de kuvettentest voorzien voor alle CZV bepalingen, met de macro-methode als alternatief. Voor WAC/III/D/020 MB 2020 (versie oktober 2019) zal de macro-methode niet meer mogen toegepast worden en dienen alle CZV bepalingen in oppervlaktewater met de kuvettentest worden uitgevoerd. De methodiek werd in de WAC methode nog verder verfijnd zoals beschreven in paragraaf 4.4.

Voor de matrix *afvalwater* werd in de werkgroep afgesproken om de kuvettentest voor alle CZV bepalingen (inclusief voor monsters met hoog Cl gehalte) op te nemen in WAC/III/D/020 MB 2020 (versie oktober 2019). Gezien de kuvettentest voor hoog CZV en hoog Cl gehalte momenteel nog niet commercieel beschikbaar is, zal de macro-methode voorlopig als alternatief behouden blijven. Voor de bepaling van het CZV gehalte in afvalwater is volgende methodiek van toepassing:

Bij een chloride gehalte kleiner dan 1000 mg/l<sup>1</sup>:

- Bij een **CZV range van 70 tot 700 mg O<sub>2</sub>/l (= routine)** wordt het monster standaard gemeten in het hoog meetgebied (70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l)
- Bij een CZV waarde > 700 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster verdund tot een CZV gehalte < 700 mg O<sub>2</sub>/l en gemeten in het hoog meetgebied (70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l)
- Bij een CZV waarde < 70 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster gemeten in het laag meetgebied (7 – 70 mg O<sub>2</sub>/l)

Bij een chloride gehalte groter dan 1000 mg/l<sup>1</sup>:

- Bij een **CZV range van 70 tot 700 mg O<sub>2</sub>/l (=routine)** wordt het monster standaard gemeten in het hoog meetgebied met kuvetten hoog Cl gehalte (70 – 700 mg O<sub>2</sub>/l) of worden deze verdund tot een chloride concentratie juist beneden de grens van 1000 mg Cl/l voorafgaandelijk aan de analyse.
- Bij een CZV waarde van > 700 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster verdund tot een CZV gehalte < 700 mg O<sub>2</sub>/l en gemeten in het hoog meetgebied met de geschikte kuvetten. Indien nodig, verdunnen tot een chloride concentratie juist beneden de grens van 1000 mg Cl/l voorafgaandelijk aan de analyse.
- Bij een CZV waarde < 70 mg O<sub>2</sub>/l wordt het monster gemeten in het laag meetgebied met kuvetten hoog Cl gehalte (7 – 70 mg O<sub>2</sub>/l)

Het verdunnen in functie van het Cl gehalte en de toepassing van de macro-methode zal bij de MB 2021 goedkeuring (en bij beschikbaarheid van commerciële kuvettentesten) niet meer worden opgenomen.

## LITERATUURLIJST

---

<sup>1</sup> ISO 6060:1989 Water quality - Determination of the chemical oxygen demand.

<sup>2</sup> ISO 15705:2002 Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed-tube method.

<sup>3</sup> C. Vanhoof, J. De Wit en K. Tirez, *Proefronde CZV voor kleinschalige gesloten buis methode bij hoge chloride gehalten*, VITO rapport 2019/SCT/R/1819, januari 2019,  
[https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/2019\\_Rapport\\_proefronde\\_CZV\\_met\\_hoog\\_Cl\\_finaal.pdf](https://esites.vito.be/sites/reflabos/onderzoeksrapporten/Online%20documenten/2019_Rapport_proefronde_CZV_met_hoog_Cl_finaal.pdf)