

Eindrapport

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

C. Vanhoof, J. De Wit en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van Departement Omgeving:  
2019/SCT/R/1819

Januari 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 het Chemisch Zuurstof Verbruik.

Als alternatieve methode voor CZV werd o.a. onderzoek verricht naar de bepaling van het totaal organisch koolstof (TOC). In een uitgebreide monitoringsstudie uitgevoerd op afvalwater afkomstig van verschillende industriële sectoren door de Vlaamse milieumaatschappij werd een gemiddelde CZV/TOC ratio van 3 afgeleid, echter was de variabiliteit op de CZV/TOC ratio te groot voor een eenduidige omrekening.

Voor wat betreft de reductie van de hoeveelheid kaliumdichromaat als reagens bij de CZV analyse zelf, is naast de 'macro-methode' met een analyseportie van 10 ml (ISO 6060:1989) eveneens de CZV methode genormeerd, gebruik makend van een analyseportie van 2 ml en destructie in een kleinschalige gesloten buis (ISO 15705:2002). Sinds 2005 zijn in het WAC zowel de "macro-methode" als de kleinschalige gesloten buis (zogenoemde "kuvettentest") opgenomen. Het is echter de intentie om enkel de kleinschalige gesloten buis methode te weerhouden omwille van de eenvoud en automatisatie enerzijds en de retourname van de reagentia door de kuvettentest leverancier anderzijds.

De toepasbaarheid van de kleinschalige gesloten buis methode is echter beperkt tot een chloride gehalte van 1000 mg Cl/l. Door leveranciers van kuvettentests werden in 2017 prototypes ontwikkeld van de kleinschalig gesloten buismethode (in het laag meetgebied) voor de bepaling van het CZV-gehalte in waterige monsters met een chloride gehalte > 1000 mg Cl/l.

In het kader van deze studie werd een proefronde georganiseerd om de inzetbaarheid/ haalbaarheid van deze 'nieuwe' kuvettentest te evalueren. 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 beide leveranciers ter beschikking gesteld. De leveranciers hebben eveneens de nodige informatie en opleiding gegeven aan de laboratoria om van start te kunnen gaan met de 'nieuwe' kuvetten en de bijhorende voorbehandeling, indien van toepassing.

De resultaten van de proefronde en dit onderzoek werden toegelicht en besproken op de werkgroep wateranalyse anorganische / Departement Omgeving (dd. 08/02/2018 en 07/06/2018). Voor de matrix oppervlaktewater werd in de werkgroep voorgesteld om enkel in het laag meetgebied te analyseren en het meetgebied uit te breiden van 7 tot 125 mg O<sub>2</sub>/l. Indien het chloride gehalte > 1000 mg/l, dan dient de "nieuwe" kuvettentest te worden gebruikt. Het is de intentie om enkel nog het gebruik van de kuvettentest in het WAC te weerhouden en de macro-methode uit te faseren. Gezien de nieuwe kuvettentest (> 1000 mg Cl/l) pas commercieel beschikbaar werden gesteld in december 2018, werd afgesproken om pas in WAC MB 2020 de CZV macromethode voor oppervlaktewater te schrappen.

Voor de matrix afvalwater wordt voorgesteld om de ondergrens van het hoog meetgebied kuvettentest te verlagen tot 50 mg O<sub>2</sub>/l. Er wordt gestreefd om het CZV-gehalte in afvalwater in het

hoog meetgebied te analyseren, omwille van de grotere oxidatiesterkte (en bijgevolg hogere terugvindingen voor moeilijk afbreekbare organische verbindingen). Echter, voor afvalwater met chloride gehalten  $> 1000$  mg Cl/l stelt zich momenteel een probleem, gezien de resultaten van de proefronde aantonen dat de huidig beschikbare kuvettentest (hoog meetgebied) resulteert in een hoge meetspreiding en afwijkende resultaten. Een leverancier is momenteel bezig met de ontwikkeling van een kuvettentest voor het hoog meetgebied en chloride gehalten  $> 1000$  mg Cl/l en prototypes worden hiervan in 2019 verwacht. Gezien er nog geen volledig sluitend alternatief is voor het vervangen van de CZV macromethode voor afvalwater werd in de werkgroep wateranalyse anorganische (dd. 11/10/2018) voorgesteld om voor deze matrix nog geen aanpassingen aan het WAC door te voeren en de huidige werkwijze te behouden in 2019 (incl. meetgebied).

Het is de intentie om in 2019 de kuvettentest voor het hoog meetgebied / hoog chloridegehalte uit te testen en een proefronde te organiseren. Bij gunstige evaluatie zal deze methodiek voor afvalwater in WAC 2020 eveneens 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. Proefronde CZV met hoog chloride gehalte</b>	<b>3</b>
2.1. <i>Beschrijving methoden</i>	3
2.1.1. Methode 1	3
2.1.2. Methode 2	5
2.2. <i>Organisatie proefronde</i>	8
2.3. <i>Resultaten proefronde</i>	9
2.3.1. Resultaten macro-methode (laag en hoog meetgebied)	9
2.3.2. Resultaten methode 1 (Kuvettentest, laag meetgebied)	11
2.3.3. Resultaten methode 2 (Kuvettentest, laag en hoog meetgebied)	13
2.3.4. Verwerking resultaten per monster met de verschillende methoden	15
2.3.5. Bijkomende metingen met kuvettentest van methode 1	19
2.3.6. Resultaten monster 7	20
2.3.7. Verwerking duplo analyses	21
2.3.8. Opmerkingen geformuleerd door de deelnemende laboratoria	22
2.3.9. Besluit proefronde	22
<b>HOOFDSTUK 3. Hoe omgaan met bepaling van CZV met hoog chloride gehalte?</b>	<b>24</b>
3.1. <i>Huidige situatie</i>	24
3.2. <i>Voorstel van wijziging WAC methode</i>	24
<b>HOOFDSTUK 4. Besluit</b>	<b>27</b>
<b>Literatuurlijst</b>	<b>28</b>

## LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Samenstelling van de monsters voor de proefronde CZV met hoog CI	9
Tabel 2 CVZ resultaten bekomen met de macro-methode (laag meetgebied)	10
Tabel 3 CVZ resultaten bekomen met de macro-methode (hoog meetgebied)	11
Tabel 4 CVZ resultaten bekomen met Methode 1 (Kuvettentest)	11
Tabel 5 CVZ resultaten bekomen met Methode 2 Laag (Kuvettentest)	13
Tabel 6 CVZ resultaten bekomen met Methode 2 Hoog (Kuvettentest)	14
Tabel 7 Verwerking CVZ resultaten bekomen met alle methoden in het laag meetgebied (Macro-methode-laag, methode 1 en methode 2 Laag)	19
Tabel 8 Bijkomende metingen lab 10 met methode 1 (kuvettentest, laag meetgebied)	20
Tabel 9 Metingen labo 1 met verschillende instrument settings	20
Tabel 10 CZV resultaten voor monster M7 met methode 2	21
Tabel 11 Meetspreiding ( $CV_R$ ) van de duplo analyseresultaten voor de verschillende methoden ifv het monster	21
Tabel 12: percentielwaarden CZV voor oppervlakte- en afvalwater (VMM, data 2016)	24

---

**LIJST VAN FIGUREN**

Figuur 1 Procedure voor de bepaling van CZV met hoog Cl volgens Methode 1	4
Figuur 2 Destructie en CZV met meting met methode 1	5
Figuur 3 Chloride depletie van methode 2	6
Figuur 4 CZV bepaling na Cl depletie volgens methode 2	7
Figuur 5 L: Toevoeging zwavelzuur aan monster (in ijsbad); R: verdrijven van chloride	7
Figuur 6 Chloride test	8
Figuur 7 Destructie en meting van CZV volgens methode 2	8
Figuur 8 CVZ resultaten voor M1 (KHftalaat) en M2 (KHftalaat + hoog Cl) voor de 4 methoden	15
Figuur 9 CVZ resultaten voor M1 (KHftalaat) en M2 (KHftalaat + hoog Cl) voor de 3 methoden (laag meetgebied)	16
Figuur 10 CVZ resultaten voor M3 (KHftalaat + hoog Cl) voor de 3 methoden (laag meetgebied)	17
Figuur 11 CVZ resultaten voor M5 en M6 (oppervlaktewaters + hoog Cl) voor de 3 methoden (laag meetgebied)	18
Figuur 12 CVZ resultaten voor M8 en M9 (afvalwaters + hoog Cl) voor de 3 methoden (laag meetgebied)	18
Figuur 13 CVZ resultaten voor M3, M5, M6, M8 en M9 voor de 3 methoden (laag meetgebied)	19
Figuur 14 Meetspreiding ( $CV_R$ ) uit de duplo analyseresultaten voor de verschillende methoden ifv het monster	22





## 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 zal de EU in September 2017 een verbod afdwingen 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 wordt een uitzondering gemaakt voor het gebruik van kaliumdichromaat in analytische activiteiten (zoals bijv. CZV). Niettegenstaande zou het wenselijk zijn om volledig te kunnen overstappen naar de CZV in een 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 (op korte termijn) kunnen vervangen worden indien er een alternatieve kleinschalige gesloten buis methode (kuvettentest) beschikbaar zou zijn voor monsters met een laag CZV-gehalte en een chloride gehalte > 1000 mg Cl/l. Momenteel wordt volgende methodiek toegepast bij het gebruik van kuvettentesten volgens ISO 15705:

- Bepaal het chloride gehalte
- Indien nodig, verdun het monster tot een chloride gehalte < 1000 mg/l
- Meet de CZV waarde in het hoog meetgebied
- Indien nodig, meet CZV in het laag meetgebied

Bij zeer hoge Cl waarden moet het monster sterk verdund worden en kan niet meer worden voldaan aan de eis van rapportagegrens van < 7 mg O<sub>2</sub>/l. Om een CZV meetwaarde te bekomen dient de macro-methode toegepast te worden. Bijgevolg is het wenselijk om een kuvettentest ter beschikking te hebben die toelaat om CZV waarden met hoog chloride gehalte te meten.

Door de firma's Merck en Hach is momenteel een dergelijk alternatief in ontwikkeling en zijn sinds kort kuvettentesten (nog in ontwerpfase) beschikbaar. Door VMM werd – in het kader van lopende monitoring opdracht - een vergelijkende studie uitgevoerd tussen deze nieuwe methodiek en de huidige WAC methode op een aantal monsters met een laag CZV-gehalte en een hoog Cl (Br)-gehalte. Deze werd als gunstig geëvalueerd en bijgevolg werd de nieuwe methodiek verder onderzocht.

In deze studie werd een proefronde georganiseerd om de inzetbaarheid/haalbaarheid van deze 'nieuwe' kuvettentest 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 beide leveranciers ter beschikking gesteld. De leveranciers hebben eveneens de nodige informatie en opleiding gegeven aan de laboratoria om van start te kunnen gaan met de 'nieuwe' kuvetten en de bijhorende voorbehandeling, indien van toepassing.

Dit onderzoek kadert in een haalbaarheidsstudie naar de inzetbaarheid van de CZV kuvettentest bij aanwezigheid van hoog Cl gehalte. Bijgevolg wordt er minder accent gelegd op de statistische aanpak/verwerking, maar wordt 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 en 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. PROEFRONDE CZV MET HOOG CHLORIDE GEHALTE

---

### 2.1. BESCHRIJVING METHODEN

Voor de beoordeling van de inzetbaarheid van de kleinschalig gesloten buismethode (kuvettentest) voor de bepaling van CZV met hoog Cl gehalte, werden 2 methoden geëvalueerd. Deze zijn aangeboden door 2 verschillende leveranciers:

- Methode 1: Hach
- Methode 2: Merck

De wijze waarop beide methoden omgaan met de hoge chloride interferentie om een juiste CZV bepaling uit te voeren, is verschillend.

Bij methode 1 wordt kwiksulfaat in de kuvet toegevoegd om chloriden te maskeren. Er moet geen bijkomende voorbehandelingsstap worden uitgevoerd. Deze specifieke kuvetten zijn alleen beschikbaar in het lage meetgebied van 7 tot 70 mg O<sub>2</sub>/l.

Bij methode 2 wordt het chloridegehalte van het watermonster door depletie met zwavelzuur en een HCl absorber verwijderd. Het watermonster wordt vervolgens geoxideerd met een hete zwavelzuuroplossing van kaliumdichromaat, met zilversulfaat als katalysator. Residueel chloride is gemaskeerd met kwiksulfaat. De concentratie van de niet-verbruikte gele Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ionen is vervolgens fotometrisch bepaald. De chloride-depletiemethode komt overeen met DIN 38409-41-2.<sup>3</sup> De meetmethode komt overeen met ISO 15705 en is beschikbaar in 2 meetgebieden: 5 - 60 mg O<sub>2</sub>/l en 50 - 3000 mg O<sub>2</sub>/l .

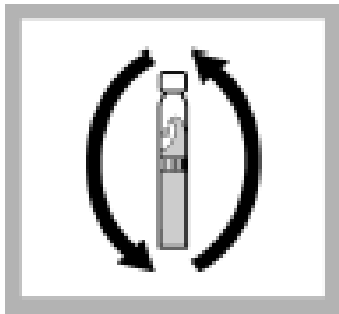
Een gedetailleerde beschrijving van beide methoden is hieronder terug te vinden.

#### 2.1.1. METHODE 1

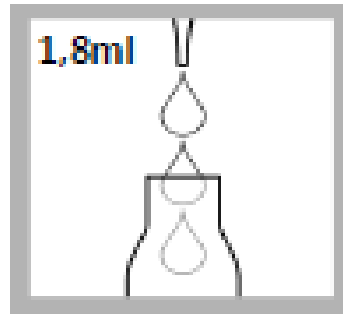
De kuvetten voor de bepaling van CZV met hoog Cl gehalte bevatten zwavelzuur en kaliumdichromaat oplossing om te reageren met de aanwezige oxideerbare substanties in de aanwezigheid van zilversulfaat als katalysator. Chloride wordt gemaskeerd door kwiksulfaat en is aanwezig in de kuvet. De reductie in de gele verkleuring van Cr<sup>6+</sup> wordt spectrofotometrisch geëvalueerd.

De methode is toepasbaar voor afvalwater, proceswater en oppervlaktewater met een CZV waarde van 7 tot 70 mg O<sub>2</sub>/l en een chloride gehalte van 2000 tot 20000 mg/l. Het is aan te raden om meerdere verdunningen en/of dopering van het monster uit te voeren om mogelijke interferenties en een onderschatting van het CZV resultaat uit te sluiten. De toe te passen stappen van de procedure is beschreven in Figuur 1. Hierbij dient opgemerkt dat de in deze studie gebruikte testkit een prototype was. De procedure van de eind 2018 commercieel beschikbaar gestelde testkit (LCK1814) is in Annex opgenomen. Voor wat betreft de chlorideconcentraties worden er 3 ranges (1.5-5 g/L, 5-10 g/L en 10-20 g/L) onderscheiden, terwijl in het prototype slechts 2 chlorideranges werden onderscheiden (2-7.5 g/L en 7.5-20 g/L).

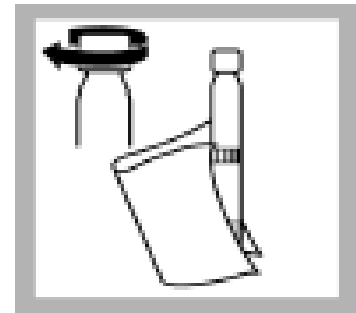
**Procedure**



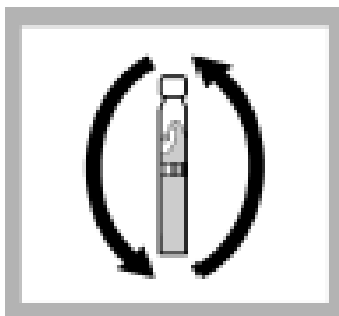
**1.** Invert cuvette a few times to bring sediment into suspension.



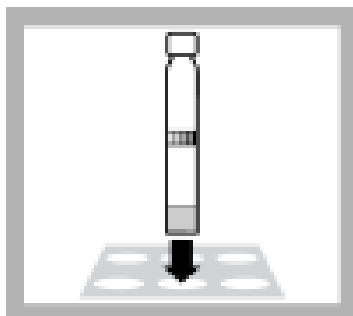
**2.** Carefully pipette 1,8 ml of sample.



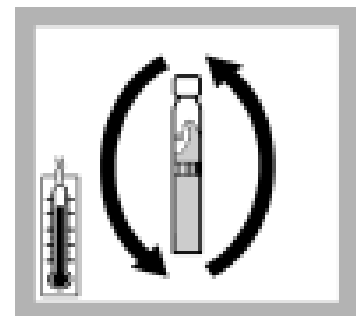
**3.** Close the cuvette, thoroughly clean the outside of the cuvette.



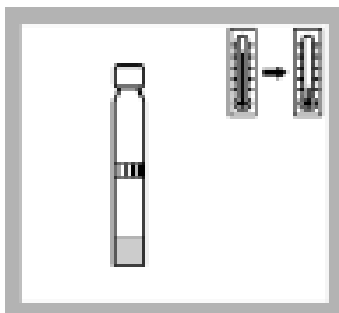
**4.** Invert.



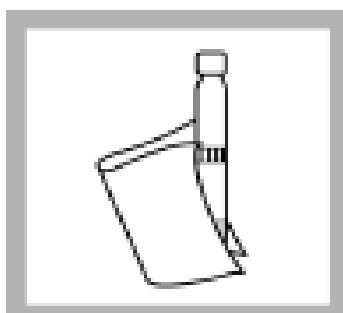
**5.** Heat in the thermostat for 2 hours at 148 °C.



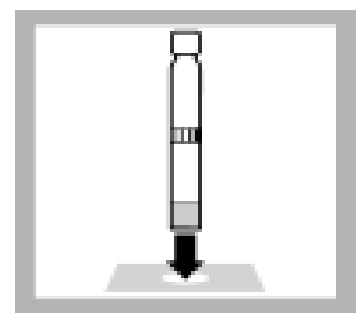
**6.** Remove the hot cuvette. Carefully invert twice, transfer the cuvette into rack.



**7.** Allow to cool to room temperature.



**8.** Thoroughly clean the outside of the cuvette



**10.** Select 'Absorption Mode' and enter wavelength 348 nm. Press 'Zero', insert cuvette and press 'Read'.

*Figur 1 Procedure voor de bepaling van CZV met hoog Cl volgens Methode 1*

De CZV wordt berekend met volgende formule:

$$\text{CZV} = \text{gemeten absorptie [at 348 nm]} * \text{Factor} - \text{Constante}$$

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

DR5000	Calibration Data [348nm]	
	Factor	Constant
2 - 7,5g/l Chloride	-58,43	-89,81
7,5 - 20g/l Chloride	-64,90	-90,50

DR5000	Calibration Data [348nm]	
	Factor	Constant
2 - 7,5g/l Chloride	-58,20	-89,83
7,5 - 20g/l Chloride	-64,70	-90,48

DR3900	Calibration Data [348nm]	
	Factor	Constant
2 - 7,5g/l Chloride	-58,57	-89,97
7,5 - 20g/l Chloride	-64,82	-90,50

DR2800	Calibration Data [348nm]	
	Factor	Constant
2 - 7,5g/l Chloride	-58,92	-90,26
7,5 - 20g/l Chloride	-64,93	-90,39

DR1900	Calibration Data [348nm]	
	Factor	Constant
2 - 7,5g/l Chloride	-59,92	-90,93
7,5 - 20g/l Chloride	-66,31	-92,50

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.



Figuur 2 Destructie en CZV met meting met methode 1

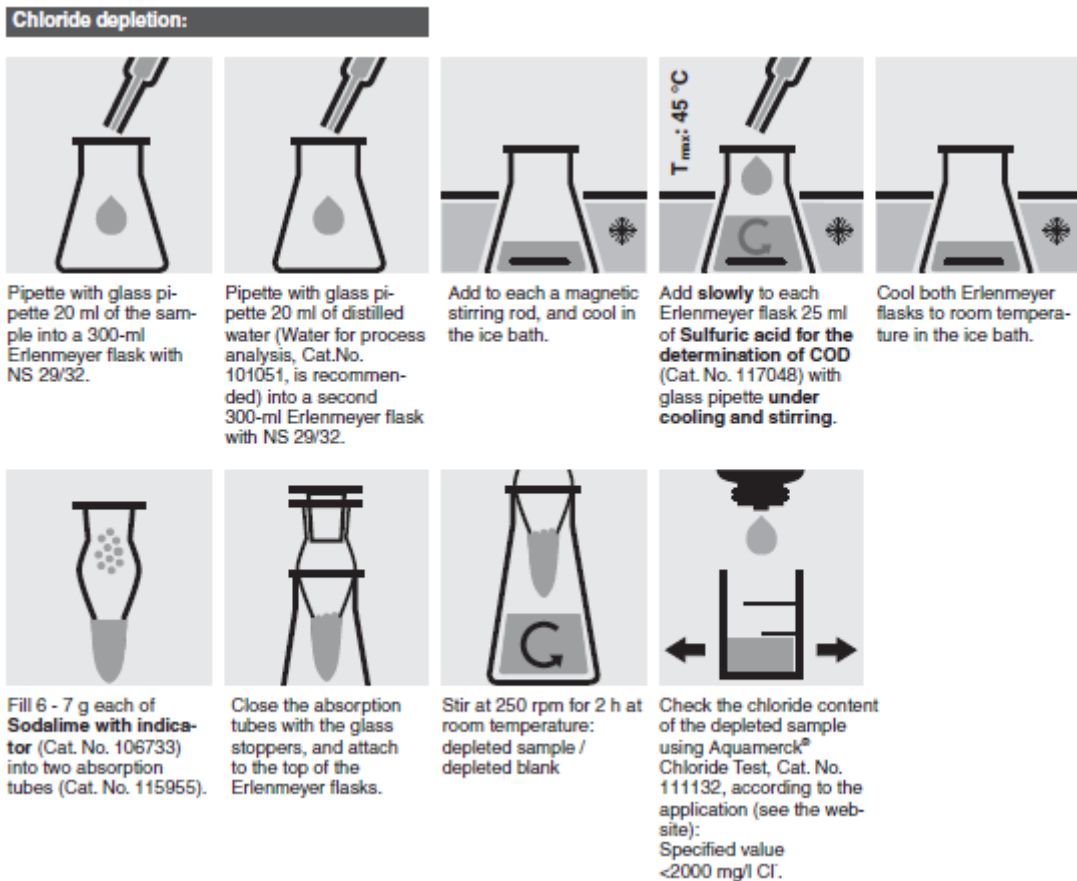
### 2.1.2. METHODE 2

Bij methode 2 wordt het chloridegehalte van het watermonster door depletie met zwavelzuur en een HCl absorber verwijderd. De standaard procedure is in staat om tot 20000 mg/l Cl te behandelen. Verhogen van de hoeveelheid zwavelzuur kan hogere concentraties aan Cl verwijderen. Het zo voorbehandelde monster wordt toegevoegd aan de nieuw ontwikkelde CZV-buis met een speciaal zwavelzuur-watmengsel om de zwavelzuur:water verhouding volgens de voorgeschreven norm te respecteren. Het watermonster wordt vervolgens geoxideerd met een hete zwavelzuuroplossing van kaliumdichromaat, met zilversulfaat als katalysator. Residueel chloride is gemaskeerd met kwiksulfaat. De concentratie van de niet-verbruikte gele  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ionen wordt vervolgens fotometrisch bepaald. De chloride-depletiemethode komt overeen met DIN 38409-41-2. De meetmethode komt overeen met ISO 15705.

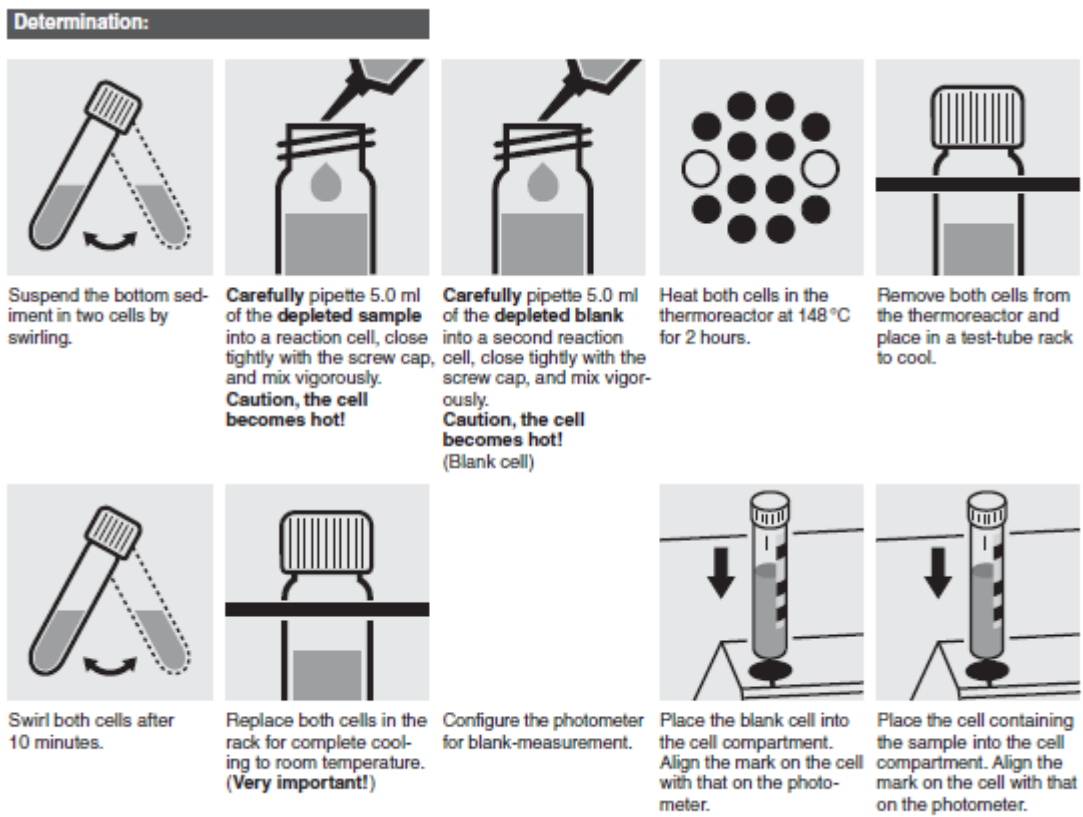
De methode is toepasbaar voor zeewater, marine water, brak water, industrieel afvalwater, grondwater met hoog Cl gehalte, koel- en ketelwater. De kuvetten hebben een meetgebied van 5 - 60 mg O<sub>2</sub>/l en 50 - 3000 mg O<sub>2</sub>/l.

Voor deze applicatie werd een nieuwe kwaliteit zwavelzuur van 95 - 97% met een CZV-niveau dat wordt gecontroleerd en gespecificeerd als lager dan 5 mg/l, op de markt aangeboden. Hiermee wordt de garantie gegeven dat alle CZV-blanco waarden hebben met een zeer lage impact van CZV afkomstig van het zwavelzuur.

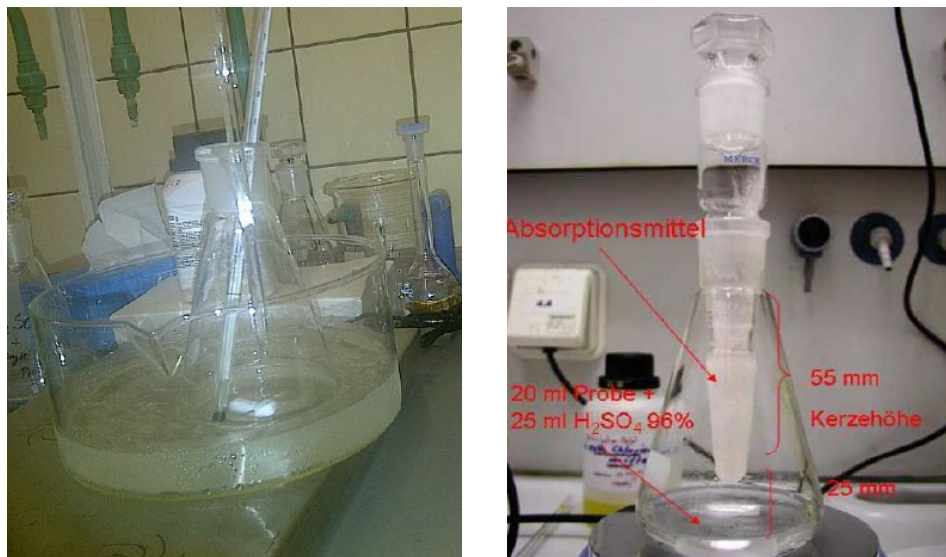
In Figuur 3 en Figuur 4 zijn schematisch de verschillende stappen van de procedure weergegeven.



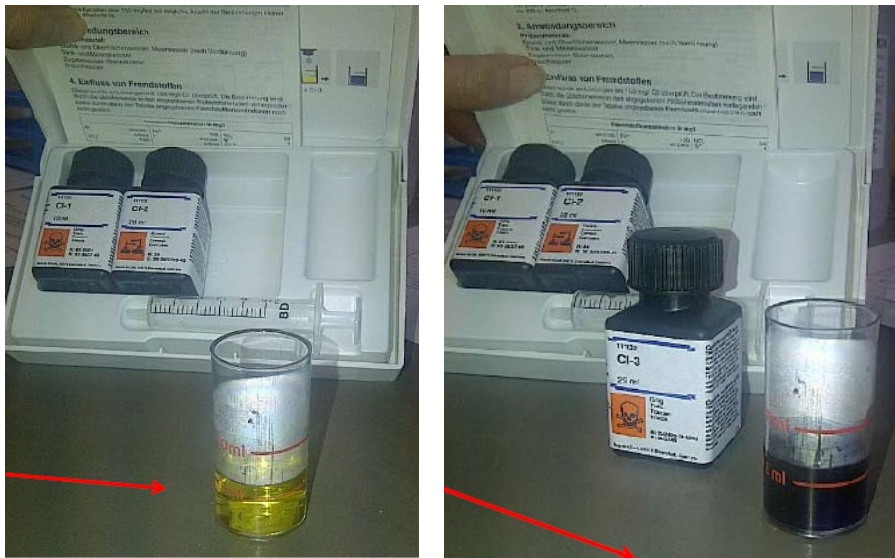
Figuur 3 Chloride depletie van methode 2



Figuur 4 CZV bepaling na Cl depletie volgens methode 2



Figuur 5 L: Toevoeging zwavelzuur aan monster (in ijsbad); R: verdrijven van chloride



Figuur 6 Chloride test



Figuur 7 Destructie en meting van CZV volgens methode 2

## 2.2. ORGANISATIE PROEFRONDE

Aan deze proefronde werd deelgenomen door 15 laboratoria: SGS, Laboratorium Ecce, VMM, LOVAP, PCM, BDB, Monsanto, Labo Derva, Labo Iliano, Servaco, Vynova, Covestro, BASF, PIH en VITO. Door 14 laboratoria werd methode 1 geëvalueerd en door 6 laboratoria methode 2. De CZV 'macro-methode', de huidige referentiemethode conform WAC/III/D/020, werd door 6 laboratoria toegepast.

De monsters van de proefronde CZV met hoog Cl werden verdeeld op woensdag 20 september 2017 aan de deelnemende laboratoria. Van elk monster werd 250 ml aangeleverd. Alle monsters zijn geconserveerd met  $H_2SO_4$ . Als rapporteerdatum werd vrijdag 27 oktober 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)
2017-1/XX	Monster CZV -	M1 QC	0	KHftalaat	294
2017-2/XX	Monster CZV -	M2 QC	15000	KHftalaat	294
2017-3/XX	Monster CZV -	M3 QC	15000	KHftalaat	70,5
2017-4/XX	Monster CZV -	M4 QC	0	2,3 pyridine carboxylzuur	158
2017-5/XX	Monster CZV -	M5 OW	18000	-	-
2017-6/XX	Monster CZV -	M6 OW	20000	-	-
2017-7/XX	Monster CZV -	M7 AW	8000	-	-
2017-8/XX	Monster CZV -	M8 AW	19000	-	-
2017-9/XX	Monster CZV -	M9 AW	20000	-	-

QC: kwaliteitscontrole; OW: oppervlaktewater; AW: afvalwater

Bij monster 1 en 2 werd meegegeven dat het monster 5X moet verdund worden bij meting in het laag meetgebied.

De reële monsters (oppervlakte- en afvalwaters) bevatten weinig deeltjes en dienen bijgevolg niet mechanisch gemixt te worden.

### 2.3. RESULTATEN PROEFRONDE

De resultaten gerapporteerd door de laboratoria worden in deze paragraaf weergegeven en besproken. De metingen van methode 1 (kuvettentest, laag meetgebied) werden uitgevoerd met verschillende types spectrofotometers: DR 2800, DR 3900 en DR5000.

De resultaten van het monster M7 zijn gesitueerd beneden de rapporteergrens van < 7 mg O<sub>2</sub>/l en worden bijgevolg niet mee opgenomen in de verdere verwerking van de resultaten. Er werd enkel een evaluatie uitgevoerd of er geen vals positieve resultaten werden gerapporteerd.

#### 2.3.1. RESULTATEN MACRO-METHODE (LAAG EN HOOG MEETGEBIED)

De resultaten bekomen met de macro-methode zijn weergegeven in Tabel 2 en Tabel 3 voor het laag en hoog meetgebied, respectievelijk. Voor elk monster zijn resultaten (in duplo) gerapporteerd. Per monster zijn volgende gegevens berekend: gemiddelde, standaard deviatie, % RSD, aantal metingen en % terugvinding van de QA/QC monsters (M1 –M2 – M3 –M4).

In het laag meetgebied zijn de QA/QC monsters M1 (KHftalaat) en M2 (KHftalaat + hoog Cl) gemeten in een 5-voudige verdunning. Het QA/QC monster M3 (KHftalaat + hoog Cl) werd steeds onverdund geanalyseerd.

Uit Tabel 2 valt af te leiden dat de aanwezigheid van Cl leidt tot een verhoging van de meetspreiding, gaande van 3.1% (geen Cl aanwezig), over 5.8% (3000 mg/l Cl), tot 11% (15000 mg/l Cl). Voor deze monsters is de gemiddelde terugvinding binnen aanvaardbare grenzen. Bij meting in het hoog meetgebied (Tabel 3) wordt vastgesteld dat bij aanwezigheid van Cl er een positieve interferentie optreedt. Zonder aanwezigheid van Cl bedraagt de terugvinding 97%, deze verhoogt naar 119% voor 3000 mg/l Cl, en tot 267% bij 15000 mg/l Cl. Het laboratorium dat deze meting heeft uitgevoerd, heeft aangegeven dat alle bepalingen werden uitgevoerd met aangepaste blanco's voorzien van de juiste hoeveelheid kwiksulfaat volgens de aangegeven chloriden en bij ieder staal werd eveneens de aangepaste hoeveelheid kwiksulfaat toegevoegd. Hetzelfde laboratorium heeft ook de macro-methode in het laag meetgebied toegepast en bekomt voor deze QA/QC monsters (alsook de andere monsters) de juiste resultaten.

Het QA/QC monster M4 (2,3 pyridine carboxylzuur) heeft een gemiddelde terugvinding van 31% met een %RSD van 31%. De lage terugvinding is te verwachten bij deze QA/QC. Meting van dit monster in het hoog meetgebied (Tabel 3) resulteert, zoals te verwachten in een goede terugvinding (91%) met een meetspreiding van 0.5%.

Tabel 2 CVZ resultaten bekomen met de macro-methode (laag meetgebied)

Macromethode		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	M8 mg O <sub>2</sub> /l	M9 mg O <sub>2</sub> /l
LAB4	Meting 1	297	289	67	58	31	33	63	68
	Meting 2	293	290	75	54	33	30	65	73
LAB8	Meting 1	320	327	74	51	51	43	73	76
	Meting 2	294	314	94	62	54	62	70	91
LAB10	Meting 1	288	298	70	68	31	29	65	71
	Meting 2	294	299	74	47	42	39	77	81
LAB12	Meting 1	294	259	72	48	18	32	71	80
	Meting 2	292	283	78	41	34	43	62	60
LAB13	Meting 1	308	291	64	-	14	14	51	56
	Meting 2	305	297	83	-	16	13	51	61
LAB14	Meting 1	300	300	70	15*	16	30	54	41
	Meting 2	-	-	-	-	36	37	38	70
Gemiddelde		299	295	75	54	31	34	62	69
Stdev		9.2	17	8.2	8.6	13	13	11	13
% RSD		3.1	5.8	11	16	43	39	18	19
N		11	11	11	8	12	12	12	12
% Terugvinding		102	100	106	34	-	-	-	-

\*Uitschieter: niet opgenomen bij de berekeningen

Tabel 3 CVZ resultaten bekomen met de macro-methode (hoog meetgebied)

Macromethode		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	M8 mg O <sub>2</sub> /l	M9 mg O <sub>2</sub> /l
LAB10	Meting 1	286	344	181	144	209	191	204	196
	Meting 2	283	358	195	143	176	210	160	159
Gemiddelde		285	351	188	144	193	201	182	178
Stdev		2.1	9.9	9.9	0.7	23	13	31	26
% RSD		0.7	2.8	5.3	0.5	12	6.7	17	15
N		2	2	2	2	2	2	2	2
% Terugvinding		97	119	267	91	-	-	-	-

Meting van de monsters M5 en M6 (oppervlaktewaters met hoog Cl) in het laag meetgebied resulteert in een gemiddelde CZV waarde van 31 en 34 mg O<sub>2</sub>/l, respectievelijk, met een spreiding van ± 40%. De monsters M8 en M9 (afvalwaters met hoog Cl) geven een gemiddelde CZV waarde van 62 en 69 mg O<sub>2</sub>/l, respectievelijk, met een spreiding van ± 19%. De monsters M5, M6, M8 en M9 gemeten in het hoog meetgebied met de macro-methode, resulteren allemaal in een significante overschatting van het meetresultaat. De aanwezigheid van het hoge Cl gehalte (± 19000 mg/l Cl) wordt met de toegepaste procedure niet voldoende gemaskeerd. Bij de verdere evaluatie zullen steeds de resultaten van de macro-methode (laag meetgebied) als referentiewaarden worden gehanteerd.

### 2.3.2. RESULTATEN METHODE 1 (KUVETTENTEST, LAAG MEETGEBIED)

De resultaten bekomen met methode 1 (kuvettentest, laag meetgebied) zijn weergegeven in Tabel 4. Voor elk monster zijn resultaten (in duplo) gerapporteerd. Per monster zijn volgende gegevens berekend: gemiddelde, standaard deviatie, % RSD, aantal metingen en % terugvinding van de QA/QC monsters (M1 –M2 – M3 –M4).

De QA/QC monsters M1 (KHftalaat) en M2 (KHftalaat + hoog Cl) zijn gemeten in een 5-voudige verdunning. Het QA/QC monster M3 (KHftalaat + hoog Cl) werd onverdund geanalyseerd. Uit de resultaten valt af te leiden dat de aanwezigheid van Cl leidt tot een beperkte verhoging van de meetspreiding (range van 2.2% tot 6.5%) bij verhoging van het chloride gehalte. Deze spreiding ligt lager dan bij toepassing van de macro-methode (laag meetgebied). De bekomen terugvinding van de QA/QC monsters ligt tussen 102 en 105%.

Het QA/QC monster M4 (2,3 pyridine carboxylzuur) heeft een gemiddelde terugvinding van 22% met een %RSD van 29%. De lage terugvinding is te verwachten bij deze QA/QC en bevestigt deze van de macro-methode (laag meetgebied).

Tabel 4 CVZ resultaten bekomen met Methode 1 (Kuvettentest)

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	M8 mg O <sub>2</sub> /l	M9 mg O <sub>2</sub> /l
LAB1	Meting 1	324	320	73	31	15	18	58	64
	Meting 2	299	313	79	26	30	41	68	65
LAB3	Meting 1	296	284	71	46	25	25	53	63
	Meting 2	296	287	71	48	25	25	54	59

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	M8 mg O <sub>2</sub> /l	M9 mg O <sub>2</sub> /l
LAB4	Meting 1	299	279	71	18	9.4	12	53	60
	Meting 2	303	298	71	19	9.4	12	52	59
LAB5	Meting 1	294	296	71	-	20	28	59	65
	Meting 2	292	297	71	-	19	29	58	65
LAB6	Meting 1	298	298	72		23	28	58	66
	Meting 2	299	296	74		25	25	57	65
LAB7	Meting 1	296	310	71	-	20	<	57	66
	Meting 2	298	315	73	-	22	<	54	65
LAB8	Meting 1	294	315	86	30	51	41	83	86
	Meting 2	292	310	83	30	46	51	59	81
LAB9	Meting 1	305	310	73	-	21	24	62	67
	Meting 2	307	312	73	-	20	25	62	67
LAB10	Meting 1	307	299	84	-	80	79	79	85
	Meting 2	293	312	84	-	80	80	81	82
LAB11	Meting 1	308	304	74	41	21	25	59	65
	Meting 2	300	300	71	38	20	23	60	63
LAB12	Meting 1	298	297	71	-	30	28	58	76
	Meting 2	296	298	72	-	31	34	60	67
LAB13	Meting 1	299	291	75	-	20	23	62	71
	Meting 2	296	297	68	-	29	23	59	53
LAB14	Meting 1	307	296	71	40	26	25	64	65
	Meting 2	299	290	72	43	23	24	57	65
LAB15	Meting 1	298	304	73	48	23	25	58	65
	Meting 2	302	297	71	-	25	26	59	65
Gemiddelde		300	301	74	35	28	31	61	67
Stdev		6.6	10	4.8	10	17	16	7.9	7.8
% RSD		2.2	3.4	6.5	29	60	54	13	12
N		28	28	28	13	28	26	28	28
% Terugvinding		102	102	105	22	-	-	-	-

Meting van de monsters M5 en M6 (oppervlaktewaters met hoog Cl) in het laag meetgebied resulteert in een gemiddelde CZV waarde van 28 en 31 mg O<sub>2</sub>/l, respectievelijk, met een spreiding van 60 en 54%, respectievelijk. De monsters M8 en M9 (afvalwaters met hoog Cl) geven een gemiddelde CZV waarde van 61 en 67 mg O<sub>2</sub>/l, respectievelijk, met een spreiding van ± 13%. De bekomen waarden bevestigen deze van de macro-methode (laag meetgebied).

De hogere meetspreiding is toe te schrijven aan de resultaten van Lab 8 en 10, die voor alle monsters een zekere bias vertonen. Bijkomende toelichting hieromtrent is beschreven in paragraaf 2.3.5. Indien de resultaten van deze labo's niet in rekening gebracht worden, daalt de meetspreiding voor de monsters M5 en M6 naar ± 25%, en voor de monsters M8 en M9 naar ± 6,5%.

**2.3.3. RESULTATEN METHODE 2 (KUVETTENTEST, LAAG EN HOOG MEETGEBIED)**

De resultaten bekomen met methode 2 (kuvettentest) zijn weergegeven in Tabel 5 en Tabel 6 voor het laag en hoog meetgebied, respectievelijk. Voor elk monster zijn resultaten (in duplo) gerapporteerd. Per monster zijn volgende gegevens berekend: gemiddelde, standaard deviatie, % RSD, aantal metingen en % terugvinding van de QA/QC monsters (M1 –M2 – M3 –M4).

In het laag meetgebied zijn de QA/QC monsters M1 (KHftalaat) en M2 (KHftalaat + hoog Cl) gemeten in een 5-voudige verdunning (tenzij anders vermeld). Het QA/QC monster M3 (KHftalaat + hoog Cl) werd steeds onverdund geanalyseerd (tenzij anders vermeld).

Voor de monsters M1 en M2 wordt in het laag meetgebied een goede terugvinding ( $\pm 100\%$ ) bekomen. De spreiding van M1 ligt hoger in vergelijking met de referentiemethode (8.9% tov 3.1%), maar dit is hoofdzakelijk toe te schrijven aan 1 resultaat (van 363 mg O<sub>2</sub>/l, zie Figuur 9). Verwijdering van deze uitschieter uit de dataset leidt tot een meetspreiding van 4.1%. Bij de monsters M1 en M2 is er geen onderscheid in spreiding bij aan-of afwezigheid van chloride gehalte. In het hoog meetgebied bedraagt de gemiddelde terugvinding deze QA/QC monsters 89 en 113%, respectievelijk, met een meetspreiding van 24% en 42%, respectievelijk. In vergelijking met de referentiemethode (laag meetgebied) zijn deze resultaten kwalitatief beduidend minder.

Het laag meetgebied van de kuvetten is beperkt tot 60 mg O<sub>2</sub>/l, wat maakt dat het monster M3 (gehalte van 70.5 mg O<sub>2</sub>/l) meestal leidt tot een 'overrange HI' aanduiding. Gerapporteerde waarden (eventueel na verdunning) leiden tot een gemiddelde terugvinding van 83%. Twee laboratoria hebben het monster M3 ook in het hoog meetgebied mee gemeten, resulterend in een 'LO' resultaat en een resultaat van 91 mg O<sub>2</sub>/L (terugvinding van 128%).

Het QA/QC monster M4 (2,3 pyridine carboxylzuur) werd door 1 laboratorium in het laag meetgebied gemeten, resulterend in een gemiddelde terugvinding van 29%. De lage terugvinding is te verwachten bij deze QA/QC en bevestigt deze van de macro-methode (laag meetgebied). De resultaten bekomen in het hoog meetgebied resulteren in een gemiddelde terugvinding van 78% met een meetspreiding van 51%.

Tabel 5 CVZ resultaten bekomen met Methode 2 Laag (Kuvettentest)

Methode 2 Laag (Kuvettentest)		M1 mg O <sub>2</sub> /l	M2 mg O <sub>2</sub> /l	M3 <sup>(1)</sup> 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	M8 mg O <sub>2</sub> /l	M9 mg O <sub>2</sub> /l
LAB3	Meting 1	305	306	>60	-	12	15	56	60
	Meting 2	310	321	>60	-	14	16	56	56
LAB8	Meting 1	276	285	62	-	6.5	5.3	47	50
	Meting 2	293	292	HI	-	5.2	5.9	38	46
LAB1 2	Meting 1	280	284	HI	-	16	19	51	57
	Meting 2	282	281	HI	-	21	17	49	57
LAB1 4	Meting 1	HI	HI	HI	46	18	28	HI	HI
	Meting 2	363 <sup>(2)</sup>	297 <sup>(2)</sup>	55	-	-	-	51 <sup>(3)</sup>	63 <sup>(3)</sup>
LAB1 5	Meting 1	-	-	-	-	15	HI	-	-
	Meting 2	-	-	-	-	15	-	-	-

Methode 2 Laag (Kuvettentest)		M1 mg O <sub>2</sub> /l	M2 mg O <sub>2</sub> /l	M3 <sup>(1)</sup> 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	M8 mg O <sub>2</sub> /l	M9 mg O <sub>2</sub> /l
LAB1	Meting 1	288	292	HI	-	13	7.4	53	58
6	Meting 2	294	295	HI	-	10	9.3	47	53
Gemiddelde		299	295	58	46	13	14	50	56
Stdev		27	12	4.7	-	4.8	7.4	5.6	5.2
% RSD		8.9 (4.1 <sup>(4)</sup> )	4.2	8.0	-	36	54	11	9.4
N		9	9	2	1	11	9	9	9
% Terugvinding		102	100	83	29	-	-	-	

<sup>(1)</sup> Meetgebied is beperkt tot 60 mg O<sub>2</sub>/l. Bijgevolg liggen de meeste resultaten overrange.

<sup>(2)</sup> 10x verdund geanalyseerd.

<sup>(3)</sup> 2x verdund geanalyseerd

<sup>(4)</sup> Meetspreiding met verwijdering van uitschieter van 363 mg O<sub>2</sub>/l

Wat betreft de monsters M5 en M6 (oppervlaktewaters met hoog Cl) wordt in het laag meetgebied een gemiddelde waarde bekomen van 13 en 14 mg O<sub>2</sub>/l, respectievelijk, met een spreiding van 36 en 54%, respectievelijk. Voor de monsters M8 en M9 (afvalwaters met hoog Cl) wordt in het laag meetgebied een gemiddelde waarde bekomen van 50 en 56 mg O<sub>2</sub>/l, respectievelijk, met een spreiding van 11 en 9.4%, respectievelijk. Voor beide watertypes liggen de gemiddelde gemeten waarden lager dan met de referentiemethode, de meetspreidingen zijn vergelijkbaar.

Meting van de monsters M6, M8 en M9 werd door 2 laboratoria in het hoog meetgebied uitgevoerd. Bij laboratorium 15 leidt dit tot significant hogere waarden t.o.v. meetwaarde van macro-methode (laag meetgebied), terwijl bij laboratorium 14 de indicatie 'LO' gegeven wordt, wat de waarde van de macro-methode (laag meetgebied) bevestigt.

Tabel 6 CVZ resultaten bekomen met Methode 2 Hoog (Kuvettentest)

Methode 2 Hoog (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	M8 mg O <sub>2</sub> /l	M9 mg O <sub>2</sub> /l
LAB3	Meting 1	295	312	-	52	-	-	-	-
	Meting 2	299	281	-	58	-	-	-	-
LAB8	Meting 1	307	310	-	200	-	-	-	-
	Meting 2	289	422	-	181	-	-	-	-
LAB12	Meting 1	284	463	-	147	-	-	-	-
	Meting 2	207	658	-	103	-	-	-	-
LAB14	Meting 1	210	221	LO	34	-	-	LO	LO
	Meting 2	-	-	-	-	-	-	-	-
LAB15	Meting 1	321	336	92	164	-	125	90	89
	Meting 2	323	305	89	176	-	128	149	116
LAB16	Meting 1	160	180	-	LO	-	-	-	-
	Meting 2	168	182	-	LO	-	-	-	-
Gemiddelde		260	334	91	124		127	120	103
Stdev		62	139	2.1	63		2.1	42	19
% RSD		24	42	2.3	51		1.7	35	19

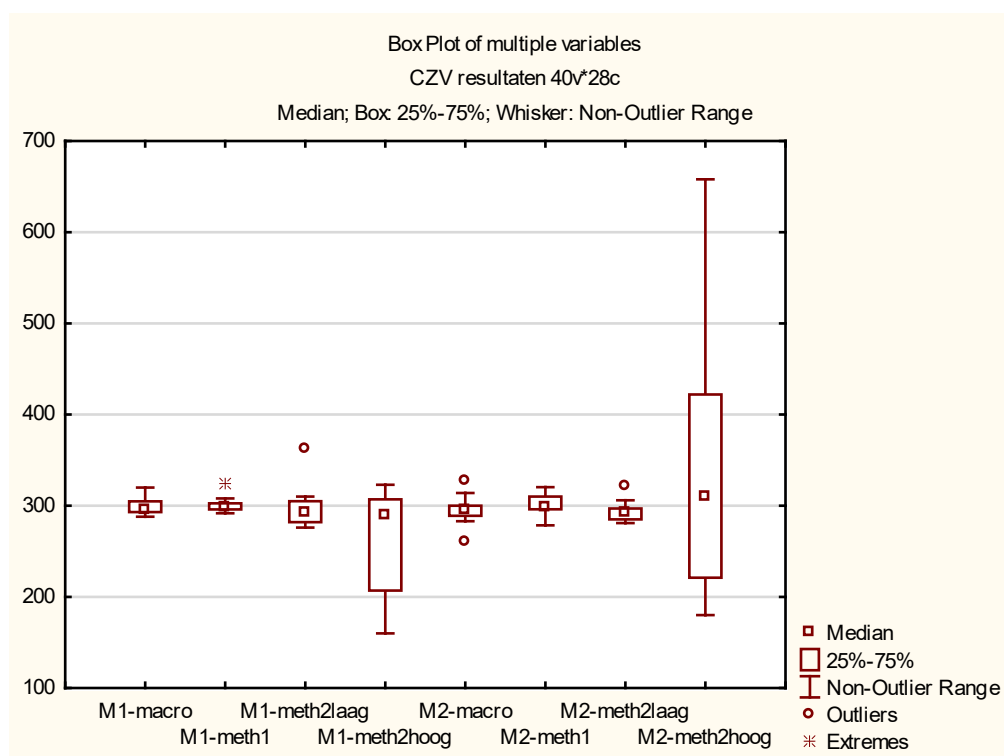
Methode 2 Hoog (Kuvettentest)	M1 mg O <sub>2</sub> /l	M2 mg O <sub>2</sub> /l	M3 mg O <sub>2</sub> /l	M4 mg O <sub>2</sub> /l	M5 mg O <sub>2</sub> /l	M6 mg O <sub>2</sub> /l	M8 mg O <sub>2</sub> /l	M9 mg O <sub>2</sub> /l
N	11	11	2	9		2	2	2
% Terugvinding	89	113	128	78	-	-	-	-

De resultaten werden besproken met de fabrikant. Bij de metingen (in het hoge meetgebied) werden kuvetten gebruikt met een meetrange van 50 tot 3000 mg O<sub>2</sub>/l. De aangeboden monsters hebben allen een CZV waarde in het onderste deel van dit meetgebied (< 10% van de hoogste waarde). De spreiding op de resultaten en de hoge waarden zijn bijgevolg toe te wijzen aan de meetfout. Voor dit meetgebied bedraagt de methode detectielimiet (MDL) immers 52 mg O<sub>2</sub>/l met een juistheid van ± 44 mg O<sub>2</sub>/l. Voor het bepalen van deze CZV waarden dient een ander meetrange gebruikt te worden.

#### 2.3.4. VERWERKING RESULTATEN PER MONSTER MET DE VERSCHILLENDE METHODEN

De CZV resultaten bekomen met de verschillende methoden werden verwerkt per monster. In Figuur 8 zijn de CVZ resultaten weergegeven voor M1 (KHftalaat) en M2 (KHftalaat + hoog Cl) bekomen met de 4 methoden:

- macro-methode: laag meetgebied
- methode 1: kuvettentest laag meetgebied
- methode 2 laag: kuvettentest laag meetgebied
- methode 2 hoog: kuvettentest hoog meetgebied

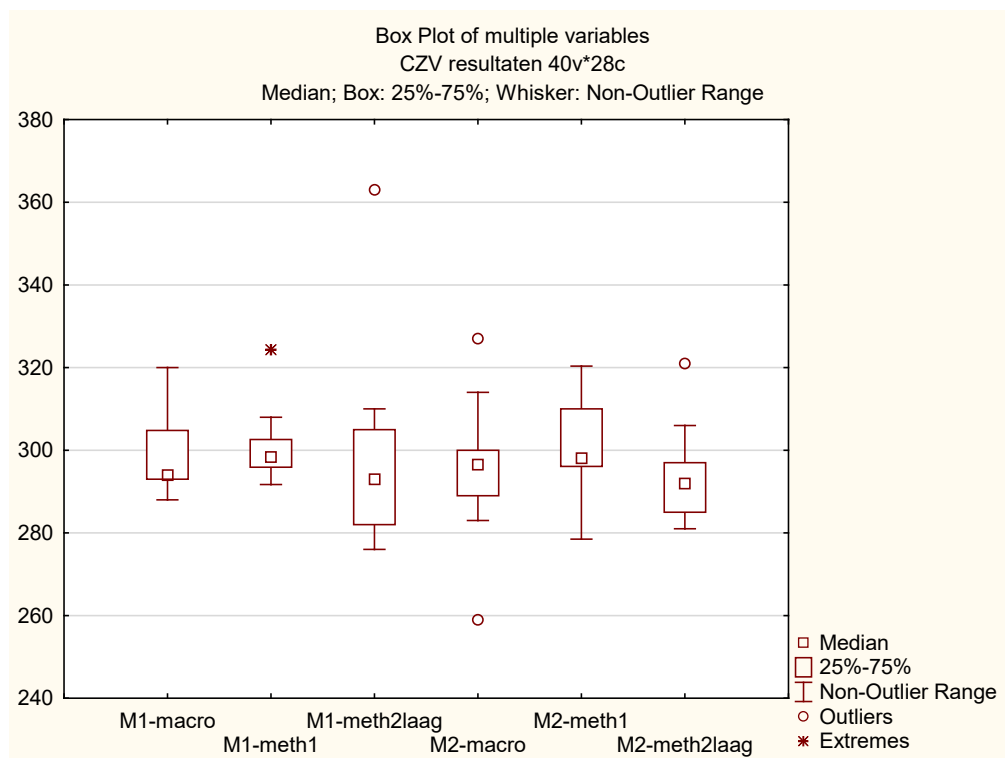


Figuur 8 CVZ resultaten voor M1 (KHftalaat) en M2 (KHftalaat + hoog Cl) voor de 4 methoden

**Legende bij Figuren 8 t.e.m. 13**

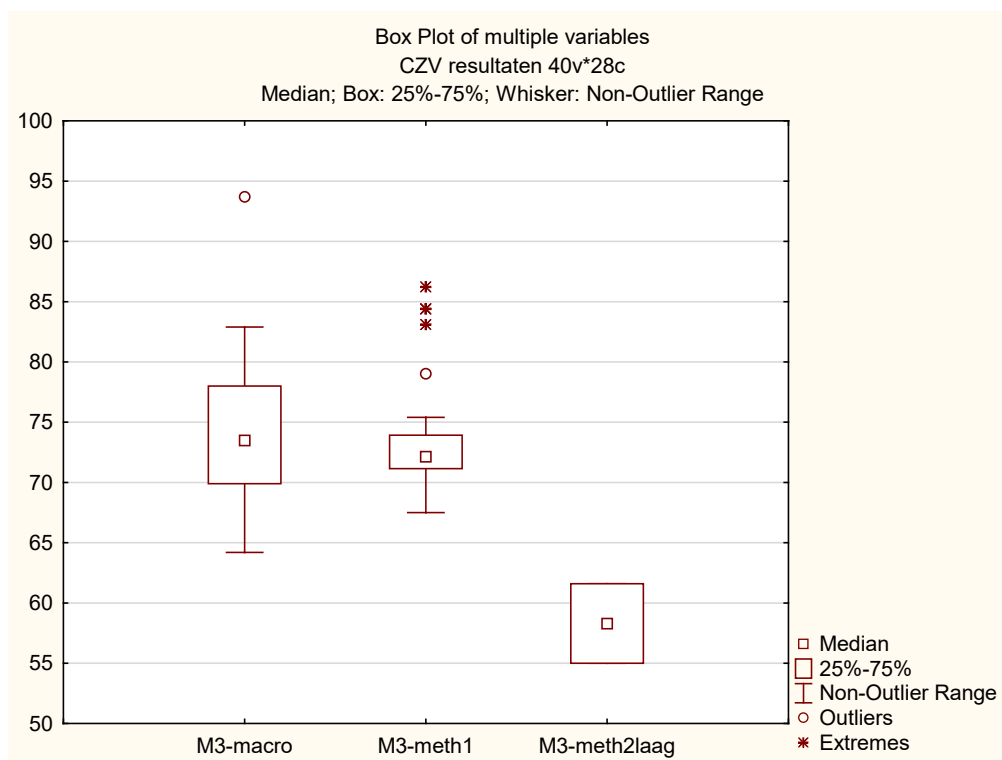
- Macro: Macro-methode (laag meetgebied)
- Meth1: Methode 1 (kuvettentest. laag meetgebied)
- Meth2laag: Methode 2 (kuvettentest. laag meetgebied)
- Meth2hoog: Methode 2 (kuvettentest. hoog meetgebied)

Uit Figuur 8 valt af te leiden dat Methode 2 (hoog meetgebied) een grote spreiding in resultaten geeft. In Figuur 9 zijn dezelfde resultaten weergegeven, maar beperkt tot de metingen in het laag meetgebied. Voor deze QA/QC monsters worden voor de 3 methoden (in laag meetgebied) vergelijkbare resultaten bekomen met vergelijkbare meetspreidingen.



*Figuur 9 CVZ resultaten voor M1 (KHftalaat) en M2 (KHftalaat + hoog Cl) voor de 3 methoden (laag meetgebied)*

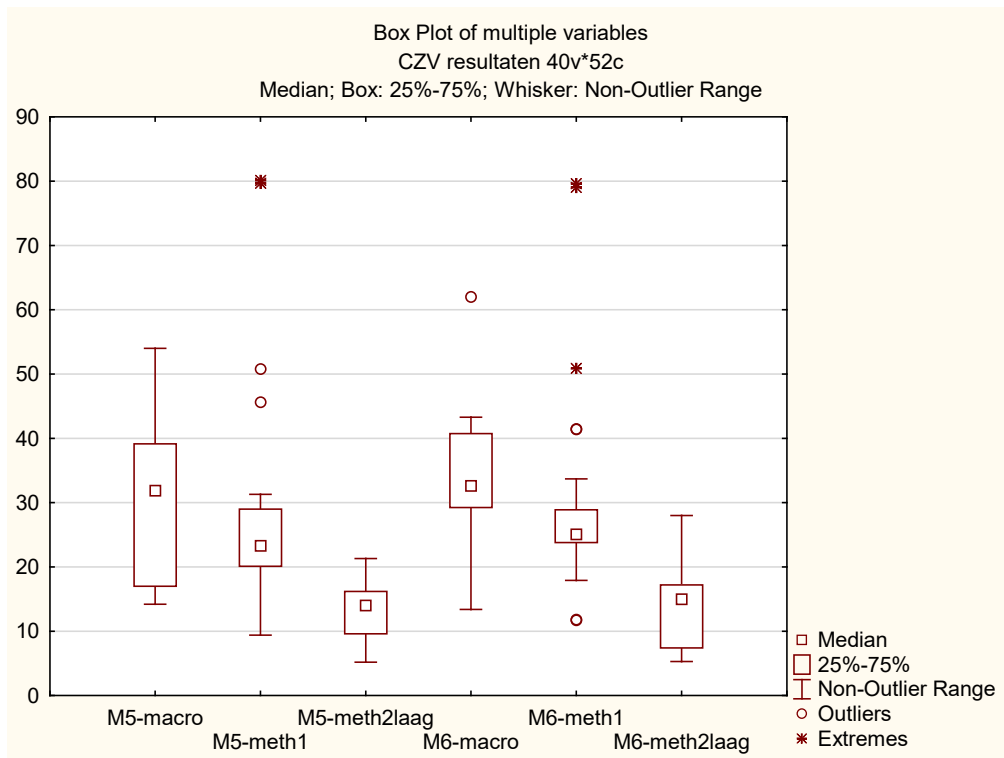




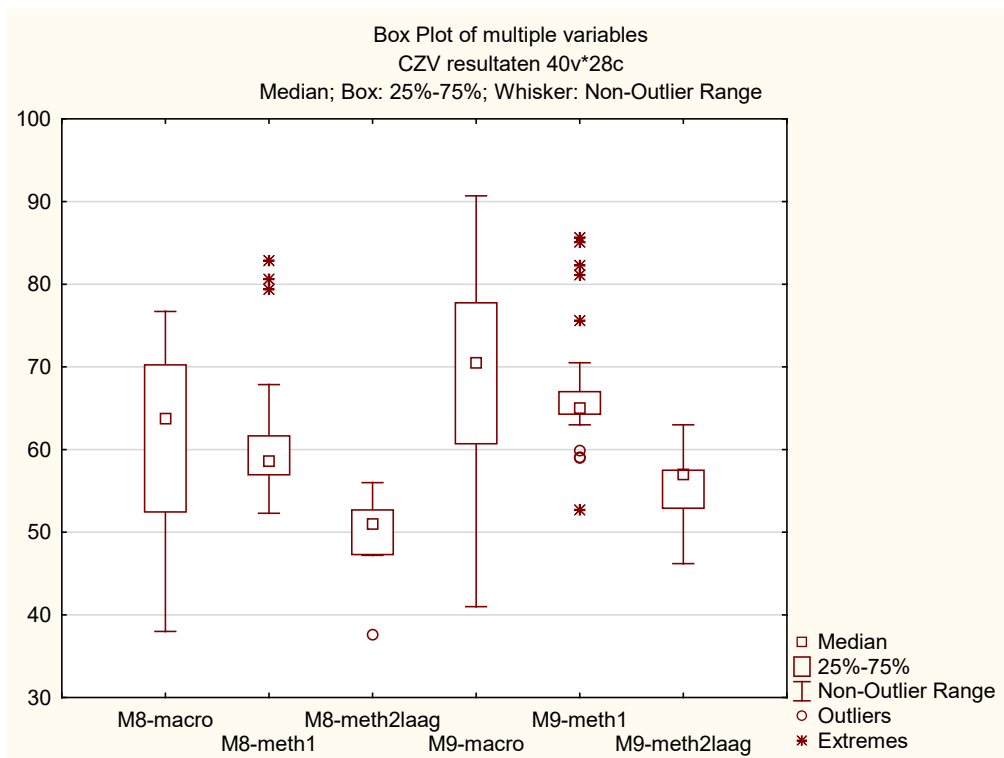
*Figuur 10 CZV resultaten voor M3 (KHftlaat + hoog Cl) voor de 3 methoden (laag meetgebied)*

In Figuur 10 is het resultaat weergegeven voor het QA/QC monster M3 (KHftlaat + hoog Cl). De data van methode 2 (laag) zijn moeilijk te beoordelen omdat het meetgebied beperkt is tot 60 mg O<sub>2</sub>/l en de theoretische CZV waarde 70.5 mg O<sub>2</sub>/l bedraagt. De resultaten bekomen met methode 1 zijn in overeenstemming met de macro-methode (laag meetgebied). Er dient wel opgemerkt te worden dat bij Methode 1 een aantal verhoogde waarden ( $\pm 85$  mg O<sub>2</sub>/l) worden teruggevonden. Bijkomende toelichting hieromtrent is beschreven in paragraaf 2.3.5.

De resultaten bekomen voor de oppervlaktewater (M5 en M6) en de afvalwaters (M8 en M9) zijn weergegeven in Figuur 11 en Figuur 12, respectievelijk. Voor beide monstertypes wordt een vergelijkbaar patroon gedetecteerd. De macro-methode (laag meetgebied) heeft een vrij grote meetspreiding voor alle monsters. Bij methode 1 (kuvettentest, laag meetgebied) sluit de mediaanwaarde aan bij de macro-methode en wordt een lagere meetspreiding bekomen. De uitschieters/extremen die bij methode 1 worden vastgesteld, zijn steeds gerelateerd aan dezelfde laboratoria. In §2.3.5 is bijkomende duiding hieromtrent gegeven. Bij methode 2 (kuvettentest, laag meetgebied) ligt de mediaanwaarde lager dan bij de macro-methode, maar er wordt wel een lagere meetspreiding bekomen. Er worden geen extremen en slechts 1 uitschieter gedetecteerd.

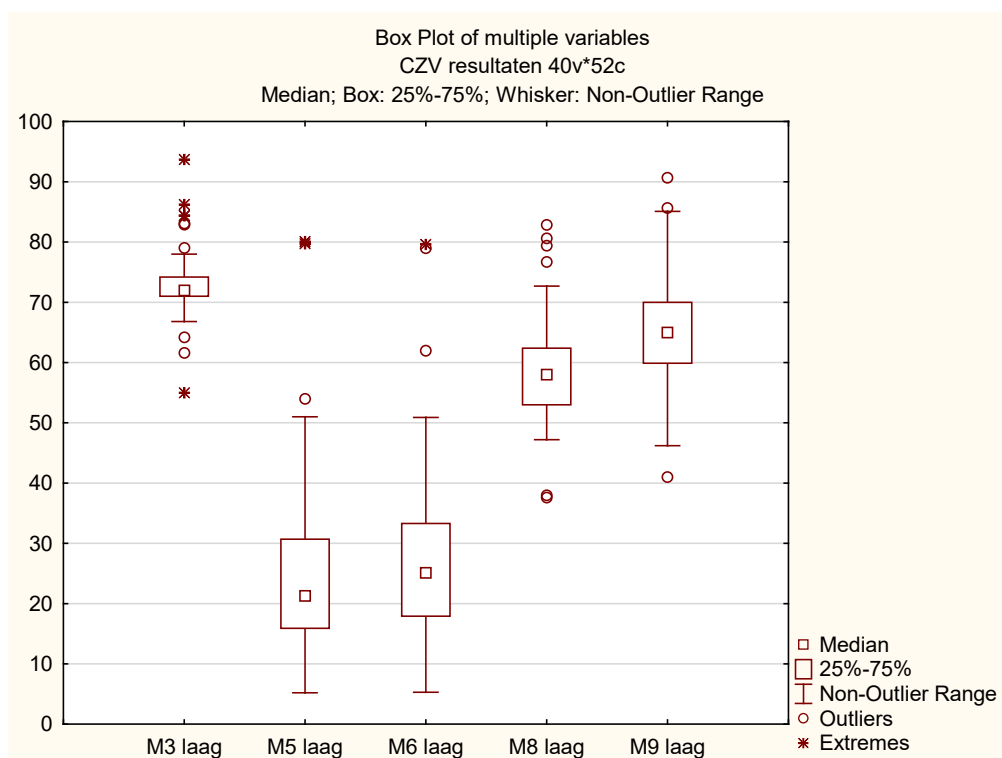


Figuur 11 CVZ resultaten voor M5 en M6 (oppervlaktewaters + hoog Cl) voor de 3 methoden (laag meetgebied)



Figuur 12 CVZ resultaten voor M8 en M9 (afvalwaters + hoog Cl) voor de 3 methoden (laag meetgebied)

In Figuur 13 en Tabel 7 zijn de resultaten gebundeld per monster waarbij de 3 methoden (laag meetgebied) zijn toegepast.



Figuur 13 CVZ resultaten voor M3, M5, M6, M8 en M9 voor de 3 methoden (laag meetgebied)

Tabel 7 Verwerking CVZ resultaten bekomen met alle methoden in het laag meetgebied (Macro-methode-laag, methode 1 en methode 2 Laag)

Methode 2 Laag (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	M8 mg O <sub>2</sub> /l	M9 mg O <sub>2</sub> /l
Gemiddelde	299	298	73	41	26	27	59	65
Stdev	13	13	6.7	14	16	17	9.4	10
% RSD	4.3	4.2	9.1	34	61	62	16	15
N	48	48	41	23	51	49	49	49
% Terugvinding	102	101	104	26	-	-	-	-

### 2.3.5. BIJKOMENDE METINGEN MET KUVETTENTEST VAN METHODE 1

Bij methode 1 (kuvettentest, laag meetgebied) werden verhoogde waarden bij een aantal monsters (M3, M5, M6, M8, M9) vastgesteld en voornamelijk bij labo 8 en labo 10. Labo 10 heeft bijkomende testen uitgevoerd op verschillende dagen waarbij telkens een nieuwe digestie en meting werd uitgevoerd (zie Tabel 8). Voor de monsters M3, M5, M6, M8 en M9 worden er beduidende verschillen vastgesteld bij meting van eenzelfde monster op verschillende dagen. De gegevens werden overgemaakt aan de fabrikant van de kuvettentest om een mogelijk oorzaak te achterhalen.

Bij de bespreking van de resultaten met de fabrikant werd aangegeven dat een mogelijke oorzaak toe te schrijven is aan een onvolledige homogenisatie van de testkit. In het begin dient de testkit grondig geschud te worden om alle aanwezige kwiksulfaat in suspensie te brengen. Een optie zou

zijn de testkit kort te vortexen. Bijkomende testen zullen worden uitgevoerd om deze bevindingen te bevestigen.

Tabel 8 Bijkomende metingen lab 10 met methode 1 (kuvettentest, laag meetgebied)

	Dag 1 mg O <sub>2</sub> /l	Dag 2 mg O <sub>2</sub> /l	Dag 3 mg O <sub>2</sub> /l	Dag 4 mg O <sub>2</sub> /l
M1(QC)	307	293	-	-
M2(QC)	299	312	293	-
M3 (QC)	84	84	70	70
M5 (OW)	80	80	31	26
M6 (OW)	79	80	43	78
M8 5AW)	79	81	54	73
M9 (AW)	85	82	64	64

Door labo 1 werden eveneens vergelijkende experimenten uitgevoerd. Data werden gerapporteerd waarbij de 'zero' van de spectrometer werd ingesteld zonder (zoals beschreven in de methode) en met kuvet. Uit Tabel 9 komt naar voren dat dit een impact kan hebben op het resultaat en het bijgevolg noodzakelijk is om de voorgeschreven procedure te volgen.

Tabel 9 Metingen labo 1 met verschillende instrument settings

	Meting 1 mg O <sub>2</sub> /l	Meting 2 mg O <sub>2</sub> /l	Meting 1 mg O <sub>2</sub> /l	Meting 2 mg O <sub>2</sub> /l
	'Zero' zonder kuvet		'Zero' met kuvet	
M1(QC)	324	299	292	295
M2(QC)	320	313	329	323
M3 (QC)	73	79	84	88
M4 (QC)	31	26	24	21
M5 (OW)	15	30	38	39
M6 (OW)	18	41	47	43
M8 5AW)	58	68	80	77
M9 (AW)	64	65	75	77

Op basis van de beschikbare informatie kunnen we volgende aandachtspunten bij deze metingen formuleren: bij de spectrofotometrische meting moet 'zero' uitgevoerd worden zonder kuvet; het is belangrijk om de kuvetten bij aanvang grondig te schudden om de neerslag in oplossing te brengen,... Labo 5 heeft in de werkprocedure voor de eerste maal inverteren van de tubes gekozen om te vortexen.

### 2.3.6. RESULTATEN MONSTER 7

De resultaten van monster 7 (afvalwater met 8000 mg/l Cl) worden afzonderlijk besproken omdat dit monster een CZV waarde < 7 mg O<sub>2</sub>/l heeft. Bij de macro-methode (laag meetgebied) werd steeds een resultaat < 7 mg O<sub>2</sub>/l bekomen, dus geen vals positieve interferentie. Bij methode 1 (kuvettentest, laag meetgebied) werd dit ook vastgesteld.

Bij methode 2 (laag en hoog meetgebied) werden meetwaarden boven de rapporteergrens van < 7 mg O<sub>2</sub>/l genoteerd (zie Tabel 10). Zowel voor het laag als het hoog meetgebied is er een vals positieve interferentie.

Tabel 10 CZV resultaten voor monster M7 met methode 2

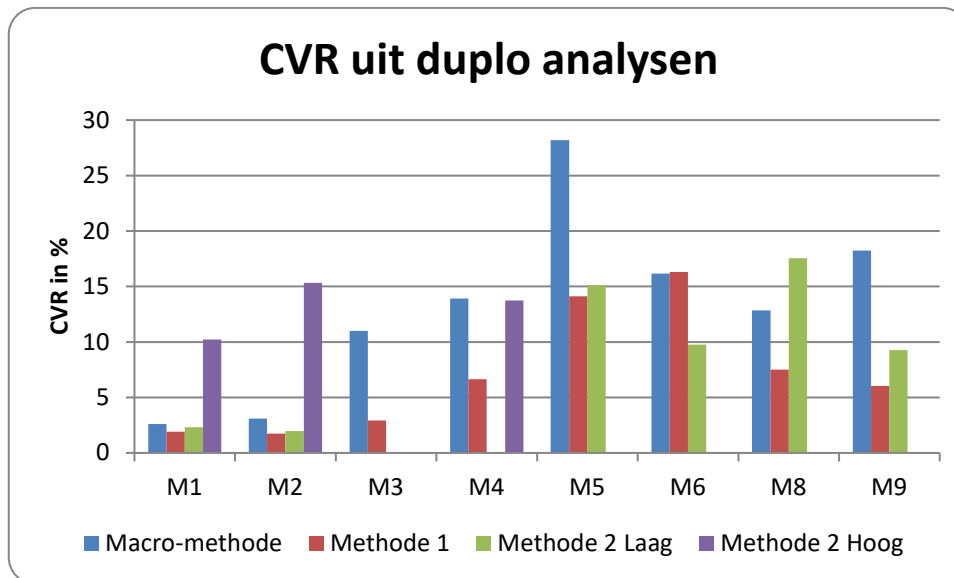
Macromethode		M7 mg O <sub>2</sub> /l Laag meetgebied	M7 mg O <sub>2</sub> /l Hoog meetgebied
LAB3	Meting 1	32	50
	Meting 2	32	46
LAB8	Meting 1	20	87
	Meting 2	17	LO
LAB12	Meting 1	27	181
	Meting 2	29	107
LAB14	Meting 1	26	LO
	Meting 2	-	-
LAB15	Meting 1	26	-
	Meting 2	27	-
LAB16	Meting 1	17	LO
	Meting 2	26	LO

### 2.3.7. VERWERKING DUPLO ANALYSEN

De laboratoria hebben alle monsters in duplo geanalyseerd. Uit deze data werd de meetspreiding (CV<sub>R</sub>) van de duplo analyses berekend zoals weergegeven in Tabel 11 en Figuur 14. Deze gegevens bevestigen dat de resultaten bekomen met methode 2 (hoog meetgebied) niet reproduceerbaar zijn. De meetspreiding van de duplo resultaten bekomen met methode 1 en methode 2 (laag meetgebied) zijn over het algemeen lager dan deze van de macro-methode (laag meetgebied).

Tabel 11 Meetspreiding (CV<sub>R</sub>) van de duplo analysesresultaten voor de verschillende methoden ivm het monster

CV <sub>R</sub> uit duplo in %	aantal	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M8	M9
Macro-methode Laag	6-7	2.59	3.09	11.0	13.9	28.2	16.2	12.8	18.2
Methode 1	15	1.90	1.75	2.93	6.63	14.1	16.3	7.50	6.05
Methode 2 Laag	4-5	2.33	1.98			15.1	9.8	17.5	9.27
Methode 2 Hoog	4-5	10.2	15.3		13.7				



*Figuur 14 Meetspreiding ( $CV_R$ ) uit de duplo analyseresultaten voor de verschillende methoden ifv het monster*

**2.3.8. OPMERKINGEN GEFORMULEERD DOOR DE DEELNEMENDE LABORATORIA**

Volgende opmerkingen werden door de laboratoria geformuleerd:

Methode 1:

- Relatief beperkt meetbereik (enkel low), maar door simultane inzet van verschillende verdunningen valt dit op te vangen;
- Aangezien geen "depletion" stap nodig is, is deze methode beduidend sneller dan methode 2;
- Bij het afkoelen tot kamertemperatuur blijven sommigen kristallen aan de oppervlakte, deze zakken pas uit na zachtjes schudden. Centrifugeren is niet mogelijk met platte bodem tubes wegens veiligheidsoverwegingen.
- Het al dan niet centrifugeren na digestie geeft voor deze monsters geen verschil in resultaat.

Methode 2:

- Cl- depletie is een tijdrovende en omslachtige stap, in routine met een hoge throughput is het moeilijk toepasbaar;
- problemen met beperkt meetbereik: al vlug wordt "HI" gemeld (zelfs nog voor 60 mg/l bereikt wordt);
- bij sommige stalen die op de grens der bereiken vallen, geeft low range "HI" en high range "LO" als resultaat. Andere verdunning kan hier helpen, een breder bereik is wenselijk.

**2.3.9. BESLUIT PROEFRONDE**

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

- De resultaten tonen aan dat toepassing van methode 2-kvetten (hoog meetgebied) resulteert in een hoge meetspreiding en afwijkende resultaten. De methode is op dit moment en in dit kader niet toepasbaar. Deze methode wordt buiten beschouwing gelaten voor de verdere bevindingen.

- Voor de QA/QC monsters M1 (KHftalaat) en M2 (KHftalaat + hoog Cl) resulteren de 3 methoden (macro-methode, methode 1-kuvetten en methode 2-kuvetten) in het laag meetgebied in vergelijkbare resultaten.
- Voor het QA/QC monster M3 (KHftalaat 70.5 mg O<sub>2</sub>/l + hoog Cl) geeft in het laag meetgebied de macro-methode en methode 1-kuvetten vergelijkbare resultaten. Bij methode 2-kuvetten is het laag meetgebied van de kuvetten beperkt tot 60 mg O<sub>2</sub>/l, wat maakt dat het monster M3 (gehalte van 70.5 mg O<sub>2</sub>/l) meestal leidt tot een 'overrange HI' aanduiding. Gerapporteerde waarden (eventueel na verdunning) leiden tot een gemiddelde terugvinding van 83%.
- Bij de reële oppervlakte- en afvalwaters wordt éénzelfde patroon vastgesteld. Bij methode 1 (kuvettentest, laag meetgebied) sluit de mediaanwaarde aan bij de macro-methode en wordt een lagere meetspreiding bekomen. Wel worden een aantal uitschieters/extremen gedetecteerd. Bij methode 2 (kuvettentest, laag meetgebied) ligt de mediaanwaarde lager dan bij de macro-methode, maar er wordt wel een lagere meetspreiding bekomen. Er worden geen extremen en slechts 1 uitschieter gedetecteerd.
- Bij methode 1-kuvetten werden verhoogde waarden bij een aantal monsters (M3, M5, M6, M8, M9) vastgesteld zonder een aanwijsbare reden. De fabrikant gaf aan dat een mogelijke oorzaak te vinden is in een onvolledige homogenisatie van het monster. In het begin dient de testkit grondig geschud te worden om alle aanwezige kwiksulfaat in suspensie te brengen. Een optie zou zijn de testkit kort te vortexen.
- Het meetbereik van methode 2-kuvetten (tot 60 mg O<sub>2</sub>/l) is afwijkend van deze toegepast in WAC/III/C/020 (tot 70 mg O<sub>2</sub>/l). Dit dient nader bekeken te worden om vergelijkbare resultaten te bekomen.
- De resultaten van de duplo metingen tonen aan dat de meetspreiding van beide kuvettentesten (methode 1 en methode 2 Laag) in het algemeen lager is dan deze van de macro-methode (laag meetgebied).
- De resultaten van methode 2-kuvetten kunnen leiden tot vals positieve meetwaarden.
- Door de laboratoria werd aangekaart dat de uitvoering van methode 2 omslachtig en tijdrovend is en in routine met een hoge throughput moeilijk toepasbaar is.

## HOOFDSTUK 3. HOE OMGAAN MET BEPALING VAN CZV MET HOOG CHLORIDE GEHALTE?

### 3.1. HUIDIGE SITUATIE

Voor de bepaling van het CZV gehalte met hoog chloride gehalte wordt bij het gebruik van kuvettentesten volgens ISO 15705 momenteel volgende methodiek toegepast:

- Bepaal het chloride gehalte
- Indien nodig, verdun het monster tot een chloride gehalte < 1000 mg/l
- Meet de CZV waarde in het hoog meetgebied
- Indien nodig, meet CZV in het laag meetgebied

Bij zeer hoge Cl waarden moet het monster sterk verdund worden en kan mogelijks niet meer voldaan worden aan de eis van rapportagegrens van < 7 mg O<sub>2</sub>/l. Bijgevolg is het wenselijk om een kuvettentest ter beschikking te hebben die toelaat om CZV waarden met hoog chloride gehalte te meten. Op basis van de resultaten uit de proefronde kunnen we afleiden dat – mits een aantal optimalisaties – de “nieuwe” kuvettentesten voor hoog Cl gehalte kunnen ingezet worden ter vervanging van de macro-methode (laag meetgebied).

Om een inschatting te maken over het aantal CZV analyses dat hiervoor in aanmerking zouden komen, 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 (zie tabel hieronder). Gezien bij de kuvettentest de limiet voor het Cl gehalte op 1000 mg/l staat, werd eveneens nagegaan hoeveel monsters (%) er een gehalte hebben boven deze limiet.

Tabel 12: 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	8,3%	2,9%

### 3.2. VOORSTEL VAN WIJZIGING WAC METHODE

De resultaten van de proefronde en dit onderzoek werden toegelicht en besproken op de werkgroep wateranalyse anorganische / Departement Omgeving (08/02/2018 en 07/06/2018).

Voor de matrix oppervlaktewater wordt vastgesteld dat de 5-95 percentiel waarden gelegen zijn tussen 11 en 80 mg O<sub>2</sub>/l, dwz dat ± 90% van de resultaten gesitueerd zijn in het laag meetgebied. Om



deze reden werd in de werkgroep voorgesteld om onmiddellijk in het laag meetgebied te analyseren en het meetgebied uit te breiden van 7 tot 125 mg O<sub>2</sub>/L. Indien chloride gehalte > 1000 mg/l dan dient de "speciale" kuvettentest te worden gebruikt (verdunnen is niet toegestaan). Het is de intentie om enkel nog het gebruik van de kuvettentesten in het WAC te weerhouden en de macro-methode uit te faseren. Gezien de onzekerheid over de beschikbaarheid van de kuvettentesten (> 1000 mg Cl/l) en het voorzien van een overgangperiode, werd in de werkgroep afgesproken om pas in WAC MB 2020 de CZV macromethode voor oppervlaktewater te schrappen.

Voor de matrix afvalwater wordt voorgesteld om de ondergrens van het hoog meetgebied te verlagen tot 50 mg O<sub>2</sub>/l. Dit heeft o.a. als voordeel dat er continuïteit is naar historische data van de effluenten Aquafin, die tot op heden in het laag meetgebied geanalyseerd worden (95 percentiel effluenten CZV < ~ 50 mg O<sub>2</sub>/l).

Op basis van de CZV monitoring data voor afvalwater 2017 (VMM, 17308 resultaten) wordt afgeleid dat voor 45 % van de afvalwatermonsters het CZV-gehalte < 50 mg O<sub>2</sub>/l en dat voor 91 % van de afvalwatermonsters het Cl < 1000 mg/l. Van de afvalwater monsters waarvoor Cl > 1000 mg/l (1500 in totaal), zijn er 1097 (6,4 % van totaal aantal afvalwater monsters) waarvoor het CZV gehalte > 50 mg/l, voor deze monsters zou dus de CZV bepaling in het hoog meetgebied moet worden uitgevoerd.

Echter, voor afvalwater met chloride gehaltenes > 1000 mg Cl/l stelt zich momenteel een probleem, gezien de reultaten van de proefronde aantonen dat de huidig beschikbare kuvettentest (hoog meetgebied) resulteert in een hoge meetspreiding en afwijkende resultaten. Een leverancier is momenteel bezig met de ontwikkeling van een kuvettentest voor het hoog meetgebied en chloride gehaltenes > 1000 mg Cl/l en prototypes worden hiervan in 2019 verwacht.

De reden waarom gestreefd wordt om het CZV-gehalte in afvalwater in het hoog meetgebied te analyseren (in plaats van te verdunnen in functie van het chloride gehalte en het CZV gehalte te bepalen in het laag meetgebied) heeft te maken met de oxidatiesterkte. In de proefronde werden zowel in het hoog als in het laag CZV meetgebied controlemonsters geanalyseerd die kaliumwaterstofftalaat alsook 2,3 pyridine carboxylzuur bevatten. Hierbij werd in het laag CZV meetgebied slechts een zeer beperkte terugvinding voor 2,3 pyridine carboxylzuur vastgesteld. In draft ISO/WD 15705:2018 (Water quality -- Determination of the chemical oxygen demand (COD) -- Method using cell test) wordt het volgende vermeld in verband met de terugvinding van deze componenten.

*The recovery depends on the standard substance used. For the cross-validation of the suitability of a cell test in comparison to the "classic" standard methods it is not sufficient to compare only one substance. The test series performed for preparing this standard revealed that the recovery rate for potassium hydrogen phthalate is approximately 100 %. Potassium hydrogen phthalate is generally considered as very easy to digest.*

*The recovery rate of glycine is influenced by the concentration of the silver sulfate present. Silver sulfate acts as a catalyst during the COD digestion. In the presence of enough silver sulfate, the recovery rate of glycine is about (90 ± 10) %.*

*2,3-pyridindicarboxylic acid is regarded as relatively difficult to digest. Here, the recovery rate is only 60 % to 80 % as revealed by the test series. The variations are due to the varying remaining concentration of potassium dichromate when digesting samples. If the concentration of oxidizable substances is more likely at the lower end of the range of measurement of the method used, the residual concentration of potassium dichromate is higher and the recovery rate is also higher. If the measurement value of the sample is more*

*likely at the upper end of the range of measurement, less residual potassium dichromate is available and the recovery rate for 2,3-pyridindicarboxylic acid decreases.*

*There are variations in the recovery rate for cases with substances which are difficult to digest; this applies to both the "classic" standard methods as well as the different measuring ranges of the cell tests provided by various manufacturers. Regarding the cell test's compliance with the standard(s) it is therefore important to define a required window for the recovery rate of the compounds difficult to digest.*

Gezien er nog geen volledig sluitend alternatief is voor het vervangen van de CZV macromethode voor afvalwater werd in de werkgroep wateranalyse anorganische (11/10/2018) voorgesteld om voor deze matrix nog geen aanpassingen aan het WAC door te voeren en de huidige werkwijze te behouden in 2019 (incl. meetgebied). Het is de intentie om in 2019 de kuvettentesten voor het hoog meetgebied / hoog chloridegehalte uit te testen en een proefronde te organiseren. Bij gunstige evaluatie zal deze methodiek voor afvalwater in WAC 2020 worden opgenomen.

---

## HOOFDSTUK 4. BESLUIT

---

In het kader van deze studie werd een proefronde georganiseerd om de inzetbaarheid/ haalbaarheid van 'nieuwe' kuvettentests voor de bepaling van het CZV-gehalte 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 beide leveranciers ter beschikking gesteld. De leveranciers hebben eveneens de nodige informatie en opleiding gegeven aan de laboratoria om van start te kunnen gaan met de 'nieuwe' kuvetten en de bijhorende voorbehandeling, indien van toepassing.

De resultaten van de proefronde en dit onderzoek (zie besluit § 2.3.9) werden toegelicht en besproken op de werkgroep wateranalyse anorganische / Departement Omgeving (dd. 08/02/2018 en 07/06/2018). Voor de matrix oppervlaktewater werd in de werkgroep voorgesteld om enkel in het laag meetgebied te analyseren en het meetgebied uit te breiden van 7 tot 125 mg O<sub>2</sub>/l. Indien het chloride gehalte > 1000 mg/l, dan dient de "nieuwe" kuvettentest te worden gebruikt. Het is de intentie om enkel nog het gebruik van de kuvettentest in het WAC te weerhouden en de macromethode uit te faseren. Gezien de nieuwe kuvettentest (> 1000 mg Cl/l) pas commercieel beschikbaar werden gesteld in december 2018, werd afgesproken om pas in WAC MB 2020 de CZV macromethode voor oppervlaktewater te schrappen.

Voor de matrix afvalwater wordt voorgesteld om de ondergrens van het hoog meetgebied kuvettentest te verlagen tot 50 mg O<sub>2</sub>/l. Er wordt gestreefd om het CZV-gehalte in afvalwater in het hoog meetgebied te analyseren, omwille van de grotere oxidatiesterkte (en bijgevolg hogere terugvindingen voor moeilijk afbreekbare organische verbindingen). Echter, voor afvalwater met chloride gehalten > 1000 mg Cl/l stelt zich momenteel een probleem, gezien de resultaten van de proefronde aantonen dat de huidig beschikbare kuvettentest (hoog meetgebied) resulteert in een hoge meetspreiding en afwijkende resultaten. Een leverancier is momenteel bezig met de ontwikkeling van een kuvettentest voor het hoog meetgebied en chloride gehalten > 1000 mg Cl/l en prototypes worden hiervan in 2019 verwacht. Gezien er nog geen volledig sluitend alternatief is voor het vervangen van de CZV macromethode voor afvalwater werd in de werkgroep wateranalyse anorganische (dd. 11/10/2018) voorgesteld om voor deze matrix nog geen aanpassingen aan het WAC door te voeren en de huidige werkwijze te behouden in 2019 (incl. meetgebied).

Het is de intentie om in 2019 de kuvettentest voor het hoog meetgebied / hoog chloridegehalte uit te testen en een proefronde te organiseren. Bij gunstige evaluatie zal deze methodiek voor afvalwater in WAC 2020 eveneens 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> DIN 38409-41:1980-12 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l (H 41).

## ANNEX : LCK 1814

# LCK 1814 Chemisch zuurstofverbruik in zout water

DOC312.56.94170

7–70 mg/L O<sub>2</sub>

LCK 1814

**Reikwijdte en toepassing:** Voor chloridebevattend afvalwater, zeewater, oppervlaktewater en procesanalyse met 1,5–20 g/L chloride. Gebruik LCK 1414 voor lagere chlorideconcentraties.



## Test Voorbereiding

### Opslagcondities

Opslagtemperatuur: 15–25 °C (59–77 °F)

In het donker bewaren.

### Voordat u begint

**Kies de meetmethode die bij de gebruikte thermostaat hoort:**  
 1814 CZV (HT)—met HT200S-thermostaat (bij 170 °C, 15 minuten en bij 148 °C, 2 uur)  
 1814 CZV (LT)—met LT200-thermostaat (bij 148 °C, 2 uur)

Bij de LT200-thermostaat moet het chloridegehalte van het monster bekend zijn. Bepaal het chloridegehalte met LCK 311 (1–1000 mg/L Cl<sup>-</sup>) of Quantab-chlorideteststrips (300–6000 ppm Cl<sup>-</sup>).

In deze toestand geeft de fotometer de CZV-waarden weer voor 3 verschillende chloridebereiken:

bij 1,5–<5 g/L chloride in het monster: mg/L CZV 1,5–5 g/L Cl  
 bij 5–10 g/L chloride in het monster: mg/L CZV 5–10 g/L Cl  
 bij >10–20 g/L chloride in het monster: mg/L CZV 10–20 g/L Cl

Kies de juiste waarde met betrekking tot de chlorideconcentratie.

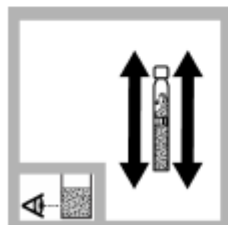
**Waarschuwing:** sterke warmteproductie mogelijk wanneer het monster wordt toegevoegd aan het reagens in de kuvet.

Controleer veiligheidsinformatie en vervaldatum op het pakket.

Raadpleeg de veiligheidsgegevensbladen (MSDS/SDS) voor de gebruikte chemicaliën. Gebruik de aanbevolen persoonlijke beschermingsmiddelen.

Voer uitgereageerde oplossingen af overeenkomstig de plaatselijke en landelijke voorschriften. Raadpleeg de veiligheidsgegevensbladen voor informatie over de afvoer van ongebruikte reagentia. Raadpleeg de milieu-, gezondheids- en veiligheidsmedewerkers van uw vestiging en/of de plaatselijke regelgevingsinstanties voor nadere informatie over afvoer.

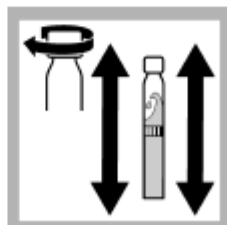
### Procedure



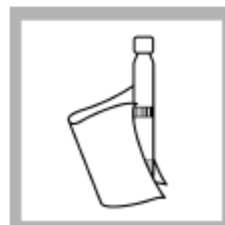
1. Krachtig schudden om het sediment volledig in suspensie te brengen.



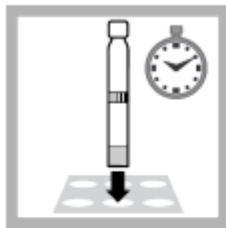
2. 1,8 mL monster onmiddellijk pipetteren.



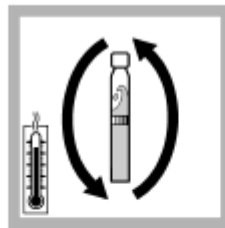
3. Kuvet onmiddellijk sluiten en krachtig schudden.



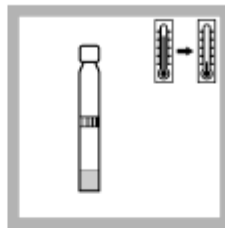
4. Kuvet van buiten goed reinigen.



5. In het thermostaat verhitten.  
 CZV klassiek: voor 2 uur bij 148° C (298,4° F).  
 HT 200 S: 15 minuten in standaard-programma HT.



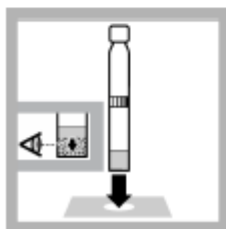
6. Het hete kuwet eruit nemen.  
 CZV klassiek: tweemaal voorzichtig zwenken.  
 HT 200 S: Na de vrijgeving van de afsluitbeveiliging, tweemaal voorzichtig zwenken.



7. Laten afkoelen tot kamertemperatuur.  
 CZV klassiek: in kuvettenstandaard.  
 HT 200 S: in thermostaat.



8. Kuwet van buiten goed reinigen en meten.  
*Opmerking: Het sediment moet volledig neergeslagen zijn voordat de uitwaardering wordt uitgevoerd.*



9. De kuwet in de kuvethouder plaatsen; kies het meetprincipe in overeenstemming met de vergistingsmethode.  
 DR 1900: Ga naar LCK/TNTplus methoden.  
 Selecteer de test, druk op **METEN**.

### Storingen

De methode kan worden gebruikt voor monsters (of verdunde monsters) met chlorideconcentraties van 1,5-20 g/L. Gebruik LCK 1414 voor lagere chlorideconcentraties. Onvoldoende schudden voor het toevoegen van het monster kan leiden tot zeer vertekende resultaten. Maak optioneel gebruik van schudapparaat LS120. In uitzonderlijke gevallen kan het afvalwater ingrediënten bevatten waarvoor het oxidatiepotentieel van deze reagenten niet voldoende is. Een te grote hoeveelheid CZV kan ertoe leiden dat een resultaat wordt aangegeven dat binnen het meetbereik ligt. Centrifugeer de kuwet met 4000 rotaties per minuut als het sediment niet volledig is bezonken op het moment van uitwaardering.

De meetresultaten zijn via een plausibiliteitsonderzoek te controleren (verduunning en/of standaardadditie).

### Samenvatting van de methode

Oxideerbare stoffen reageren met een zwavelzure kaliumdichromaatoplossing in aanwezigheid van zilversulfaat als katalysator. Chloride wordt met kwiksulfaat gemaskeerd. Gemeten wordt de gele kleur van het  $\text{Cr}^{6+}$ .