
Update terminologie VLAREM parameters en aanvulling prestatiekenmerken – partim anorganische parameters

C. Vanhoof en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de Vlaamse Overheid - Departement Omgeving
2021/SCT/R/2629

Januari 2022



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

In de 1^{ste} fase van deze studie (2020) werd een overzicht gemaakt van de gebruikte terminologie (partim anorganische parameters met focus op de elementen) per wetgevend kader en dit per parameter waarbij de verschillen in terminologie tussen VLAREM en WAC werden toegelicht, alsook een voorstel tot aanpassing.

In de 2^{de} fase van deze studie (2020-2021) werden de prestatiekenmerken voor BZV, CZV, opgeloste elementen en nutriënten (totaal P, totaal N) afgeleid op basis van gegevens en meetresultaten van de erkende laboratoria.

1.1. TERMINOLOGIE

Een overzicht van de evaluatie van de verschillende wetgevingen wordt hieronder gegeven:

Besluit - kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie (drinkwater)

Knelpunt: geen specifieke vermelding 'totaal' en 'opgelost'

Interpretatie WAC: Bij drinkwater worden de elementen gemeten na aanzuren van het monster (conservering) en wordt het gehalte beschouwd als 'totaal' gehalte aan elementen.

Aanpassing terminologie in wetgeving: niet vereist

Aanpassing WAC: niet vereist

Besluit - Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater

Voor het verifiëren van de basismilieukwaliteitsnormen is in VLAREM II, bijlage 2.3.1, duidelijk beschreven welke fractie (i.e. opgelost versus totaal) van de parameter moet getoetst worden. De opgeloste concentratie slaat op de opgeloste fase van een watermonster die wordt verkregen door filtratie over een filter van 0.45 µm. Bij de bepaling van het totaalgehalte wordt steeds een digestie uitgevoerd voorafgaandelijk aan de analyse.

Knelpunt: geen

Interpretatie WAC:

Bij de bepaling van de totaal gehalten van de elementen volgens de voorgeschreven aqua regia of HNO₃ destructiemethode, worden mogelijks voor bijv. Sn en Ti verlaagde rendementen terug gevonden. Niettegenstaande werd binnen de werkgroep met de erkende laboratoria bij consensus afgesproken om voor oppervlaktewater de aqua regia of HNO₃ destructiemethode voor de bepaling van de totaal gehalten toe te passen.

Aanpassing terminologie in wetgeving: geen

Aanpassing WAC: niet vereist

Besluit - Milieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater, bestemd voor drinkwaterproductie

Interpretatie WAC:

Enkel voor Fe is duidelijk gespecificeerd om het opgeloste gehalte te bepalen, voor de andere elementen wordt het totaalgehalte bepaald (met toepassing van een digestie). Geen knelpunt.

Aanpassing terminologie in wetgeving (wenselijk voor eenduidigheid):

- aanpassen 'Chroom totaal' naar Chroom. Indien enkel het element wordt vermeld, wordt dit geïnterpreteerd als totaal.
- benaming parameters B, As en Se aanpassen
 - Borium → boor
 - Arsenicum → arseen
 - Selenium → seleen

Aanpassing WAC: niet vereist

Besluit - Milieukwaliteitsnormen en milieukwantiteitscriteria voor grondwater

Knelpunt:

- geen specifieke vermelding 'totaal' en 'opgelost'
- benamingen en eenheden

Interpretatie WAC: Bij de bemonstering wordt het grondwater gefiltreerd over een filter van 0.45 µm en aangezuurd. De 'opgeloste' gehalte aan elementen wordt bepaald.

Aanpassing terminologie in wetgeving (wenselijk voor de eenduidigheid):

- de benaming van alle elementen uniformiseren en aanpassen conform deze vermeld in [Bijlage 2.4.1 artikel 1](#)
- de eenheden van alle elementen aanpassen naar mg/l of µg/l (zonder vermelding van element en valentie)

Aanpassing WAC: niet vereist

Besluit - Bijlage 4.2.5.2. Controle en beoordeling van de meetresultaten op lozingen van bedrijfsafvalwater en koelwater:

Voor de controle op de naleving van de emissiegrenswaarden volgens VLAREM II, Bijlage 4.2.5.2, artikel 4 Meetmethode §1, is beschreven dat bij de bepaling van deze elementen de totaalconcentratie moet gemeten worden. Bepaling van de totaalconcentratie omvat steeds een zuurdigestie voorafgaandelijk aan de analyse.

Knelpunt: geen want volgende aanpassingen zijn mogelijk:

- Fe en Ti in zwevend stof: in WAC/III/B verwijzing naar §9.5.2 van ISO 11885 opnemen
- Fe en Ti in sediment: verwijzing naar CMA
- Fe en Ti in levende organismen: verwijzing naar feed/food standaarden

Deze voorstellen zullen worden besproken in de Werkgroep Water.

Aanpassing terminologie in wetgeving (wenselijk voor de eenduidigheid) – gerelateerd aan §3:

- ijzer (opgelost en gesuspendeerd) aanpassen naar ijzer
- titaan aanpassen naar titanium

Aanpassing WAC: volgens de voorstellen zoals hierboven beschreven na overleg in de Werkgroep Water

Besluit - Controleprogramma bij de lozing van afvalwaterzuiveringsinstallaties waarin "stedelijk" afvalwater wordt behandeld:

Voor de bepaling van deze elementen wordt in Vlarem II, bijlage 4.2.5.4, artikel 4.2.5.4.1, vermeld dat de totaalconcentratie moet bepaald worden. Bepaling van de totaalconcentratie omvat steeds een zuurdigestie voorafgaandelijk aan de analyse.

Knelpunt: geen

Aanpassing terminologie in wetgeving: geen

Aanpassing WAC: niet vereist

1.2. PRESTATIEKENMERKEN VOLGENS WAC/VI/A/001**Opgeloste elementen**

In WAC/VI/A/001 *Prestatiekenmerken* (versie MB 2021) ontbreken prestatie-eisen naar rapportagegrenzen (LoQ_{max}) voor de bepaling van de opgeloste metalen in oppervlaktewater (Vlarem II Bijlage 2.3.1, Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater). Op basis van resultaten van de erkende laboratoria werd voor deze parameters de rapportagegrens-eis afgeleid, gebruikmakend van een gedopeerd synthetisch monster. Een voorstel van LoQ_{max} werd uitgewerkt afgestemd op de huidige in gebruik zijnde types van ICP-MS instrumenten (i.e., single quadropole ICP-MS) binnen de erkende laboratoria.

Tijdens het werkgroepvergadering Water – partim Anorganische Analyses (dd 5/10/2021) werd beslist om dit voorstel van LoQ_{max} -waarden voor te bepalen parameters in oppervlaktewater nog niet op te nemen in tabel 2 in WAC/VI/A/001, gezien deze analyses werden uitgevoerd onder ideale condities. Er werd aan de laboratoria gevraagd om het LoQ monster in de praktijk (meetreeksen) verder op te volgen en op de volgende werkgroepvergaderingen (in 2022) hierover terug te koppelen. In onderstaande tabel zijn per parameter de LoQ_{max} waarden voorgesteld.

Parameter (OW)	Eenheid	VLAREM II Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/MKN JG)	30% NW cfr 2009/90/EC	Voorstel LoQ_{max} op basis van data laboratoria 2021
elementen - opgelost				
antimoon	µg/l	100	30	10
arseen	µg/l	3	0,9	0,9
barium	µg/l	60	18	10
beryllium	µg/l	0,08	0,024	0,3
boor	µg/l	700	210	100
cadmium	µg/l	0,08	0,024	0,1
chrom	µg/l	5	1,5	1,5
kobalt	µg/l	0,5	0,15	0,15
koper	µg/l	7	2,1	3,5
kwik	µg/l	0,07	0,021	0,07
lood	µg/l	1,2	0,36	1,2

Parameter (OW)	Eenheid	VLAREM II Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/MKN JG)	30% NW cfr 2009/90/EC	Voorstel LoQ _{max} op basis van data laboratoria 2021
molybdeen	µg/l	340	102	10
nikkel	µg/l	4	1,2	1,2
seleen	µg/l	2	0,6	1
tellurium	µg/l	100	30	10
thallium	µg/l	0,2	0,06	0,1
tin	µg/l	3	0,9	0,9
titanium	µg/l	20	6	6
uranium	µg/l	1	0,3	0,3
vanadium	µg/l	4	1,2	1,2
zilver	µg/l	0,08	0,024	0,1
zink	µg/l	20	6	6

Groen	≤ 30% Normwaarde
Geel	=1/2 van de normwaarde
Oranje	=normwaarde
Rood	> normwaarde

Nutriënten

In WAC/VI/A/001 *Prestatiekenmerken* (versie MB 2021) ontbreken prestatie-eisen naar rapportagegrenzen (LoQ_{max}) voor de bepaling van de totaal P en totaal N in oppervlaktewater (Vlarem II Bijlage 2.3.1, Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater). Op basis van gegevens en/of meetresultaten van de erkende laboratoria werd voor deze parameters de rapportagegrens-eis afgeleid.

Parameter (OW)	Eenheid	VLAREM II Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/MKN JG)	30% NW cfr 2009/90/EC	Voorstel LoQ _{max} op basis van data laboratoria 2021
nutriënten				
totaal fosfor	mg P/l	0.14	0.042	0,07
totaal stikstof	mg N/l	1	0,3	0,3

Voor de parameter totaal P in oppervlaktewater is de vooropgestelde LoQ_{max} waarde gelijk aan de helft van de normwaarde.

Voor de parameter totaal N in oppervlaktewater is de vooropgestelde LoQ_{max} waarde gelijk aan 30% van de normwaarde. Voor de bepaling van totaal N in oppervlaktewater is de analytische haalbaarheid van de vooropgestelde LoQ_{max} van 0.3 mg N/l afhankelijk van de gebruikte analysetechniek in het laboratorium (chemiluminescentie versus de som van Kjeldahl-N, nitriet en nitraat). Het vastleggen van de LoQ_{max} voor totaal N op 0.3 mg/l vergt voor een aantal laboratoria een bijkomende investering.

CZV, BZV

In WAC/VI/A/001 *Prestatiekenmerken* (versie MB 2021) werden de ontbrekende prestatie-eisen naar rapportagegrenzen (LoQ_{max}) voor de bepaling van BZV en CZV in oppervlaktewater (Vlarem II Bijlage 2.3.1, Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater) toegevoegd. Op basis van gegevens van de erkende laboratoria (opgevraagd in 2020) werd voor deze parameters de rapportagegrens-eis afgeleid. Voor de parameters BZV, CZV in oppervlaktewater ligt de vooropgestelde LoQ_{max} waarde op het niveau van 30% van de normwaarde.

Parameter (OW)	Eenheid	VLAREM II Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/MKN JG)	30% NW cfr 2009/90/EC	LoQ_{max}
BZV	mg O ₂ /l	6	1,8	2
CZV	mg O ₂ /l	30	9	7

INHOUD

Samenvatting	I
1.1. Terminologie	I
1.2. Prestatiekenmerken volgens WAC/VI/A/001	III
Inhoud	VI
Lijst van tabellen	VIII
Lijst van figuren	IX
HOOFDSTUK 2. Inleiding	1
HOOFDSTUK 3. Terminologie	2
3.1. Terminologie - algemeen	2
3.2. Terminologie: water, bestemd voor menselijke consumptie (drinkwater)	4
3.3. Terminologie: Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater	5
3.4. Terminologie: Milieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater, bestemd voor drinkwaterproductie	7
3.5. Terminologie: Milieukwaliteitsnormen en milieukwantiteitscriteria voor grondwater	8
3.6. Terminologie: Controle en beoordeling van de meetresultaten op lozingen van bedrijfsafvalwater en koelwater	10
3.7. Terminologie: Controleprogramma bij de lozing van afvalwaterzuiveringsinstallaties waarin "stedelijk" afvalwater wordt behandeld	13
3.8. Besluit	14
HOOFDSTUK 4. Prestatiekenmerken	17
4.1. Enquête prestatiekenmerken (2020)	17
4.2. VITO validatiegegevens voor de bepaling van opgelost en totaal P in oppervlaktewater	20
4.3. VMM controlemetingen voor afleiden bepalingsgrenzen voor opgeloste elementen in oppervlaktewater	24
4.4. Besluit	25
HOOFDSTUK 5. Vastleggen van de vereiste rapportagegrens op basis van meetdata van de erkende laboratoria	27
5.1. Inleiding	27
5.2. Richtlijnen voor het afleiden van de rapportagegrens-eis	27
5.2.1. Parameter totaal fosfor in oppervlaktewater	27
5.2.2. Parameters opgeloste elementen in oppervlaktewater	27
5.3. Deelnemende laboratoria	29
5.4. Resultaten	29

5.5. <i>Besluit</i>	36
HOOFDSTUK 6. Besluit	37
6.1. <i>Terminologie</i>	37
6.2. <i>Prestatiekenmerken volgens WAC/VI/A/001</i>	39
Literatuurlijst	42

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Voorstel van LoQmax waarden voor de ontbrekende parameters in oppervlaktewater	18
Tabel 2 Resultaten opgelost P gemeten met ICP-AES	22
Tabel 3 Resultaten opgelost P gemeten met single quadrupole ICP-MS	22
Tabel 4 Resultaten opgelost P gemeten met SF-ICP-MS	22
Tabel 5 Resultaten totaal P na aqua regia digestie gemeten met ICP-AES	23
Tabel 6 Resultaten totaal P na aqua regia digestie gemeten met single quadrupole ICP-MS	23
Tabel 7 Resultaten totaal P na aqua regia digestie gemeten met SF-ICP-MS	23
Tabel 8 Resultaten LoQ monster (OW) voor afleiden bepalingsgrenzen voor opgeloste metalen (gemeten in 5-voudige verdunning)	24
Tabel 9 Voorstel samenstelling LoQ monster voor bepaling van opgeloste elementen en totaal P in oppervlaktewater	28
Tabel 10 Verwerking van de LoQ waarden (= 6 x stdev) van de deelnemende laboratoria	31

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Box plot van de LoQ (6 x stdev) voor de elementen Sb, Ba, Mo, Te, V en Zn	33
Figuur 2 Box plot van de LoQ (6 x stdev) voor de elementen As, Cr, Cu, Pb, Ni, Se, Sn en Ti	34
Figuur 3 Box plot van de LoQ (6 x stdev) voor de elementen Be, Cd, Co, Hg, Tl, U, Ag en totaal P	35

HOOFDSTUK 2. INLEIDING

Het vastleggen van een eenduidige relatie tussen de in de Vlaamse Milieuwetgeving vermelde parameters en de in de WAC vermelde parameters is essentieel om rechtszekerheid van het analyseresultaat te borgen.

Naar aanleiding van het opmaken van de overzichtstabellen per parameter met verwijzing naar BREF, Vlarem III en WAC, werd vastgesteld dat de gebruikte terminologie in VLAREM voor een aantal parameters niet eenduidig is, alsook welke methode moet toegepast worden (bijv. totaal” dan wel “opgeloste” metalen)¹.

Bijkomend ontbreken een aantal prestatie-eisen naar bepalingsgrenzen in WAC/VI/A/001 voor de bepaling van totaal N, totaal P, BZV, CZV en de bepaling van opgeloste metalen in oppervlaktewater (Vlarem II Bijlage 2.3.1, Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater).

In deze VITO studie zullen bijgevolg volgende aspecten behandeld worden:

- 1) Vastleggen van een eenduidige relatie tussen de terminologie (partim anorganische parameters) in de wetgeving en WAC om rechtszekerheid van het analyseresultaat te borgen;
- 2) Vastleggen van de relatie tussen de verschillende terminologieën en de uitvoering/methode. Bijv. totaal versus opgelost metalen;
- 3) Vastleggen van de ontbrekende prestatie-eisen. De bepalingsgrenzen in WAC/VI/A/001 voor de bepaling van totaal N, totaal P, BZV, CZV en de bepaling van opgeloste metalen in oppervlaktewater (Vlarem II Bijlage 2.3.1, Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater) zijn in de WAC versie (MB 2019) nog niet opgenomen.

In de 1^{ste} fase van deze studie (2020) werd een overzicht gemaakt van de gebruikte terminologie (partim anorganische parameters met focus op de elementen) per wetgevend kader en dit per parameter waarbij de verschillen in terminologie tussen VLAREM en WAC werden toegelicht, alsook een voorstel tot aanpassing.

In 2020 werd een enquête verstuurd naar de erkende laboratoria i.v.m. de haalbaarheid van vooropgestelde bepalingsgrenzen (LoQ_{max}) voor de parameters totaal N, totaal P, BZV en CZV en de opgeloste metalen in oppervlaktewater.

Bijkomend werden de bepalingsgrenzen bepaald (validatiedata) door VMM en VITO op synthetische en een aantal reële monsters.

In 2021 werden de vooropgestelde LoQ_{max} waarden getoetst aan effectieve meetdata gerapporteerd door de erkende laboratoria. Een synthetische matrix gedopeerd met de te bepalen elementen op een laag concentratieniveau, werd meermaals geanalyseerd door de deelnemende erkende laboratoria. Op basis van de bekomen meetspreiding werd de LoQ_{max} waarden afgeleid.

HOOFDSTUK 3. TERMINOLOGIE

Naar aanleiding van het opmaken van de overzichtstabellen per parameter met verwijzing naar BREF, Vlarem III en WAC, werd vastgesteld dat de gebruikte terminologie in VLAREM voor een aantal parameters niet eenduidig is. Voornamelijk bij de bepaling van elementen (zware metalen) is de gebruikte terminologie regelmatig verschillend en is niet aangegeven of van de parameter het opgeloste dan wel het totale gehalte moet gemeten worden.

In onderstaande paragrafen wordt beschreven welke terminologie (partim anorganische parameters met focus op de elementen) momenteel in de wetgeving voor de diverse waterige matrices wordt gehanteerd, hoe deze analytisch wordt geïnterpreteerd in WAC en welke aanpassingen wenselijk zijn (wat betreft uniformisering terminologie over de verschillende wetgevingen heen en analytische eenduidigheid).

3.1. TERMINOLOGIE - ALGEMEEN

Bij het vastleggen van de terminologie voor de bepaling van elementen (zware metalen) wordt gerefereerd naar bestaande EN/ISO normen. Deze beschrijven de analytische methode, alsook de indeling opgeloste versus totale fractie, en de toe te passen digestiemethode in functie van de te analyseren parameter. Hieronder worden de belangrijkste aspecten samengevat.

Analytische methoden

Voor de bepaling van elementen zijn verschillende EN/ISO normen beschikbaar. Veelal wordt gerefereerd naar volgende EN/ISO normen:

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

De methoden voor de bepaling van elementen zijn beschreven in WAC/III/B. In deze methode is per element opgelijst welke EN/ISO normen van toepassing zijn. Bovenstaande normmethoden zijn opgenomen in WAC/III/B. Bijkomend beschrijft WAC/III/B/010 de ICP-OES methode conform EN ISO 11885 en WAC/III/B/011 de ICP-MS procedure conform EN ISO 17294-2. In deze normmethoden is opgenomen wat verstaan wordt onder opgeloste en onder totale fractie.

Terminologie: opgeloste versus totale fractie

In de vermelde EN/ISO normen wordt gebruik gemaakt van volgende terminologie:

- Bepaling van *opgeloste elementen*: filtratie van het monster door een membraan filter met nominale poriëngrootte van 0.45 µm, zo snel mogelijk na monstername. Aanzuren met HNO₃ tot pH < 2.
- Bepaling van *totaal gehalte aan elementen*: bij monstername aanzuren met HNO₃ tot pH < 2. Digestie volgens EN ISO 15587-1 (Aqua regia digestie) of EN ISO 15587-2 (HNO₃ digestie).

In WAC wordt dit als volgt geïnterpreteerd:

Voor de bepaling van de *opgeloste fractie* van de elementen (inclusief Hg) dient het monster gefiltreerd te worden over een membraanfilter, met een nominale poriëngrootte van 0.45 µm, zo snel mogelijk na monsternamen (te velde).

Opmerking: Indien neerslag wordt gevormd na filtratie en aanzuren van het monster of tijdens transport/bewaring, wordt het monster gedestruëerd conform WAC/III/B/001 of WAC/III/B/002.

Voor de bepaling van de *totaalconcentraties* van elementen als bedoeld in titel II van het VLAREM wordt een ontsluiting uitgevoerd op een niet gefiltreerd monster conform WAC/III/B/001 (cfr EN ISO 15587-2: HNO₃ digestie) of WAC/III/B/002 (cfr EN ISO 15587-1: Aqua regia digestie). Indien specifiek het gehalte aan Al incl. Al₂O₃, Ce incl. CeO₂, Ti incl. TiO₂ en/of Sn incl. SnO₂ wordt aangevraagd, wordt de speciale ontsluitingsmethode zoals beschreven in WAC/III/B/002 bijlage E toegepast. Op het analyseverslag dient duidelijk vermeld te worden welke ontsluitingsmethode werd toegepast.

Bij de bepaling van de elementen (inclusief Hg) in water, bestemd voor menselijke consumptie, wordt geen filtratie uitgevoerd. Het geconserveerde monster wordt geanalyseerd zonder bijkomende digestie.

Opmerking: Indien neerslag aanwezig is, wordt het monster gedestruëerd conform WAC/III/B/001 of WAC/III/B/002.

Als algemene regel in WAC geldt volgende interpretatie:

- Als het element *as such* wordt vermeld, moet het totaal gehalte bepaald worden, bijv. arseen. Indien het opgelost gehalte moet gemeten worden, wordt 'opgeloste' fractie vermeld, bijv. opgelost arseen.
- Methodiek drinkwater: geen filtratie, het aangezuurde monster wordt zonder bijkomende digestie (tenzij neerslag aanwezig) geanalyseerd. Voor Hg en optioneel Sb is bijkomende stabilisatie in het labo vereist (zie WAC/I/A/010). Het bekomen resultaat wordt beschouwd als totaal gehalte.
- Methodiek grondwater: filtratie te velde over een membraanfilter van 0.45 µm, geen digestie (tenzij neerslag aanwezig). Het bekomen resultaat wordt beschouwd als opgelost gehalte.
Nota: bij de bemonstering van grondwater wordt frequent een online filtratie over 0.45 µm filter uitgevoerd.
- Methodiek oppervlaktewater: elementen worden bepaald na digestie en gerapporteerd als totaal gehalte, tenzij het 'opgeloste' gehalte specifiek wordt aangevraagd.
- Methodiek afvalwater: elementen worden bepaald na digestie en gerapporteerd als totaal gehalte.

Opmerking: De methodiek voor de analyse van drinkwater is afwijkend t.o.v. de andere matrices. Enkel bij drinkwater wordt het totaal gehalte bepaald zonder bijkomende digestie. Bij oppervlakte- en afvalwater wordt bij bepaling van totaal gehaltes steeds een digestie uitgevoerd.

Digestieprocedure voor de bepaling van het totaal gehalte

Voor de bepaling van de totale fractie van een element moet een digestiestap worden uitgevoerd voorafgaandelijk aan de analyse. De normmethoden die van toepassing zijn, zijn:

- EN ISO 15587-1:2002 Water quality - Digestion for the determination of selected elements in water - Part 1: Aqua regia digestion
Toepassingsgebied: De aqua regia ontsluiting is toepasbaar voor de vrijzetting van: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn. De methode is niet geschikt voor de ontsluiting van verbindingen zoals SiO₂, (CeO₂), TiO₂ en Al₂O₃.

- EN ISO 15587-2:2002 Water quality -- Digestion for the determination of selected elements in water -- Part 2: Nitric acid digestion

Toepassingsgebied: De salpeterzuurontsluutingsmethode is toepasbaar voor de vrijzetting van: Al, As, B, Ba*, Be*, Ca, Cd, Co, Cr*, Cu, Fe*, Hg, K, Mg*, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Se, Sr, Tl, U, V*, Zn. De asterix geeft aan dat er lagere waardes gevonden kunnen worden in vergelijking met de aqua regia ontsluiting, zoals beschreven in EN ISO 15587-1. De methode is ook bruikbaar voor de ontsluiting van Ag als het monster onmiddellijk na de ontsluiting wordt gestabiliseerd. De methode is niet geschikt voor de ontsluiting van Sb en Sn en voor verbindingen zoals SiO₂, TiO₂ en Al₂O₃.*

Deze zijn overeenkomstig met de WAC methoden WAC/III/B/002 en WAC/III/B/001, respectievelijk. Deze digestiemethoden zijn empirisch en zullen mogelijk niet alle elementen volledig vrijgeven. In het toepassingsgebied van de 2 methoden is beschreven voor welke elementen de methode al dan niet geschikt is.

De normmethoden EN ISO 11885: 2009 (ICP-OES) en EN ISO 17294-2:2004 (ICP-MS) verwijzen voor de bepaling van het totaal gehalte aan elementen ook naar EN ISO 15587-1 en EN ISO 15587-2. Bijkomend zijn voor sommige elementen (bv. Sn, Ti) een aantal specifieke digestiemethoden opgenomen.

3.2. TERMINOLOGIE: WATER, BESTEMD VOOR MENSELIJKE CONSUMPTIE (DRINKWATER)

Bron: *Besluit kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie*

Besluit van de Vlaamse regering van 13 december 2002 houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie, versie 21.10.2017

Volgende lijst van elementen is opgenomen in deze regelgeving:

Deel B chemische parameters	Deel C Indicatorparameters
Parameter	Parameter
Antimoon	Aluminium
Arseen	Ijzer
Boor	Mangaan
Bromaat	Natrium
Cadmium	Aanvullende parameters
Chroom	Parameter
Koper	Calcium
Lood	Magnesium
Kwik	Fosfor
Nikkel	Kalium
Seleen	Zink

Bij deze elementen is er geen specifieke vermelding van 'totaal' of 'opgelost' gehalte. Bij drinkwater wordt aangenomen dat na aanzuren met HNO₃ (of HCl) de aanwezige elementen in oplossing zijn en deze kunnen beschouwd worden als het totaal gehalte aan elementen. Er is geen bijkomende digestie vereist. Voor Hg en optioneel Sb is bijkomende stabilisatie in het labo vereist (zie WAC/I/A/010).

In WAC/III/B is volgende formulering opgenomen:

Bij de bepaling van de elementen (inclusief Hg) in water, bestemd voor menselijke consumptie, wordt geen filtratie uitgevoerd. Het geconserveerde monster wordt geanalyseerd zonder bijkomende digestie.

Opmerking: Indien neerslag aanwezig is, wordt het monster gedestruerd conform WAC/III/B/001 of WAC/III/B/002.

Besluit - kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie (drinkwater)

Knelpunt: geen specifieke vermelding 'totaal' en 'opgelost'

Interpretatie WAC: Bij drinkwater worden de elementen gemeten na aanzuren van het monster (conservering) en wordt het gehalte beschouwd als 'totaal' gehalte aan elementen.

Aanpassing terminologie in wetgeving: niet vereist

Aanpassing WAC: niet vereist

3.3. TERMINOLOGIE: BASISMILIEUKWALITEITSNORMEN VOOR OPPERVLAKTEWATER

Bron: VLAREM II, Bijlage 2.3.1. Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater

In diverse categoriën van oppervlaktewater wordt de parameter 'totaal fosfor' gedefinieerd.

Volgende tekst is opgenomen in de wetgeving:

De milieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater, opgenomen in de tabel, vermeld in Art. 3. § 4, worden altijd uitgedrukt als een totale concentratie in het volledige watermonster, met uitzondering van de metalen waar de milieukwaliteitsnorm betrekking heeft op de opgeloste concentratie of, indien aangegeven in een voetnoot, op de bio-beschikbare fractie.

De opgeloste concentratie slaat op de opgeloste fase van een watermonster die wordt verkregen door filtratie over een filter van 0.45 µm of door een gelijkwaardige voorbehandeling.

In de tabel (vermeld in Art. 3. §4) wordt aangegeven of de parameter als 'opgelost' of als 'totaal' moet bepaald worden. Bij de bepaling van het totaalgehalte wordt steeds een digestie uitgevoerd voorafgaandelijk aan de analyse.

Voor de parameters lood en nikkel in rivieren en meren is er bijkomend een milieukwaliteitsnorm gedefinieerd op de biologisch beschikbare concentraties van deze stoffen.^{2,3} In het Guidance Document No: 27 Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards, wordt in § 5.3.2 beschreven op welke manier biologisch beschikbare fractie kan worden afgeleid. Bijkomend werd door de Common Implementation Strategy (CIS) een ontwerp leidraad ter beschikking gesteld met een overzicht van de beste praktijken en uitdagingen in verband met de implementatie van op biologische beschikbaarheid gebaseerde MKN⁴. Voor bijkomende informatie rond het beoordelen van het risico van metalen in het zoetwateraquatische milieu op basis van biologische beschikbaarheid gebaseerde benaderingen kan worden verwezen naar bio-met.net ([Home - Bio-met](#)). In Vlaanderen worden de biologisch beschikbare concentraties berekend aan de hand van het biotisch ligand model waarbij vooral de DOC van belang is.

In de wetgeving wordt naast de opgeloste fractie ook de totale fractie van de diverse elementen gevraagd. Volgens ISO 15587-2 mag de digestie met HNO₃ worden toegepast mits de opmerking dat

voor een aantal elementen een lager rendement kan bekomen worden. Bovendien is de methode niet geschikt voor de ontsluiting van Sb en Sn en voor verbindingen zoals SiO_2 , TiO_2 en Al_2O_3 . De aqua regia digestie volgens ISO 15587-1 laat de ontsluiting van alle elementen toe met uitzondering van SiO_2 , (CeO_2) , TiO_2 en Al_2O_3 . In WAC wordt geïnterpreteerd dat voor oppervlaktewater standaard de aqua regia of HNO_3 digestie mag toegepast worden voor de bepaling van de totaal concentraties.

Bij de bepaling van Hg in oppervlaktewater zijn wel specifieke richtlijnen te volgen. In het verleden diende standaard voor de bepaling van Hg een afzonderlijk monster voorzien te worden om de nodige conservering en stabilisatie te kunnen uitvoeren, voorafgaandelijk aan de analyse. In 2018 werd een VITO studie⁵ uitgevoerd om na te gaan of het mogelijk is om Hg te bepalen met ICP-MS en daarbij de conservering/stabilisering zodanig in te vullen dat alle elementen, inclusief Hg, met 1 analyserun kunnen gemeten worden. Uit deze studie werden volgende conclusies geformuleerd en deze zijn opgenomen in WAC:

- Bij toepassing van ICP-MS dient slechts 1 monster te worden voorzien voor de bepaling van de elementen, inclusief Hg. Volgende conservering is van toepassing: te velde aanzuren tot pH 1-2 met HNO_3 of HCl; bij aankomst in labo en binnen 3 dagen na monsternamen stabilisator (1% HCl + 0,009 mM KBrO_3 of 1% HCl + 2 mg/l Au) toevoegen.
- Bij toepassing van CV-AAS of CV-AFS dient een afzonderlijk monster te worden voorzien voor de bepaling van Hg. Bij toepassing van CV-AAS/AFS wordt aan een deelmonster extra BrCl oplossing toegevoegd. Verder moet voor deze monsters steeds een digestie worden uitgevoerd met BrCl oplossing bij kamertemperatuur gedurende 24u of bij 60°C gedurende 2 uur

Bijkomend werd in 2018 een VITO studie⁶ uitgevoerd om na aqua regia digestie simultaan een brede waaier aan elementen (inclusief Hg, Sn en Ti) te meten in oppervlaktewater via één multi-elementbepaling met Triple Quadropole ICP-MS. In combinatie met het gebruik van een automatisch (vb ESI prepFAST) online verdunningssysteem en/of een argon gas verdunningssysteem bij de monsterintroductie, biedt dit instrument het potentieel om alle relevante matrix- en spoorelementen in één analyse voldoende gevoelig en kwantitatief te bepalen conform de prestatie-eisen opgenomen in WAC. Een randbemerking hierbij is dat voor een aantal elementen (bv. Ag, Sb, Sn, Hg) eerder de stabiliteit/conservering een grotere invloed kan hebben op de juistheid van de resultaten dan de meting zelf. Naast de kwantitatieve multi-element bepaling van 68 elementen, blijken de meetcondities van triple quadropole-ICP-MS instrumenten voldoende robuust voor het in routine uitvoeren van “high throughput” analyse⁷.

Besluit - Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater

Voor het verifiëren van de basismilieukwaliteitsnormen is in VLAREM II, bijlage 2.3.1, duidelijk beschreven welke fractie (i.e. opgelost versus totaal) van de parameter moet getoetst worden. De opgeloste concentratie slaat op de opgeloste fase van een watermonster die wordt verkregen door filtratie over een filter van 0.45 μm . Bij de bepaling van het totaalgehalte wordt steeds een digestie uitgevoerd voorafgaandelijk aan de analyse.

Knelpunt: geen

Interpretatie WAC:

Bij de bepaling van de totaal gehalten van de elementen volgens de voorgeschreven aqua regia destructiemethode, worden mogelijks voor bijv. Sn en Ti verlaagde rendementen terug gevonden. Niettegenstaande werd binnen de werkgroep met de erkende laboratoria bij consensus afgesproken om voor oppervlaktewater de aqua regia destructiemethode voor de bepaling van de totaal gehalten toe te passen.

Aanpassing terminologie in wetgeving: niet vereist

Aanpassing WAC: niet vereist

3.4. TERMINOLOGIE: MILIEUKWALITEITSNORMEN VOOR OPPERVLAKTEWATER, BESTEMD VOOR DRINKWATERPRODUKTIE

Bron: VLAREM II, Bijlage 2.3.2. Milieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater, bestemd voor drinkwaterproductie

Volgende lijst van elementen is opgenomen in deze regelgeving :

Art. 2 § 1. In de mate van het mogelijke moet de analyse van de monsters worden uitgevoerd volgens de in de tabel onder bijlage 4.2.5.2. bij dit besluit aangegeven referentiemeetmethoden.

Parameter	Parameter
Opgelost ijzer	Vanadium
Mangaan	Arsenicum
Koper	Cadmium
Zink	Chroom totaal
Borium	Lood
Beryllium	Selenium
Kobalt	Kwik
Nikkel	Barium

Voor ijzer en chroom is duidelijk gedefinieerd welke fractie moet gemeten worden i.e. opgelost Fe en totaal Cr. Voor de ander elementen is niets gespecificeerd.

In WAC wordt dit als volgt gerapporteerd:

- Opgelost Fe: filtratie te velde van het monster en aanzuren, meting zonder bijkomende digestie
- Totaal Cr: te velde aanzuren van monster, digestie en meting
- Andere elementen: te velde aanzuren van monster, digestie en meting. Deze methodiek omvat de bepaling van de totaalgehalten voor oppervlaktewater conform bijlage 4.2.5.2.

In de wetgeving kan de term 'totaal chroom' worden aangepast naar 'chroom', omdat indien enkel het element staat vermeld, dit conform WAC wordt geïnterpreteerd als totaal gehalten.

Bijkomens is het wenselijk omwille van uniformiteit om de benaming van een aantal parameters aan te passen:

- Borium → boor
- Arsenicum → arseen
- Selenium → seleen

Besluit - Milieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater, bestemd voor drinkwaterproductie

Interpretatie WAC:

Enkel voor Fe is duidelijk gespecificeerd om het opgeloste gehalte te bepalen, voor de andere elementen wordt het totaalgehalte bepaald (met toepassing van een digestie). Geen knelpunt.

Aanpassing terminologie in wetgeving (wenselijk voor eenduidigheid):

- aanpassen 'Chroom totaal' naar Chroom. Indien enkel het element wordt vermeld, wordt dit geïnterpreteerd als totaal.
- benaming parameters B, As en Se aanpassen
 - Borium → boor
 - Arsenicum → arseen
 - Selenium → seleen

Aanpassing WAC: niet vereist

3.5. TERMINOLOGIE: MILIEUKWALITEITSNORMEN EN MILIEUKWANTITEITSCRITERIA VOOR GRONDWATER

Bron: VLAREM II, Bijlage 2.4.1. Milieukwaliteitsnormen en milieukwantiteitscriteria voor grondwater

Volgende lijst van elementen is opgenomen in deze regelgeving :

Artikel 1. Als toetsing van de grondwaterkwaliteitsnormen zijn volgende elementen relevant:

A. Fysisch-chemische parameters	Eenheid	C. Parameters voor toxische stoffen	Eenheid
calcium	mg/l Ca ²⁺	arseen	µg/l As ^{3-/3+/5+}
magnesium	mg/l Mg ²⁺	cadmium	µg/l Cd ²⁺
natrium	mg/l Na ⁺	chroom	µg/l Cr ^{2+/3+/6+}
kalium	mg/l K ⁺	kwik	µg/l Hg ⁺²⁺
aluminium	mg/l Al ³⁺	nikkel	µg/l Ni ^{2+/3+}
		lood	µg/l Pb ^{2+/4+}
B. Parameters voor ongewenste stoffen		antimoon	µg/l Sb ^{3-/3+/5+}
boor	µg/l B ³⁺	seleen	µg/l Se ^{2+/4+/6+}
ijzer	mg/l Fe ^{2+/3+}		
mangaan	mg/l Mn ^{2+/3+/4+/7+}		
koper	µg/l Cu ⁺²⁺		
zink	µg/l Zn ²⁺		
barium	mg/l Ba ²⁺		

Art. 2. §1. Als toetsing van de achtergrondniveaus voor grondwater zijn volgende elementen relevant:

Parameter	Parameter
Al ³⁺	K ⁺
As ^{3-/3+/5+}	Mg ²⁺
B ³⁺	Mn ^{2+/3+/4+/7+}
Ca ²⁺	Na ⁺
Cr ^{2+/3+/6+}	Ni ^{2+/3+}
Cu ⁺²⁺	Pb ^{2+/4+}
Fe ^{2+/3+}	Zn ²⁺

Art. 3. Als toetsing van de drempelwaarden voor grondwater zijn volgende elementen relevant:

Parameter	Parameter
As ^{3-/3+/5+}	Ni ^{2+/3+}
Cd ²⁺	Pb ^{2+/4+}
K ⁺	Zn ²⁺

Het is het wenselijk om de benaming en de eenheid van de parameters te uniformiseren. Voor de verschillende toetsingskaders kan eenzelfde benaming van parameter gebruikt worden en als eenheid kan mg/l of µg/l gebruikt worden (zonder vermelding van element en valentie). De benaming van de parameters zoals vermeld in artikel 1 genieten de voorkeur:

- calcium
- magnesium
- natrium
- kalium
- aluminium
- boor
- ijzer
- mangaan
- koper
- zink
- barium
- arseen
- cadmium
- chroom
- kwik
- nikkel
- lood
- antimoon
- seleen

In WAC wordt geïnterpreteerd dat in grondwater de opgeloste fractie van de elementen wordt geanalyseerd. Bij de bemonstering van grondwater (WAC/I/A/005) voor de bepaling van elementen wordt te velde een filtratie over een filter van 0.45 µm uitgevoerd. Deze methodiek is ook opgenomen in de procedure van bemonstering grondwater in kader van Vlarebo (CMA/1/A.2).

Besluit - Milieukwaliteitsnormen en milieukwantiteitscriteria voor grondwater

Knelpunt:

- geen specifieke vermelding 'totaal' en 'opgelost'
- benamingen en eenheden

Interpretatie WAC: Bij de bemonstering wordt het grondwater gefiltreerd over een filter van 0.45 µm en aangezuurd. De 'opgeloste' gehalte aan elementen wordt bepaald.

Aanpassing terminologie in wetgeving (wenselijk voor de eenduidigheid):

- de benaming van alle elementen uniformiseren en aanpassen conform deze vermeld in [Bijlage 4.2.1 artikel 1](#)
- de eenheden van alle elementen aanpassen naar mg/l of µg/l (zonder vermelding van element en valentie)

Aanpassing WAC: niet vereist

**3.6. TERMINOLOGIE: CONTROLE EN BEOORDELING VAN DE MEETRESULTATEN OP LOZINGEN VAN
BEDRIJFSAFVALWATER EN KOELWATER**

Bron: VLAREM II, Bijlage 4.2.5.2. Controle en beoordeling van de meetresultaten op lozingen van bedrijfsafvalwater en koelwater

Volgende lijst van elementen is opgenomen in deze regelgeving :

Art.4 Meetmethode § 1. Voor de controle op de naleving van de emissiegrenswaarden zijn volgende parameters relevant:

Parameter	Parameter
Elementen	
Opmerking: tenzij uitdrukkelijk anders vermeld, wordt hier steeds de totaalconcentratie bedoeld	
aluminium	antimoon
arseen	barium
beryllium	boor
cadmium	cerium
chromium	fosfor
ijzer	kobalt
koper	kwik
lood	mangaan
molybdeen	nikkel
seleen	tellurium
thallium	tin
titanium	uranium
vanadium	zilver
zink	

Voor de bepaling van deze parameters wordt verwezen naar WAC/III/B. Bepaling van de totaalconcentratie omvat steeds een zuurdigestie voorafgaandelijk aan de analyse.

Bijkomend wordt voor specifieke productie- en behandelingsprocessen het volgende beschreven:
§ 3. Met betrekking tot de lozingen van residuen van de productieprocessen van titaandioxide alsmede van behandelingsprocessen van voormelde residuen dienen daarenboven op kosten van de exploitant, hetzij door de exploitant met apparatuur en volgens een methode goedgekeurd door een erkend laboratorium in de discipline water, deeldomein afvalwater als vermeld in artikel 6, 5°, a), van het VLAREL (), hetzij door voormelde laboratorium zelf, de volgende controleproeven op het ontvangende oppervlaktewater ten minste driemaal per jaar te worden uitgevoerd, waarbij de watermonsters telkens in dezelfde periode van het jaar en op dezelfde plaats, zo mogelijk 50 cm onder de oppervlakte, dienen genomen :*

1° in geval van lozing in zoet oppervlaktewater :

a) onderzoeken op het niet gefiltreerd oppervlaktewater :

Parameter (enkel elementen weergegeven)	referentiemeetmethode
ijzer (opgelost en gesuspendeerd)	WAC/III/B
titaan	WAC/III/B

b) onderzoeken op oppervlaktewater gefiltreerd over membraan 0,45 µm :

parameter	referentiemeetmethode
opgelost ijzer	WAC/III/B

c) onderzoeken op **zwevend stof** opgevangen op membraan 0,45 µm :

parameter	referentiemeetmethode
ijzer	WAC/III/B

d) onderzoeken op het **sediment**, de oppervlaktelaag van het sediment of zo dicht mogelijk bij de oppervlakte :

parameter	referentiemeetmethode
titaan	na passende voorbehandeling van monster (mineralisatie langs natte of droge weg en zuivering) bepaling door WAC/III/B; het metaalgehalte moet steeds bepaald voor een bepaalde korrelgrootteklasse
ijzer	na passende voorbehandeling van monster (mineralisatie langs natte of droge weg en zuivering) bepaling door WAC/III/B; het metaalgehalte moet steeds bepaald voor een bepaalde korrelgrootteklasse

e) onderzoeken op **levende organismen** (soorten die representatief zijn voor het oppervlaktewater op de plaats van lozing) :

parameter	referentiemeetmethode
chromium	(voor alle metalen) WAC/III/B, na voorbehandeling van het samengesteld monster van gemalen vlees (mineralisatie langs natte of droge wegen zuivering); het onderzoek naar metalen wordt verricht : § bij vissen, op het spierweefsel of ander geschikt weefsel; het monster dient ten minste 10 exemplaren te omvatten; § bij week-en schaaldieren, op het vlees; het monster dient ten minste 50 exemplaren te omvatten;
ijzer	
lood	
nikkel	
titaan	
zink	

2° in geval van lozing in zeewater (estuaria) :

a) onderzoeken op het niet gefiltreerd oppervlaktewater :

Parameter (enkele elementen weergegeven)	referentiemeetmethode
ijzer (opgelost en gesuspendeerd)	WAC/III/B
titaan	WAC/III/B

b) onderzoeken op oppervlaktewater gefiltreerd over membraan 0,45 µm :

parameter	referentiemeetmethode
opgelost ijzer	WAC/III/B

c) onderzoeken op **zwevend stof** opgevangen op membraan 0,45 µm :

parameter	referentiemeetmethode
ijzer	WAC/III/B

d) onderzoeken op het **sediment**, de oppervlaktelaag van het sediment of zo dicht mogelijk bij de oppervlakte : onderzoeken op het sediment, de oppervlaktelaag van het sediment of zo dicht mogelijk bij de oppervlakte

parameter	referentiemeetmethode
titaan	na passende voorbehandeling van monster (mineralisatie langs natte of droge weg en zuivering) bepaling door WAC/III/B; het metaalgehalte moet steeds bepaald voor een bepaalde korrelgrootteklasse
ijzer	na passende voorbehandeling van monster (mineralisatie langs natte of droge weg en zuivering) bepaling door WAC/III/B; het metaalgehalte moet steeds bepaald voor een bepaalde korrelgrootteklasse

e) onderzoeken op **levende organismen** (soorten die representatief zijn voor het oppervlaktewater op de plaats van lozing) :

parameter	referentiemeetmethode
chromium	(voor alle metalen) WAC/III/B, na voorbehandeling van het samengesteld monster van gemalen vlees (mineralisatie langs natte of droge wegen zuivering); het onderzoek naar metalen wordt verricht : <ul style="list-style-type: none"> • bij vissen, op het spierweefsel of ander geschikt weefsel; het monster dient ten minste 10 exemplaren te omvatten; • bij week- en schaaldieren, op het vlees; het monster dient ten minste 50 exemplaren te omvatten;
ijzer	
lood	
nikkel	
titaan	
zink	

Voor de controle op de naleving van de emissiegrenswaarden volgens VLAREM II, Bijlage 4.2.5.2, artikel 4 Meetmethode §1, is beschreven dat bij de bepaling van deze elementen de totaalconcentratie moet gemeten worden. Bepaling van de totaalconcentratie omvat steeds een zuurdigestie voorafgaandelijk aan de analyse (zoals opgenomen in WAC).

Voor de parameters beschreven in §3 zijn er een aantal knelpunten:

- Bepaling van ijzer in zwevend stof opgevangen op membraan 0,45 µm: in WAC/III/B is de matrix zwevend stof niet opgenomen. Opname van de digestiemethode in WAC/III/B is nodig en hiervoor kunnen we verwijzen naar §9.5.2 van ISO 11885.
- Bepaling van ijzer en titaan in het sediment: in WAC/III/B is de matrix 'sediment' niet opgenomen. Voor de bepaling van de deze parameters in sediment kunnen we verwijzen naar CMA (digestie: [CMA/2/II/A.3](#) en analysemethode: [CMA/2/I/B](#)).
- Bepaling van een reeks metalen in levende organismen: in WAC/III/B is de matrix 'levende organismen' niet opgenomen. Zoals vermeld staat in het 'Guidance Document No 33 - Analytical Methods for Biota Monitoring' is er geen verdere methode-ontwikkeling nodig gezien de beschikbaarheid van zowel gestandaardiseerde als verkennende methoden in de

food/feed sector⁸. Voor de bepaling van oa. Cd en Pb zijn de nodige Europese/Internationale standaardmethoden voor de zuurdigestie en de analyse (ICP, AAS) beschikbaar. Relevante CEN technical committees zijn CEN/TC327 *Animal feeding stuff* en CEN/TC 275 *Food analysis – Horizontal methods*.

Bijkomend is het wenselijk om voor 2 parameters in §3 de terminologie aan te passen:

- ijzer (opgelost en gesuspendeerd) → ijzer (dit omvat de bepaling van het totaalgehalte en is gelijk aan opgelost en gesuspendeerd)
- titaan → titanium

Besluit - Bijlage 4.2.5.2. Controle en beoordeling van de meetresultaten op lozingen van bedrijfsafvalwater en koelwater:

Voor de controle op de naleving van de emissiegrenswaarden volgens VLAREM II, Bijlage 4.2.5.2, artikel 4 Meetmethode §1, is beschreven dat bij de bepaling van deze elementen de totaalconcentratie moet gemeten worden. Bepaling van de totaalconcentratie omvat steeds een zuurdigestie voorafgaandelijk aan de analyse.

Knelpunt: geen want volgende aanpassingen zijn mogelijk:

- Fe en Ti in zwevend stof: in WAC/III/B verwijzing naar §9.5.2 van ISO 11885 opnemen
- Fe en Ti in sediment: verwijzing naar CMA
- Fe en Ti in levende organismen: verwijzing naar feed/food standaarden

Deze voorstellen zullen worden besproken in de Werkgroep Water.

Aanpassing terminologie in wetgeving (wenselijk voor de eenduidigheid) – gerelateerd aan §3:

- ijzer (opgelost en gesuspendeerd) aanpassen naar ijzer
- titaan aanpassen naar titanium

Aanpassing WAC: volgens de voorstellen zoals hierboven beschreven na overleg in de Werkgroep Water

3.7. TERMINOLOGIE: CONTROLEPROGRAMMA BIJ DE LOZING VAN AFVALWATERZUIVERINGSINSTALLATIES WAARIN "STEDELIJK" AFVALWATER WORDT BEHANDELD

Bron: VLAREM II, Subafdeling 4.2.5.4. Controleprogramma bij de lozing van afvalwaterzuiveringsinstallaties waarin "stedelijk" afvalwater wordt behandeld

Artikel 4.2.5.4.1. § 2. Ongeacht wat ter zake in de omgevingsvergunning voor de exploitatie van de ingedeelde inrichting of activiteit is opgelegd, moeten op de debiets- of tijdsevenredige 24-uurmonsters, bedoeld in § 1, enkel worden bepaald: het BZV, het CZV, het gehalte aan zwevende stoffen, het gehalte aan totale stikstof, het gehalte aan totale fosfor, en het gehalte van de metalen totaal arseen, totaal cadmium, totaal chroom, totaal koper, totaal kwik, totaal lood, totaal nikkel, totaal zilver en totaal zink.

Voor de bepaling van deze elementen wordt in de wetgeving duidelijk vermeld dat de totaalconcentratie moet bepaald worden. Bepaling van de totaalconcentratie omvat steeds een zuurdigestie voorafgaandelijk aan de analyse.

Besluit - Controleprogramma bij de lozing van afvalwaterzuiveringsinstallaties waarin "stedelijk" afvalwater wordt behandeld:

Voor de bepaling van deze elementen wordt in Vlarem II, bijlage 4.2.5.4, artikel 4.2.5.4.1, vermeld dat de totaalconcentratie moet bepaald worden. Bepaling van de totaalconcentratie omvat steeds een zuurdigestie voorafgaandelijk aan de analyse.

Knelpunt: geen

Aanpassing terminologie in wetgeving: geen

Aanpassing WAC: niet vereist

3.8. BESLUIT

Een overzicht van de evaluatie van de verschillende wetgevingen wordt hieronder gegeven:

Besluit - kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie (drinkwater)

Knelpunt: geen specifieke vermelding 'totaal' en 'opgelost'

Interpretatie WAC: Bij drinkwater worden de elementen gemeten na aanzuren van het monster (conservering) en wordt het gehalte beschouwd als 'totaal' gehalte aan elementen.

Aanpassing terminologie in wetgeving: niet vereist

Aanpassing WAC: niet vereist

Besluit - Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater

Voor het verifiëren van de basismilieukwaliteitsnormen is in VLAREM II, bijlage 2.3.1, duidelijk beschreven welke fractie (i.e. opgelost versus totaal) van de parameter moet getoetst worden. De opgeloste concentratie slaat op de opgeloste fase van een watermonster die wordt verkregen door filtratie over een filter van 0.45 µm. Bij de bepaling van het totaalgehalte wordt steeds een digestie uitgevoerd voorafgaandelijk aan de analyse.

Knelpunt: geen

Interpretatie WAC:

Bij de bepaling van de totaal gehalten van de elementen volgens de voorgeschreven aqua regia of HNO₃ destructiemethode, worden mogelijks voor bijv. Sn en Ti verlaagde rendementen terug gevonden. Niettegenstaande werd binnen de werkgroep met de erkende laboratoria bij consensus afgesproken om voor oppervlaktewater de aqua regia of HNO₃ destructiemethode voor de bepaling van de totaal gehalten toe te passen.

Aanpassing terminologie in wetgeving: geen

Aanpassing WAC: niet vereist

Besluit - Milieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater, bestemd voor drinkwaterproductie

Interpretatie WAC:

Enkel voor Fe is duidelijk gespecificeerd om het opgeloste gehalte te bepalen, voor de andere elementen wordt het totaalgehalte bepaald (met toepassing van een digestie). Geen knelpunt.

Aanpassing terminologie in wetgeving (wenselijk voor eenduidigheid):

- aanpassen 'Chroom totaal' naar Chroom. Indien enkel het element wordt vermeld, wordt dit geïnterpreteerd als totaal.
- benaming parameters B, As en Se aanpassen
 - Borium → boor
 - Arsenicum → arseen
 - Selenium → seleen

Aanpassing WAC: niet vereist

Besluit - Milieukwaliteitsnormen en milieukwantiteitscriteria voor grondwater

Knelpunt:

- geen specifieke vermelding 'totaal' en 'opgelost'
- benamingen en eenheden

Interpretatie WAC: Bij de bemonstering wordt het grondwater gefiltreerd over een filter van 0.45 µm en aangezuurd. De 'opgeloste' gehalte aan elementen wordt bepaald.

Aanpassing terminologie in wetgeving (wenselijk voor de eenduidigheid):

- de benaming van alle elementen uniformiseren en aanpassen conform deze vermeld in artikel 1
- de eenheden van alle elementen aanpassen naar mg/l of µg/l (zonder vermelding van element en valentie)

Aanpassing WAC: niet vereist

Besluit - Bijlage 4.2.5.2. Controle en beoordeling van de meetresultaten op lozingen van bedrijfsafvalwater en koelwater:

Voor de controle op de naleving van de emissiegrenswaarden volgens VLAREM II, Bijlage 4.2.5.2, artikel 4 Meetmethode §1, is beschreven dat bij de bepaling van deze elementen de totaalconcentratie moet gemeten worden. Bepaling van de totaalconcentratie omvat steeds een zuurdigestie voorafgaandelijk aan de analyse.

Knelpunt: geen want volgende aanpassingen zijn mogelijk:

- Fe en Ti in zwevend stof: in WAC/III/B verwijzing naar §9.5.2 van ISO 11885 opnemen
- Fe en Ti in sediment: verwijzing naar CMA
- Fe en Ti in levende organismen: verwijzing naar feed/food standaarden

Deze voorstellen zullen worden besproken in de Werkgroep Water.

Aanpassing terminologie in wetgeving (wenselijk voor de eenduidigheid) – gerelateerd aan §3:

- ijzer (opgelost en gesuspendeerd) aanpassen naar ijzer
- titaan aanpassen naar titanium

Aanpassing WAC: volgens de voorstellen zoals hierboven beschreven na overleg in de Werkgroep Water

Besluit - Controleprogramma bij de lozing van afvalwaterzuiveringsinstallaties waarin "stedelijk" afvalwater wordt behandeld:

Voor de bepaling van deze elementen wordt in Vlarem II, bijlage 4.2.5.4, artikel 4.2.5.4.1, vermeld dat de totaalconcentratie moet bepaald worden. Bepaling van de totaalconcentratie omvat steeds een zuurdigestie voorafgaandelijk aan de analyse.

Knelpunt: geen

Aanpassing terminologie in wetgeving: geen

Aanpassing WAC: niet vereist

HOOFDSTUK 4. PRESTATIEKENMERKEN

4.1. ENQUÊTE PRESTATIEKENMERKEN (2020)

In WAC/VI/A/001 *Prestatiekenmerken* (versie MB 2020) ontbraken prestatie-eisen naar bepalingsgrenzen (LoQ_{max}) voor de bepaling van de opgeloste metalen, BZV, CZV, totaal N, totaal P en ammonium in oppervlaktewater (Vlarem II Bijlage 2.3.1, Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater).

In 2020 werd een voorstel van LoQ_{max} uitgewerkt voor de ontbrekende parameters en werd dit afgetoetst bij de erkende laboratoria via een enquête. De vooropgestelde LoQ_{max} werd als volgt afgeleid:

- Voor het afleiden van de LoQ_{max} waarden voor de verschillende elementen in oppervlaktewater werd getracht om volgens de Europese richtlijn 2009/90/EC deze vast te leggen op < 30% van de normwaarde (NW). Echter voor een aantal opgeloste metalen in oppervlaktewater is dit mogelijk analytisch niet haalbaar. Het betreft de elementen Be, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Pb, Ni, Se, Tl, Sn, V, Ag en Zn. Daarom werd gestreefd om voor deze elementen minimaal de normwaarde te hanteren als voorgestelde LoQ_{max} . Dit zou analytisch mogelijk moeten zijn voor de elementen, Cr, Co, Cu, Hg, , Ni, Se, Tl, Sn, V, en Zn. Voor de elementen Be, Cd, Pb en Ag liggen de voorgestelde LoQ_{max} waarden hoger dan de normwaarde.

Opmerking: In deel 2 van deze studie (zie HOOFDSTUK 5) werd op basis van metingen van een synthetisch monster gedopeerd met alle elementen op een laag concentratieniveau, afgeleid welke bepalingsgrenzen effectief haalbaar zijn.

- Voor de parameters BZV, CZV en totaal N ligt de vooropgestelde LoQ_{max} waarden < 30% van de normwaarde. Voor de parameter totaal P ligt de vooropgestelde LoQ_{max} waarde tussen de normwaarde en 30% van de normwaarde.
- Voor de som van $NH_4+NO_2+NO_3$ zal geen LoQ_{max} waarde worden vastgelegd en opgenomen in WAC. Dit wordt enkel beoordeeld in types zwak brak (oligohalien), macrotidaal laaglandestuarium (O1o) en brak, macrotidaal laaglandestuarium (O1b), met andere woorden in een aantal vrij zoute monsters. Dit zijn uitzonderlijke matrices waar het minder evident is om bepalingsgrenzen voor vast te leggen, temeer omdat dit een somparameter betreft.
Voor de parameters nitraat en nitriet zijn reeds LoQ_{max} waarden opgenomen in WAC/VI/A/001. Voor ammonium wordt een LoQ_{max} van 0.1 mg N/l voorgesteld.

Het voorstel van LoQ_{max} waarden voor de bepaling van de opgeloste metalen, BZV, CZV totaal N, totaal P en ammonium in oppervlaktewater werd naar de erkende laboratoria gestuurd, met de vraag of deze binnen hun laboratorium analytisch haalbaar zijn. In Tabel 1 zijn in het rood de wijzigingen t.o.v. WAC/VI/A/001 (versie MB 2020) aangegeven.

Tabel 1 Voorstel van LoQmax waarden voor de ontbrekende parameters in oppervlaktewater

Parameter (OW)	Eenheid	Vlarem II	30% NW	LoQmax	Haalbaarheid #labo's/ totaal # labo's
		Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/ MKN JG)	cfr 2009/90/EC		
elementen - totaal					
antimoon	µg/l	100	30	30	
arseen	µg/l	5	1.5	2.5	
barium	µg/l	70	21	21	
beryllium	µg/l	0.1	0.03	0.5	
boor	µg/l	700	210	210	
cadmium	µg/l	0.8	0.24	0.4	
chroom	µg/l	50	15	15	
kobalt	µg/l	0.6	0.18	0.3	
koper	µg/l	50	15	15	
kwik	µg/l	0.3	0.09	0.15	
lood	µg/l	50	15	15	
molybdeen	µg/l	350	105	105	
nikkel	µg/l	30	9	9	
seleen	µg/l	3	0.9	3	
tellurium	µg/l	100	30	30	
thallium	µg/l	0.2	0.06	0.5	
tin	µg/l	40	12	12	
titanium	µg/l	100	30	30	
uranium	µg/l	1	0.3	0.3	
vanadium	µg/l	5	1.5	2.5	
zilver	µg/l	0.4	0.12	0.4	
zink	µg/l	200	60	60	
elementen - opgelost					
antimoon	µg/l	100	30	10	13/14
arseen	µg/l	3	0,9	1	13/14
barium	µg/l	60	18	10	14/14
beryllium	µg/l	0,08	0,024	0,3	13/14
boor	µg/l	700	210	100	14/14
cadmium	µg/l	0,08	0,024	0,1	10/14
chroom	µg/l	5	1,5	3	13/14
kobalt	µg/l	0,5	0,15	0,1	9/14
koper	µg/l	7	2,1	3	11/14
kwik	µg/l	0,07	0,021	0,07	11/14
lood	µg/l	1,2	0,36	2	12/14
molybdeen	µg/l	340	102	10	14/14
nikkel	µg/l	4	1,2	4	13/14
seleen	µg/l	2	0,6	1,5	11/14

Parameter (OW)	Eenheid	Vlarem II	30% NW	LoQmax	Haalbaarheid #labo's/ totaal # labo's
		Bijlage 2.3.1 art 3	cfr 2009/90/EC		
		(laagste MKN/ MKN JG)			
tellurium	µg/l	100	30	10	12/14
thallium	µg/l	0,2	0,06	0,2	11/14
tin	µg/l	3	0,9	2,5	13/14
titanium	µg/l	20	6	5	13/14
uranium	µg/l	1	0,3	0,1	12/14
vanadium	µg/l	4	1,2	2,5	14/14
zilver	µg/l	0,08	0,024	0,1	12/14
zink	µg/l	20	6	20	14/14
thermische omstandigheden					
temperatuur	°C	25		-	
impact thermische lozing	°C			-	
zuurstofhuishouding					
opgeloste zuurstof (concentratie)	mg O ₂ /l	6	1.8	0.3	
opgeloste zuurstof (verzadiging)	%	120	36	-	
biochemisch zuurstofverbruik (BZV)	mg O ₂ /l	6	1.8	2	14/14
chemisch zuurstofverbruik (CZV)	mg O ₂ /l	30	9	7	14/14
zoutgehalte					
elektrische geleidbaarheid	µS/cm	100	30	-	
chloride	mg/l	20	6	6	
sulfaat	mg SO ₄ /l	15	4.5	4.5	
verzuringstoestand					
zuurtegraad (pH)	Sörensen	4.5	1.35	-	
nutriënten					
ammoniak	µg/l	30	9	-	
nitriet	µg N/l	200	60	60	
totaal cyanide	µg/l	50	15	15	
opgelost fluoride	µg/l	900	270	270	
Kjeldahl-stikstof	mg N/l	6	1.8	1.8	
nitraat	mg N/l	5.65	1.695	1.7	
totaal stikstof	mg N/l	1	0.3	0.3	8/14
totaal fosfor	mg P/l	0.14	0.042	0.08	10/14
orthofosfaat	mg P/l	0.07	0.021	0.05	
nitraat+nitriet+ammonium	mg N/l	0.49	0.147	-	
ammonium	mg N/l			0.1	13/14
diversen					
zwevende stoffen	mg/l	50	15	15	

MKN milieukwaliteitsnorm

JG jaargemiddelde
NW normwaarde

Commentaren ontvangen van de laboratoria en bijhorende bespreking:

Voor de bepaling van de opgeloste metalen in oppervlaktewater (= geen destructie) werd door de laboratoria aangegeven dat het technisch haalbaar is om de vooropgestelde LoQ waarden te behalen, mits de nodige inspanningen worden geleverd. Meerdere laboratoria geven aan dat de grenzen steeds lager worden en de bijhorende kwaliteitsparameters steeds moeilijker te halen zijn. De gebruikte meettoestellen moeten specifiek geoptimaliseerd worden om voor een aantal elementen de vooropgestelde LoQ waarden te behalen. De LoQ waarden van oa. de elementen Be, Cd, Co, Ag zijn laag en moeilijk te behalen.

Voor de bepaling van BZV en CZV in oppervlaktewater zijn de vooropgestelde LoQ_{max} waarden analytisch haalbaar voor alle erkende laboratoria. Deze LoQ_{max} waarden werden opgenomen in WAC/VI/A/001 *Prestatiekenmerken* en werden meegenomen in de Ministeriële Goedkeuring MB2021.

Voor de bepaling van totaal N in oppervlaktewater is de analytische haalbaarheid van de vooropgestelde LoQ_{max} van 0.3 mg N/l afhankelijk van de gebruikte analysetechniek in het laboratorium. Bij gebruik van de chemiluminescentiemethode (WAC/III/D/033) is deze LoQ_{max} analytisch haalbaar, maar bij een aantal laboratoria wordt totaal N bepaald als de som van Kjeldahl-N, nitriet en nitraat. Bij deze laatste methode ligt de bepalingsgrens hoger (1 – 1.5 mg N/l). Het vastleggen van de LoQ_{max} voor totaal N op 0.3 mg/l vergt voor een aantal laboratoria een bijkomende investering.

Voor de bepaling van totaal P in oppervlaktewater is de vooropgestelde LoQ_{max} waarde van 0.08 mg P/l analytisch moeilijk haalbaar. Een aantal laboratoria hebben aangegeven dat de vooropgestelde LoQ_{max} waarde op de analytische limieten van het ICP-MS systeem botst.

Voor de bepaling van ammonium in oppervlaktewater is de vooropgestelde LoQ_{max} waarde van 0.1 mg N/l analytisch haalbaar voor de meeste erkende laboratoria.

4.2. VITO VALIDATIEGEGEVENS VOOR DE BEPALING VAN OPGELOST EN TOTAAL P IN OPPERVLAKTEWATER

Door VITO werden metingen uitgevoerd voor het afleiden van de bepalingsgrenzen voor zowel opgelost als totaal P in oppervlaktewater. Deze bepalingsgrenzen werden voor 3 verschillende ICP toestellen afgeleid:

- ICP-AES Thermo Scientific iCAP 6500
 - o Meting van P bij 177 nm
- Single Quadrupole ICP-MS NexION 300S (meting in collision mode met O₂)
 - o Meting van P als PO bij massa 47
- Sector field (SF)-ICP-MS Thermo Scientific Element 2 (meting in medium resolution mode)
 - o Meting van P bij massa 31

Volgende monsters werden geanalyseerd:

1. Blanco matrix synthetisch LoQ monster
2. Synthetisch LoQ monster, gedopeerd met 40 µg/l P (voor opgelost P) en 70 µg/l (voor totaal P) → LoQ monster

3. Synthetisch LoQ monster, gedopeerd met 80 µg/l P (voor opgelost P) en 140 µg/l (voor totaal P) → LCS monster
4. Oppervlaktewater vijver Beringen
5. Oppervlaktewater Nete Lier
6. Oppervlaktewater vijver Mol

Samenstelling synthetisch LoQ monster cfr [WAC/III/B/011](#) – matrix oppervlaktewater.

- 100 mg/l Ca
- 50 mg/l Cl
- 25 mg/l S
- 10 mg/l Mg
- 25 mg/l Na
- 5 mg/l K
- 10 mg/l C

Methodiek opgelost P:

- Voor de bepaling van opgelost P werden de monsters aangezuurd in 2% HNO₃ en werd er geen digestie uitgevoerd.
- De monsters werden geanalyseerd in 6-voud, deze metingen werden gespreid over 2 dagen en elke reeks monsters (monster 1 t.e.m 6) werd geanalyseerd met een nieuwe kalibratie.
- De monsters gemeten met ICP-AES werden onverdund gemeten en er werd geen interne standaard correctie uitgevoerd.
- De monsters gemeten met quadrupole ICP-MS en met SF-ICP-MS werden gemeten in een 5-voudige verdunning. De bekomen resultaten werden gecorrigeerd met een interne standaard: Rh¹⁰³ en Te¹²⁸, respectievelijk.
- De LoQ werd berekend uit 6 x stdev van de bekomen meetresultaten.

Methodiek totaal P:

- Voor de bepaling van totaal P werden de monsters ontsloten in 4% HNO₃ en 12% HNO₃. Hierbij werd 25 ml monster ontsloten en aangelengd tot 50 ml.
- De monsters werden geanalyseerd in 6-voud, deze metingen werden gespreid over 2 dagen en elke reeks monsters (monster 1 t.e.m 6) werd geanalyseerd met een nieuwe kalibratie.
- De monsters gemeten met ICP-AES werden onverdund gemeten (enkel verdunningsfactor 2 van de digestie werd verrekend) en er werd geen interne standaard correctie uitgevoerd.
- De monsters gemeten met quadrupole ICP-MS en met SF-ICP-MS werden voorafgaandelijk aan de meting 2.5x verdund, resulterend in een total verdunningsfactor van 5. De bekomen resultaten werden gecorrigeerd met een interne standaard: Rh¹⁰³ en Te¹²⁸, respectievelijk.
- De LoQ werd berekend uit 6 x stdev van de bekomen meetresultaten.

De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 2 t.e.m. Tabel 7.

De LoQ waarde kan berekend worden uit enerzijds het synthetische LoQ monster, alsook uit het 'OW vijver Mol' monster (bevat een laag P gehalte). Op basis van de bekomen resultaten kan afgeleid worden dat voor opgelost P in oppervlaktewater een LoQ waarde van 10 µg/l haalbaar is, voor totaal P is een LoQ waarde van 20 µg/l haalbaar.

Op basis van deze beperkte proefopzet komt naar voren dat voor de metingen met de quadrupole ICP-MS bijkomende optimalisatie naar juistheid noodzakelijk is. De bekomen rendementen liggen gemiddeld bij ± 110%, mogelijks toe te schrijven aan de positieve bijdrage van de aanwezige koolstof en het niet volledig ondervangen door de gebruikte interne standaard.

Tabel 2 Resultaten opgelost P gemeten met ICP-AES

onverdund gemeten	N	gemid.P µg/l	stdev	% CV	Spike µg/l	% Rendement	LoQ µg/l
Blanc matrix 1	6	0.63	0.46	72.4			
Blanc matrix 2	6	1.56	1.66	106			
LoQ OW	6	39.5	0.47	1.19	40	96.0	2.82
LCS OW	6	69.8	1.24	1.77	70	98.1	
LoQ OW tot P -geen digestie	6	79.2	1.23	1.55	80	97.7	7.37
LCS OW tot P -geen digestie	6	139	2.61	1.89	140	98.2	
OW vijver Beringen	6	607	11.7	1.93	621*	97.7	
OW Nete Lier	6	179	3.71	2.07			
OW vijver Mol	6	17.4	0.71	4.09	100	101.9	4.26

*Consensuswaarde ringtest DO-ronde 3 (29.09.2020)

Tabel 3 Resultaten opgelost P gemeten met single quadrupole ICP-MS

5x verdund gemeten	N	gemid.P µg/l	stdev	% CV	Spike µg/l	% Rendement	LoQ µg/l
Blanc matrix	6	4.26	0.58	13.5			
LoQ OW	6	47.1	1.72	3.66	40	107.0	10.3
LCS OW	6	81.0	3.90	4.81	70	109.7	
LoQ OW tot P -geen digestie	6	91.9	3.22	3.50	80	109.5	19.3
LCS OW tot P -geen digestie	6	155	4.63	2.99	140	107.7	
OW vijver Beringen	6	630	13.3	2.12	621	101.4	
OW Nete Lier	6	211	4.84	2.29			
OW vijver Mol	6	23.2	1.36	5.89	100	110.9	8.18

*Consensuswaarde ringtest DO-ronde 3 (29.09.2020)

Tabel 4 Resultaten opgelost P gemeten met SF-ICP-MS

5x verdund gemeten	N	gemid.P µg/l	stdev	% CV	Spike µg/l	% Rendement	LoQ µg/l
Blanc matrix	6	3.39	2.97	87.6			
LoQ OW	6	44.2	0.77	1.75	40	102.1	4.64
LCS OW	6	76.0	3.16	4.15	70	103.8	
LoQ OW tot P -geen digestie	6	86.3	1.15	1.33	80	103.7	6.88
LCS OW tot P -geen digestie	6	151	1.98	1.31	140	105.5	
OW vijver Beringen	6	613	9.89	1.61	621	98.7	
OW Nete Lier	6	198	3.33	1.68			
OW vijver Mol	6	17.8	0.72	4.04	100	104.9	4.31

*Consensuswaarde ringtest DO-ronde 3 (29.09.2020)

Tabel 5 Resultaten totaal P na aqua regia digestie gemeten met ICP-AES

onverdund gemeten (incl. digestie 2x verdund)	N	gemid.P µg/l	stdev	% CV	Spike µg/l	% Rendement	LoQ µg/l
Blanc matrix	6	2.67	2.90	109			
LoQ OW	6	86.0	1.14	1.32	80	104.2	6.83
LCS OW	6	149	2.29	1.53	140	104.9	
OW vijver Beringen	6	670	8.16	1.22	621	107.8	
OW Nete Lier	6	190	0.77	0.41			
OW vijver Mol	6	23.7	2.90	1.75	100	105.7	17.40

*Consensuswaarde ringtest DO-ronde 3 (29.09.2020)

Tabel 6 Resultaten totaal P na aqua regia digestie gemeten met single quadrupole ICP-MS

5x verdund gemeten (incl. digestie)	N	gemid.P µg/l	stdev	% CV	Spike µg/l	% Rendement	LoQ µg/l
Blanc matrix	6	6.62	2.16	32.7			
LoQ OW	6	96.2	2.74	2.85	80	112.0	16.5
LCS OW	6	165	5.76	3.49	140	113.0	
OW vijver Beringen	6	716	29.3	4.08	621	115.3	
OW Nete Lier	6	223	8.30	3.73			
OW vijver Mol	6	28.4	3.15	11.08	100	114.8	18.9

*Consensuswaarde ringtest DO-ronde 3 (29.09.2020)

Tabel 7 Resultaten totaal P na aqua regia digestie gemeten met SF-ICP-MS

5x verdund gemeten (incl. digestie)	N	gemid.P µg/l	stdev	% CV	Spike µg/l	% Rendement	LoQ µg/l
Blanc matrix	6	2.26	2.38	105			
LoQ OW	6	78.6	3.70	4.71	80	95.4	22.2
LCS OW	6	136	2.68	1.98	140	95.4	
LoQ OW tot P -geen digestie	6						
LCS OW tot P -geen digestie	6						
OW vijver Beringen	6	592	22.9	3.87	621	95.2	
OW Nete Lier	6	178	4.53	2.55			
OW vijver Mol	6	19.7	3.13	15.91	100	94.8	18.8

*Consensuswaarde ringtest DO-ronde 3 (29.09.2020)

Besluit:

In Tabel 1 werd als voorstel voor LoQ_{max} voor totaal P in oppervlaktewater een waarde van 80 µg/l vooropgesteld. Op basis van de uitgevoerde metingen (beperkte proefopzet) door VITO kan afgeleid worden dat dit analytisch meetbaar is. Niettegenstaande werd bij de enquête door 4 van de 14 erkende laboratoria aangegeven dat dit analytisch niet haalbaar is. Vergelijkende analyses van het synthetische LoQ monster door de erkende laboratoria is gewenst om de vooropgestelde LoQ_{max} waarde te onderbouwen.

4.3. VMM CONTROLEMETINGEN VOOR AFLEIDEN BEPALINGSGRENZEN VOOR OPGELOSTE ELEMENTEN IN OPPERVLAKTEWATER

Voor het afleiden van de bepalingsgrenzen van de opgeloste elementen in oppervlaktewater werd door VMM het LoQ controlemonster (matrix oppervlaktewater) zonder ontsluiting, geanalyseerd in een 5-voudige verdunning. De samenstelling van het controlemonster is beschreven in [WAC/III/B/011](#). De analyses werden uitgevoerd met een Thermo Scientific ICAP single quadrupole ICP-MS. Deze monsters werden steeds op het einde van de meetreeks gemeten en zijn bijgevolg worst case scenario. De berekende bias ten opzichte van de theoretische waarde was voor alle elementen < 5%. De bekomen bepalingsgrenzen (= 6 x stdev) werden getoetst aan het voorstel van LoQ_{max} zoals weergegeven in Tabel 1. Indien de bepalingsgrens \leq dan voorstel LoQ_{max} , is deze waarde groen ingekleurd. Voor een aantal parameters is er een lichte overschrijding van het voorstel van LoQ_{max} ten opzichte van de berekende bepalingsgrens (lichtgeel ingekleurd). De voorkeursmassa is aangegeven in vet.

Tabel 8 Resultaten LoQ monster (OW) voor afleiden bepalingsgrenzen voor opgeloste metalen (gemeten in 5-voudige verdunning)

Parameter	Theoretische waarde $\mu\text{g/l}$	Gemiddelde (n=53) $\mu\text{g/l}$	Stdev $\mu\text{g/l}$	Bepalingsgrens $\mu\text{g/l}$	Voorstel 2020 LoQ_{max} $\mu\text{g/l}$
9Be (STD)	0.5	0.49	0.04	0.27	0.3
10B (STD)	100	99.13	7.12	42.73	100
11B (STD)	100	94.10	6.85	41.12	100
47Ti (KED)	10	10.09	0.35	2.11	5
49Ti (KED)	10	10.36	0.59	3.57	5
52Cr (KED)	10	10.18	0.40	2.42	3
51V (KED)	2.5	2.52	0.35	2.09	2.5
53Cr (KED)	10	10.34	0.98	5.86	3
59Co (KED)	0.3	0.31	0.02	0.10	0.1
60Ni (KED)	10	10.14	0.37	2.24	4
62Ni (KED)	10	10.08	0.50	2.98	4
63Cu (KED)	10	10.28	0.40	2.43	3
65Cu (KED)	10	10.31	0.37	2.24	3
66Zn (KED)	50	50.84	4.77	28.64	20
68Zn (KED)	50	48.29	4.63	27.78	20
75As (KED)	2.5	2.46	0.11	0.65	1
77Se (KED)	3	3.13	0.34	2.05	1.5
78Se (KED)	3	2.89	0.26	1.53	1.5
95Mo (KED)	10	9.84	0.27	1.60	10
98Mo (KED)	10	9.88	0.26	1.56	10
107Ag (STD)	0.4	0.41	0.01	0.07	0.1
109Ag (STD)	0.4	0.41	0.01	0.08	0.1
111Cd (KED)	0.4	0.41	0.02	0.11	0.1
114Cd (KED)	0.4	0.39	0.02	0.11	0.1
118Sn (KED)	10	10.20	0.36	2.14	2.5
120Sn (KED)	10	10.19	0.33	1.95	2.5
121Sb (STD)	10	9.98	0.35	2.07	10
123Sb (STD)	10	9.96	0.37	2.22	10
128Te (KED)	10	10.14	0.98	5.88	10
130Te (KED)	10	11.24	1.01	6.08	10
137Ba (KED)	10	10.15	0.43	2.55	10

Parameter	Theoretische waarde µg/l	Gemiddelde (n=53) µg/l	Stdev µg/l	Bepalingsgrens µg/l	Voorstel 2020 LoQ _{max} µg/l
138Ba (KED)	10	10.34	0.44	2.64	10
201Hg (STD)	0.01	0.01	0.01	0.07	0.1
202Hg (STD)	0.01	0.01	0.01	0.07	0.1
203TI (STD)	0.5	0.50	0.02	0.14	0.2
205TI (STD)	0.5	0.50	0.02	0.10	0.2
206Pb (STD)	10	10.72	0.41	2.45	2
207Pb (STD)	10	10.76	0.40	2.40	2
208Pb (STD)	10	10.74	0.41	2.44	2
238U (STD)	0.3	0.30	0.01	0.07	0.1

Besluit:

In Tabel 1 werd een voorstel voor bepalingsgrenzen (LoQ_{max}) voor de opgeloste elementen in oppervlaktewater uitgewerkt. Op basis van de uitgevoerde metingen door VMM kan afgeleid worden dat voor een aantal elementen het voorstel van LoQ_{max} op de grens ligt van wat analytisch haalbaar is bijv. Se, Cd, Pb. Bijkomende metingen in samenwerking met de erkende laboratoria zijn wenselijk om het voorstel van LoQ_{max} waarden te bevestigen/aan te passen.

4.4. BESLUIT

Een voorstel van LoQ_{max} waarden voor de bepaling van de opgeloste metalen, BZV, CZV, totaal N, totaal P en ammonium in oppervlaktewater werd naar de erkende laboratoria gestuurd, met de vraag of deze binnen hun laboratorium analytisch haalbaar zijn. Samengevat werden volgende reacties ontvangen:

- Voor de bepaling van de opgeloste metalen in oppervlaktewater (= geen destructie) werd door de laboratoria aangegeven dat het technisch haalbaar is om de vooropgestelde LoQ waarden te behalen, mits de nodige inspanningen worden geleverd. De LoQ waarden van oa. de elementen Be, Cd, Co, Ag zijn laag en moeilijk te behalen.
- Voor de bepaling van BZV en CZV in oppervlaktewater zijn de vooropgestelde LoQ_{max} waarden analytisch haalbaar voor alle erkende laboratoria.
- Voor de bepaling van totaal N in oppervlaktewater is de analytische haalbaarheid van de vooropgestelde LoQ_{max} van 0.3 mg N/l afhankelijk van de gebruikte analysetechniek in het laboratorium (chemiluminescentie versus de som van Kjeldahl-N, nitriet en nitraat). Het vastleggen van de LoQ_{max} voor totaal N op 0.3 mg/l vergt voor een aantal laboratoria een bijkomende investering. Het is de intentie om de sommethode (Kj-N+nitriet +nitraat) uit te faseren.
- Voor de bepaling van totaal P in oppervlaktewater is de vooropgestelde LoQ_{max} waarde van 0.08 mg P/l analytisch moeilijk haalbaar.
- Voor de bepaling van ammonium in oppervlaktewater is de vooropgestelde LoQ_{max} waarde van 0.1 mg N/l analytisch haalbaar voor de meeste erkende laboratoria.

Op basis van de uitgevoerde metingen (beperkte proefopzet) door VITO kan afgeleid worden dat de vooropgestelde LoQ_{max} waarde voor totaal P in oppervlaktewater van 80 µg/l analytisch meetbaar is. Niettegenstaande werd bij de enquête door 4 van de 14 erkende laboratoria aangegeven dat dit analytisch niet haalbaar is. Vergelijkende analyses van het synthetische LoQ monster door de erkende laboratoria is gewenst om de vooropgestelde LoQ_{max} waarde te onderbouwen.

Op basis van de uitgevoerde metingen door VMM kan afgeleid worden dat voor een aantal elementen het voorstel (2020) van LoQ_{max} op de grens ligt van wat analytisch haalbaar is (bijv. Se, Cd, Pb). Bijkomende metingen in samenwerking met de erkende laboratoria zijn wenselijk om het voorstel van LoQ_{max} waarden te bevestigen/aan te passen.

HOOFDSTUK 5. VASTLEGGEN VAN DE VEREISTE RAPPORTAGEGRENSEN OP BASIS VAN MEETDATA VAN DE ERKENDE LABORATORIA

5.1. INLEIDING

De laboratoria die een erkenning hebben voor het erkenningspakket totaal P (pakket W.5.1) en/of metalen (pakket W.4.1.1/W.4.1.2) in oppervlaktewater, werden in 2021 aangeschreven om deel te nemen aan deze studie voor het vastleggen van de wettelijk vereiste rapportagegrenzen voor totaal P en de opgeloste metalen in oppervlaktewater en dit op basis van reële meetdata.

Deelname aan deze validatie was vrijblijvend, maar aanbevolen omdat op basis van een uitgebreide dataset de meest realistische evaluatie kon worden uitgevoerd.

Naar analogie met de totaal gehalten aan metalen in oppervlaktewater werd eenzelfde aanpak uitgewerkt en werd de rapportagegrens-eis afgeleid gebruikmakend van een gedopeerd synthetisch monster⁹. In volgende paragraaf worden de richtlijnen beschreven welke aan de laboratoria werden meegegeven.

5.2. RICHTLIJNEN VOOR HET AFLEIDEN VAN DE RAPPORTAGEGRENSEN-EIS

5.2.1. PARAMETER TOTAAL FOSFOR IN OPPERVLAKTEWATER

Voor de parameter totaal P diende volgende samenstelling van LoQ monster aangemaakt te worden:

- Samenstelling matrix: cfr WAC/III/B/011 (ICP-MS) – matrix LoQ OW (= dezelfde matrix als de totaal gehalten in oppervlaktewater)

Matrix LoQ monster OW		
Ca	100	mg/l
Cl	50	mg/l
S	25	mg/l
Mg	10	mg/l
Na	25	mg/l
K	5	mg/l
C	10	mg/l

- Dopering P: gehalte van 0.1 mg P/l (= concentratie van het 'oorspronkelijke' monster).

5.2.2. PARAMETERS OPGELOSTE ELEMENTEN IN OPPERVLAKTEWATER

Voor de parameter opgeloste elementen diende volgende samenstelling van LoQ monster aangemaakt te worden:

- Samenstelling matrix: cfr WAC/III/B/011 (ICP-MS) – matrix LoQ OW (= dezelfde matrix als de totaal gehalten in oppervlaktewater)

Matrix LoQ monster OW		
Ca	100	mg/l
Cl	50	mg/l
S	25	mg/l
Mg	10	mg/l
Na	25	mg/l
K	5	mg/l
C	10	mg/l

- Dopering elementen: hiervoor werd de LoQ stock oplossing voor de totaal gehalten (OW) genomen, maar dan 2.5x verdund.

De te bepalen elementen zijn opgelijst in Tabel 9. De aangemaakte concentraties (getallen in rood) van dit synthetisch gedopeerd monster benaderen de te verwachte bepalingsgrens en/of 30 % van de normwaarde.

Deze LoQ monsters dienden in 6-voud gemeten te worden, gebruikmakend van minstens 2 verschillende kalibratielijnen en verspreid over minimaal 2 dagen.

Een template werd ter beschikking gesteld voor rapportering, met de vraag bijkomende gegevens te rapporteren over de gebruikte analysetechniek, toegepaste verdunning voorafgaandelijk aan analyse, opmerkingen,...

Tabel 9 Voorstel samenstelling LoQ monster voor bepaling van opgeloste elementen en totaal P in oppervlaktewater

Parameter (OW)	Eenheid	Vlarem II	30% NW	Samenstelling LoQ monster OW (voor totaal gehalten) volgens WAC/III/B/011	Voorstel samenstelling LoQ monster OW (voor opgeloste gehalten) = OW 2,5 x verdund
		Bijlage 2.3.1 art 3	cfr 2009/90/EC		
		(laagste MKN/ MKN JG)			
Elementen - opgelost					
antimoon	µg/l	100	30	10	4
arsen	µg/l	3	0,9	2,5	1
barium	µg/l	60	18	10	4
beryllium	µg/l	0,08	0,024	0,5	0,2
boor	µg/l	700	210	100	40
cadmium	µg/l	0,08	0,024	0,4	0,16
chrom	µg/l	5	1,5	10	4
kobalt	µg/l	0,5	0,15	0,3	0,12
koper	µg/l	7	2,1	10	4
kwik	µg/l	0,07	0,021	0,15	0,06
lood	µg/l	1,2	0,36	10	4
molybdeen	µg/l	340	102	10	4

Parameter (OW)	Eenheid	Vlarem II	30% NW	Samenstelling LoQ monster OW (voor totaal gehalten) volgens WAC/III/B/011	Voorstel samenstelling LoQ monster OW (voor opgeloste gehalten) = OW 2,5 x verdund
		Bijlage 2.3.1 art 3	cfr 2009/90/EC		
		(laagste MKN/MKN JG)			
nikkel	µg/l	4	1,2	10	4
seleen	µg/l	2	0,6	3	1,2
tellurium	µg/l	100	30	10	4
thallium	µg/l	0,2	0,06	0,5	0,2
tin	µg/l	3	0,9	10	4
titanium	µg/l	20	6	10	4
uranium	µg/l	1	0,3	0,3	0,12
vanadium	µg/l	4	1,2	2,5	1
zilver	µg/l	0,08	0,024	0,4	0,16
zink	µg/l	20	6	50	20
Nutriënten					
totaal fosfor	mg P/l	0.14	0.042	0,1	

5.3. DEELNEMENDE LABORATORIA

Volgende laboratoria hebben meetdata gerapporteerd:

- AL-West
- Bodemkundige Dienst van België (BDB)
- Covestro
- De Watergroep
- ECCA
- Eurofins Analytico
- Labo derva
- LOVAP
- Normec Servaco
- PIDPA
- PIH
- SGS Nederland
- Stadslabo brugge
- Provinciaal Centrum voor Milieuonderzoek (PCM)
- Vlaamse Milieumaatschappij (VMM)
- Vynova
- Water-link

5.4. RESULTATEN

Per laboratorium werd van de 6 gerapporteerde resultaten (per parameter) de LoQ waarde (= 6 x stdev) berekend. Vervolgens werden van de berekende LoQ waarde (= 6 x stdev) van alle laboratoria het gemiddelde, minimum waarde, maximum waarde, P75 percentiel en P90 percentiel berekend.

De resultaten zijn weergegeven in Tabel 10. De verwerking werd uitgevoerd voor de opgeloste elementen en voor totaal P in een gedopeerde synthetische oppervlaktewater matrix.

De bekomen LoQ data (voor de verschillende statistische kengetallen) werd afgetoetst aan 30% van de normwaarde. Indien de LoQ waarde ($6 \times \text{stdev}$) $< 30\%$ van de normwaarde werd het resultaat groen gekleurd en indien hoger dan 30% van de normwaarde oranje.

Een grafische weergave van de bekomen resultaten is voorgesteld via box plots in Figuur 1, Figuur 2 en Figuur 3.

Tabel 10 Verwerking van de LoQ waarden (= 6 x stdev) van de deelnemende laboratoria

Parameter (OW)	Eenheid	VLAREM II Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/MKN JG)	30% NW cfr 2009/90/EC	Voorstel LoQmax-op basis van data laboratoria 2021	N	Gemidd. 6 x stdev	MIN 6 x stdev	MAX 6 x stdev	P75 6 x stdev	P90 6 x stdev
elementen - opgelost										
antimoon	µg/l	100	30	10	10	0,63	0,20	1,33	0,71	0,79
arseen	µg/l	3	0,9	0,9	12	0,37	0,04	1,04	0,50	0,70
barium	µg/l	60	18	10	11	1,04	0,21	4,14	0,69	2,96
beryllium	µg/l	0,08	0,024	0,3	9	0,08	0,02	0,24	0,08	0,15
boor	µg/l	700	210	100	12	12,94	3,59	57,09	14,25	22,35
cadmium	µg/l	0,08	0,024	0,1	12	0,09	0,02	0,42	0,09	0,13
chroom	µg/l	5	1,5	1,5	12	0,77	0,14	2,01	0,98	1,08
kobalt	µg/l	0,5	0,15	0,15	11	0,05	0,01	0,12	0,08	0,10
koper	µg/l	7	2,1	3,5	12	1,18	0,08	3,11	2,02	2,15
kwik	µg/l	0,07	0,021	0,07	9	0,06	0,00	0,16	0,06	0,15
lood	µg/l	1,2	0,36	1,2	12	0,67	0,18	2,10	0,79	1,19
molybdeen	µg/l	340	102	10	10	0,53	0,13	1,53	0,71	0,88
nikkel	µg/l	4	1,2	1,2	12	0,96	0,24	4,53	0,96	1,06
seleen	µg/l	2	0,6	1	11	0,51	0,10	1,11	0,74	0,97
tellurium	µg/l	100	30	10	9	0,99	0,22	2,54	0,96	1,41
thallium	µg/l	0,2	0,06	0,1	9	0,05	0,01	0,10	0,06	0,09
tin	µg/l	3	0,9	0,9	9	0,38	0,25	0,62	0,49	0,56
titanium	µg/l	20	6	6	9	1,57	0,33	4,03	2,16	2,63
uranium	µg/l	1	0,3	0,3	7	0,03	0,01	0,06	0,03	0,05
vanadium	µg/l	4	1,2	1,2	10	0,27	0,08	0,49	0,31	0,43
zilver	µg/l	0,08	0,024	0,1	7	0,26	0,01	1,30	0,21	0,73
zink	µg/l	20	6	6	11	4,99	1,84	12,65	4,83	9,85

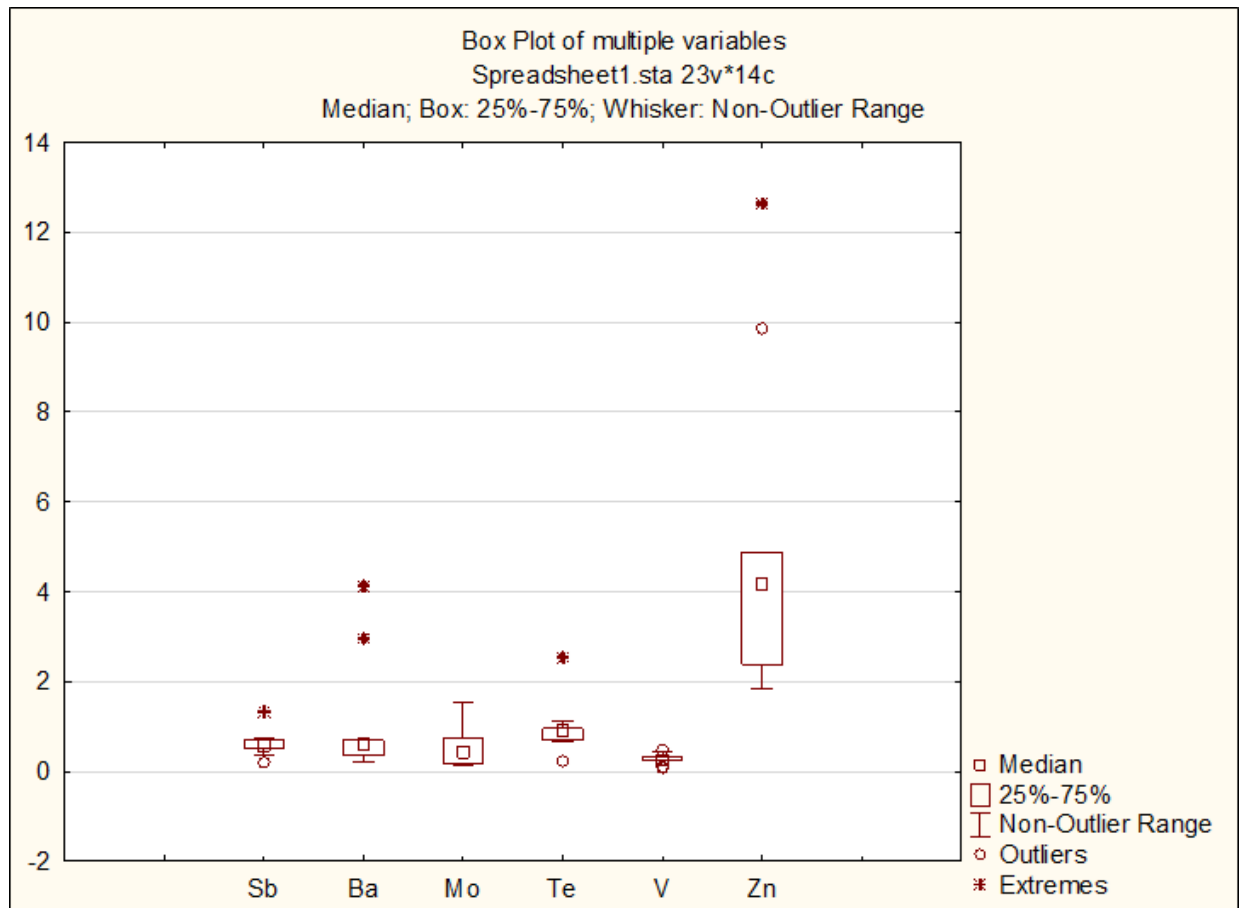
Parameter (OW)	Eenheid	VLAREM II Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/MKN JG)	30% NW cfr 2009/90/EC	Voorstel LoQmax-op basis van data laboratoria 2021
nutriënten				
totaal fosfor	mg P/l	0.14	0.042	0,07

N	Gemidd. 6 x stdev	MIN 6 x stdev	MAX 6 x stdev	P75 6 x stdev	P90 6 x stdev
13	0,03	0,01	0,05	0,04	0,04

N : aantal laboresultaten

Groen kleur: LoQ waarde (6 x stdev) < 30% van de normwaarde

Oranje kleur: LoQ waarde (6 x stdev) > 30% van de normwaarde

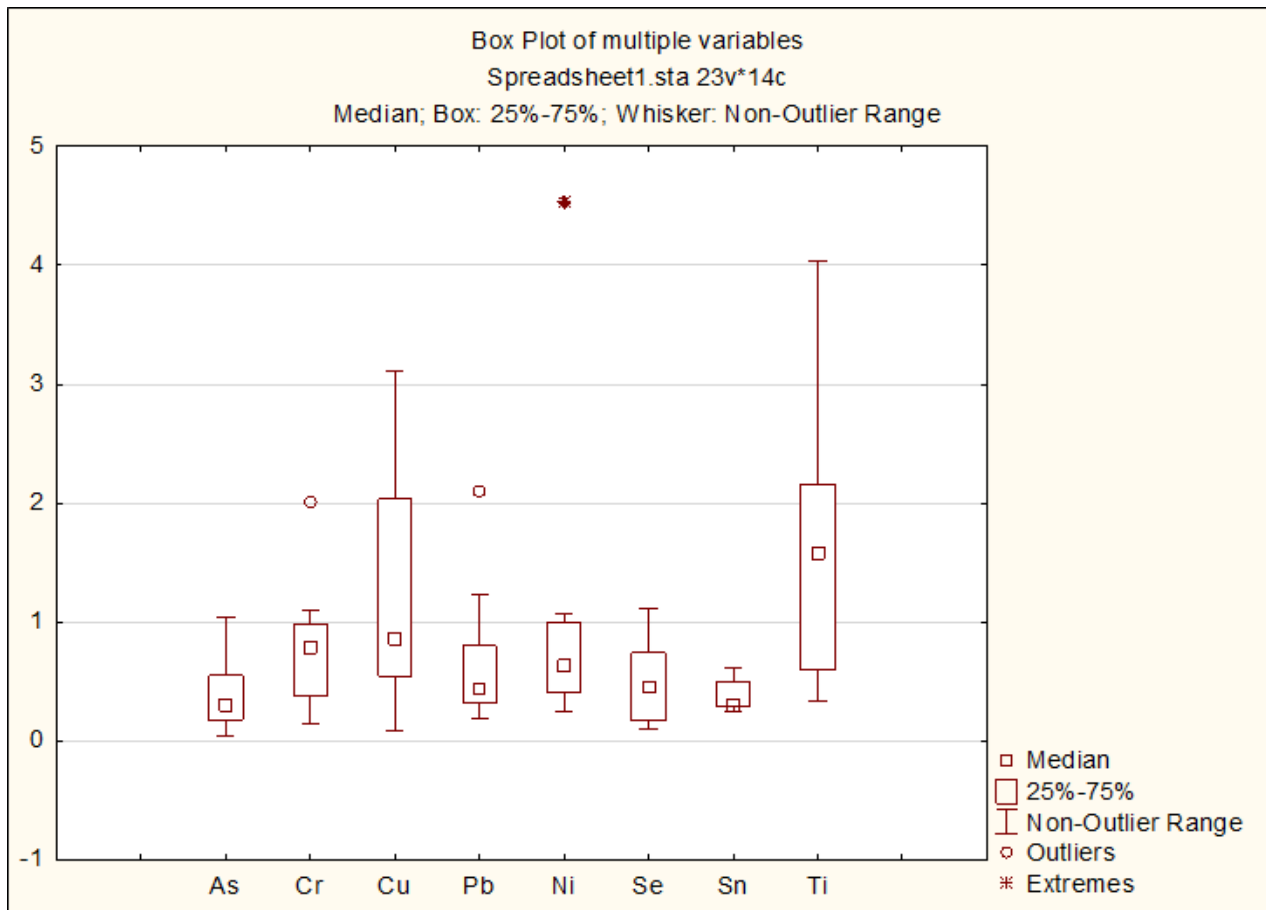


Figuur 1 Box plot van de LoQ (6 x stdev) voor de elementen Sb, Ba, Mo, Te, V en Zn

Op basis van de bekomen resultaten (zie Figuur 1) en in combinatie met de 30% normwaarde, werd voor de opgeloste elementen Sb, Ba, Mo, Te, V en Zn in oppervlaktewater een maximale waarde voor LoQ in onderstaande tabel voorgesteld. Deze LoQ_{max} ligt voor de verschillende elementen ≤ 30% van de normwaarde.

Parameter (OW)	Eenheid	VLAREM II Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/MKN JG)	30% NW cfr 2009/90/EC	Voorstel LoQ _{max} -op basis van data laboratoria 2021
elementen - opgelost				
antimoon	µg/l	100	30	10
barium	µg/l	60	18	10
molybdeen	µg/l	340	102	10
tellurium	µg/l	100	30	10
vanadium	µg/l	4	1,2	1,2
zink	µg/l	20	6	6

Groen	≤ 30% Normwaarde
Geel	=1/2 van de normwaarde
Oranje	=normwaarde
Rood	> normwaarde

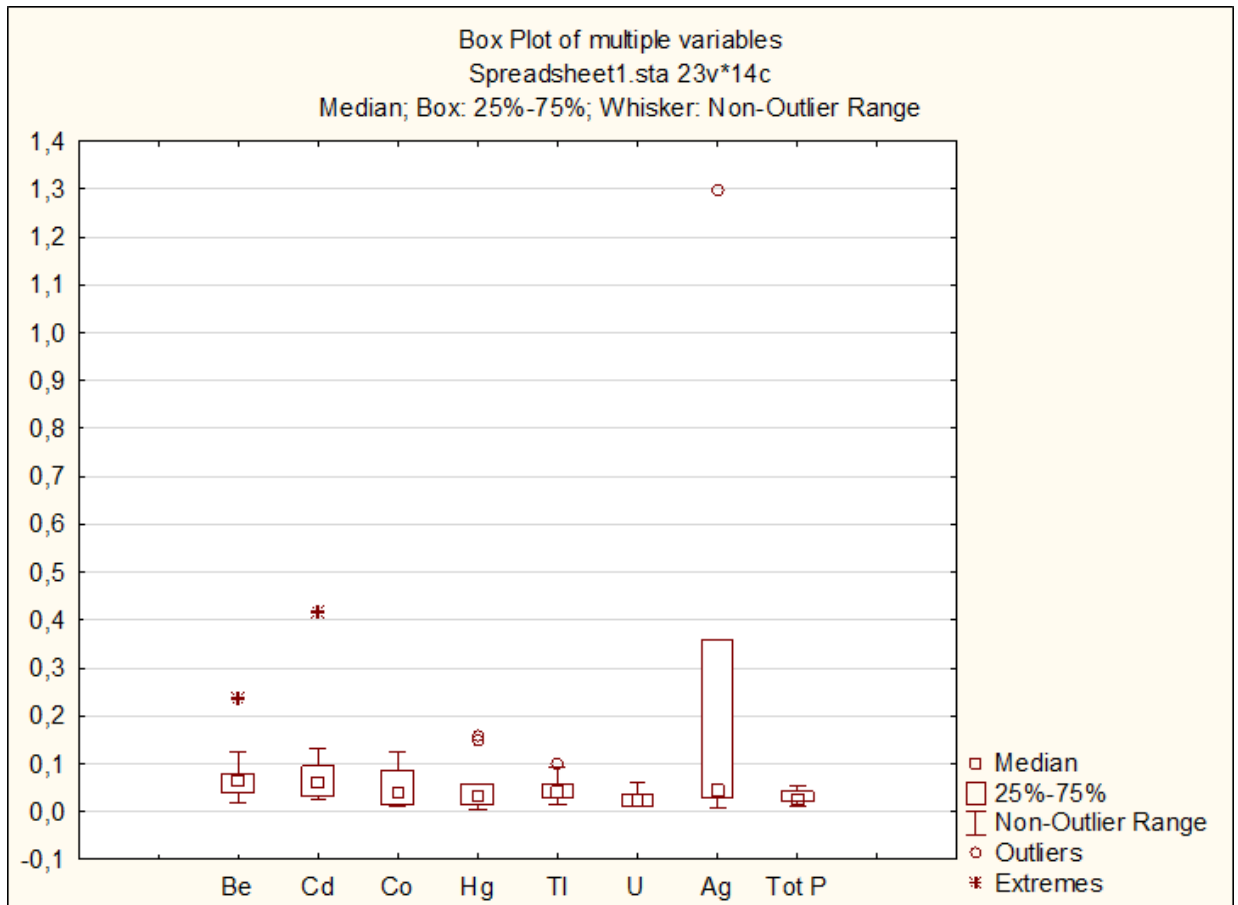


Figuur 2 Box plot van de LoQ (6 x stdev) voor de elementen As, Cr, Cu, Pb, Ni, Se, Sn en Ti

Op basis van de bekomen resultaten (zie Figuur 2) en in combinatie met de 30% normwaarde, werd voor de opgeloste elementen As, Cr, Cu, Pb, Ni, Se, Sn en Ti in oppervlaktewater een maximale waarde voor LoQ in onderstaande tabel voorgesteld. Deze LoQ_{max} ligt voor de elementen As, Cr, Ni, Sn en Ti $\leq 30\%$ van de normwaarde. Voor de elementen Cu en Se is de LoQ_{max} waarde $\frac{1}{2}$ van de normwaarde, en voor het element Pb gelijk aan de normwaarde.

Parameter (OW)	Eenheid	VLAREM II Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/MKN JG)	30% NW cfr 2009/90/EC	Voorstel LoQ_{max} - op basis van data laboratoria 2021
elementen - opgelost				
arsen	$\mu\text{g/l}$	3	0,9	0,9
chrom	$\mu\text{g/l}$	5	1,5	1,5
koper	$\mu\text{g/l}$	7	2,1	3,5
lood	$\mu\text{g/l}$	1,2	0,36	1,2
nikkel	$\mu\text{g/l}$	4	1,2	1,2
seleen	$\mu\text{g/l}$	2	0,6	1
tin	$\mu\text{g/l}$	3	0,9	0,9
titanium	$\mu\text{g/l}$	20	6	6

Groen	$\leq 30\%$ Normwaarde
Geel	$=1/2$ van de normwaarde
Oranje	$=$ normwaarde
Rood	$>$ normwaarde



Figuur 3 Box plot van de LoQ ($6 \times$ stdev) voor de elementen Be, Cd, Co, Hg, Tl, U, Ag en totaal P

Op basis van de bekomen resultaten (zie Figuur 3) en in combinatie met de 30% normwaarde, werd voor de opgeloste elementen Be, Cd, Co, Hg, Tl, U, Ag en totaal P in oppervlaktewater een maximale waarde voor LoQ in onderstaande tabel voorgesteld. Gezien de zeer lage normwaarden, is het voor een aantal elementen in routine en met gebruik van single quadropool ICP-MS analytisch niet haalbaar om de normwaarde te toetsen.

De LoQ_{max} waarde ligt voor de elementen Co en U $\leq 30\%$ van de normwaarde. Voor de elementen Tl en totaal P is de LoQ_{max} waarde $\frac{1}{2}$ van de normwaarde en voor het element Hg gelijk aan de normwaarde. Voor de elementen Be, Cd en Ag ligt de LoQ_{max} waarde boven de normwaarde en is het bij het in routine uitvoeren van "high throughput" analyse met single quadropool ICP-MS niet haalbaar om de normwaarde te toetsen.

Parameter (OW)	Eenheid	VLAREM II Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/MKN JG)	30% NW cfr 2009/90/EC	Voorstel LoQ _{max} - op basis van data laboratoria 2021
elementen - opgelost				
beryllium	µg/l	0,08	0,024	0,3
cadmium	µg/l	0,08	0,024	0,1
kobalt	µg/l	0,5	0,15	0,15
kwik	µg/l	0,07	0,021	0,07
thallium	µg/l	0,2	0,06	0,1
uranium	µg/l	1	0,3	0,3
zilver	µg/l	0,08	0,024	0,1
nutriënten				
totaal fosfor	mg P/l	0,14	0.042	0,07

Groen	≤ 30% Normwaarde
Geel	=1/2 van de normwaarde
Oranje	=normwaarde
Rood	> normwaarde

5.5. BESLUIT

Op basis van de resultaten van de erkende laboratoria werd voor de opgeloste elementen en totaal P in oppervlaktewater de rapportagegrens-eis afgeleid, gebruikmakend van een gedopeerd synthetisch monster. Een voorstel van LoQ_{max} werd uitgewerkt afgestemd op de huidige in gebruik zijnde types van ICP-MS instrumenten (i.e., single quadrupole ICP-MS) binnen de erkende laboratoria. De inzetbaarheid van Triple Quadrupole ICP-MS biedt het potentieel om alle relevante matrix- en sporelementen in één analyse gevoeliger en kwantitatief in routine/“high throughput” te bepalen. De kostprijs van deze apparatuur is echter ca. een factor 2 hoger vergeleken met single quadrupole ICP-MS⁷.

De resultaten werden besproken tijdens de werkgroepvergadering Water – partim Anorganische Analyses (dd 5/10/2021). Tijdens het overleg werd beslist om dit voorstel van LoQ_{max}-waarden voor te bepalen parameters in oppervlaktewater nog niet op te nemen in tabel 2 in WAC/VI/A/001, gezien deze analyses werden uitgevoerd onder ideale condities. Er werd aan de laboratoria gevraagd om het LoQ monster in de praktijk (meetreeksen) verder op te volgen en op de volgende werkgroepvergaderingen (in 2022) hierover terug te koppelen.

HOOFDSTUK 6. BESLUIT

In de 1^{ste} fase van deze studie (2020) werd een overzicht gemaakt van de gebruikte terminologie (partim anorganische parameters met focus op de elementen) per wetgevend kader en dit per parameter waarbij de verschillen in terminologie tussen VLAREM en WAC werden toegelicht, alsook een voorstel tot aanpassing.

In de 2^{de} fase van deze studie (2020-2021) werden de prestatiekenmerken voor BZV, CZV, opgeloste elementen en nutriënten (totaal P, totaal N) afgeleid op basis van gegevens en meetresultaten van de erkende laboratoria.

6.1. TERMINOLOGIE

Een overzicht van de evaluatie van de verschillende wetgevingen wordt hieronder gegeven:

Besluit - kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie (drinkwater)

Knelpunt: geen specifieke vermelding 'totaal' en 'opgelost'

Interpretatie WAC: Bij drinkwater worden de elementen gemeten na aanzuren van het monster (conservering) en wordt het gehalte beschouwd als 'totaal' gehalte aan elementen.

Aanpassing terminologie in wetgeving: niet vereist

Aanpassing WAC: niet vereist

Besluit - Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater

Voor het verifiëren van de basismilieukwaliteitsnormen is in VLAREM II, bijlage 2.3.1, duidelijk beschreven welke fractie (i.e. opgelost versus totaal) van de parameter moet getoetst worden. De opgeloste concentratie slaat op de opgeloste fase van een watermonster die wordt verkregen door filtratie over een filter van 0.45 µm. Bij de bepaling van het totaalgehalte wordt steeds een digestie uitgevoerd voorafgaandelijk aan de analyse.

Knelpunt: geen

Interpretatie WAC:

Bij de bepaling van de totaal gehalten van de elementen volgens de voorgeschreven aqua regia of HNO₃ destructiemethode, worden mogelijks voor bijv. Sn en Ti verlaagde rendementen terug gevonden. Niettegenstaande werd binnen de werkgroep met de erkende laboratoria bij consensus afgesproken om voor oppervlaktewater de aqua regia of HNO₃ destructiemethode voor de bepaling van de totaal gehalten toe te passen.

Aanpassing terminologie in wetgeving: geen

Aanpassing WAC: niet vereist

Besluit - Milieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater, bestemd voor drinkwaterproductie

Interpretatie WAC:

Enkel voor Fe is duidelijk gespecificeerd om het opgeloste gehalte te bepalen, voor de andere elementen wordt het totaalgehalte bepaald (met toepassing van een digestie). Geen knelpunt.

Aanpassing terminologie in wetgeving (wenselijk voor eenduidigheid):

- aanpassen 'Chroom totaal' naar Chroom. Indien enkel het element wordt vermeld, wordt dit geïnterpreteerd als totaal.
- benaming parameters B, As en Se aanpassen
 - Borium → boor
 - Arsenicum → arseen
 - Selenium → seleen

Aanpassing WAC: niet vereist

Besluit - Milieukwaliteitsnormen en milieukwantiteitscriteria voor grondwater

Knelpunt:

- geen specifieke vermelding 'totaal' en 'opgelost'
- benamingen en eenheden

Interpretatie WAC: Bij de bemonstering wordt het grondwater gefiltreerd over een filter van 0.45 µm en aangezuurd. De 'opgeloste' gehalte aan elementen wordt bepaald.

Aanpassing terminologie in wetgeving (wenselijk voor de eenduidigheid):

- de benaming van alle elementen uniformiseren en aanpassen conform deze vermeld in [Bijlage 2.4.1 artikel 1](#)
- de eenheden van alle elementen aanpassen naar mg/l of µg/l (zonder vermelding van element en valentie)

Aanpassing WAC: niet vereist

Besluit - Bijlage 4.2.5.2. Controle en beoordeling van de meetresultaten op lozingen van bedrijfsafvalwater en koelwater:

Voor de controle op de naleving van de emissiegrenswaarden volgens VLAREM II, Bijlage 4.2.5.2, artikel 4 Meetmethode §1, is beschreven dat bij de bepaling van deze elementen de totaalconcentratie moet gemeten worden. Bepaling van de totaalconcentratie omvat steeds een zuurdigestie voorafgaandelijk aan de analyse.

Knelpunt: geen want volgende aanpassingen zijn mogelijk:

- Fe en Ti in zwevend stof: in WAC/III/B verwijzing naar §9.5.2 van ISO 11885 opnemen
- Fe en Ti in sediment: verwijzing naar CMA
- Fe en Ti in levende organismen: verwijzing naar feed/food standaarden

Deze voorstellen zullen worden besproken in de Werkgroep Water.

Aanpassing terminologie in wetgeving (wenselijk voor de eenduidigheid) – gerelateerd aan §3:

- ijzer (opgelost en gesuspendeerd) aanpassen naar ijzer
- titaan aanpassen naar titanium

Aanpassing WAC: volgens de voorstellen zoals hierboven beschreven na overleg in de Werkgroep Water

Besluit - Controleprogramma bij de lozing van afvalwaterzuiveringsinstallaties waarin "stedelijk" afvalwater wordt behandeld:

Voor de bepaling van deze elementen wordt in Vlarem II, bijlage 4.2.5.4, artikel 4.2.5.4.1, vermeld dat de totaalconcentratie moet bepaald worden. Bepaling van de totaalconcentratie omvat steeds een zuurdigestie voorafgaandelijk aan de analyse.

Knelpunt: geen

Aanpassing terminologie in wetgeving: geen

Aanpassing WAC: niet vereist

6.2. PRESTATIEKENMERKEN VOLGENS WAC/VI/A/001**Opgeloste elementen**

In WAC/VI/A/001 *Prestatiekenmerken* (versie MB 2021) ontbreken prestatie-eisen naar rapportagegrenzen (LoQ_{max}) voor de bepaling van de opgeloste metalen in oppervlaktewater (Vlarem II Bijlage 2.3.1, Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater). Op basis van resultaten van de erkende laboratoria werd voor deze parameters de rapportagegrens-eis afgeleid, gebruikmakend van een gedopeerd synthetisch monster. Een voorstel van LoQ_{max} werd uitgewerkt afgestemd op de huidige in gebruik zijnde types van ICP-MS instrumenten (i.e., single quadropole ICP-MS) binnen de erkende laboratoria.

Tijdens het werkgroepvergadering Water – partim Anorganische Analyses (dd 5/10/2021) werd beslist om dit voorstel van LoQ_{max} -waarden voor te bepalen parameters in oppervlaktewater nog niet op te nemen in tabel 2 in WAC/VI/A/001, gezien deze analyses werden uitgevoerd onder ideale condities. Er werd aan de laboratoria gevraagd om het LoQ monster in de praktijk (meetreeksen) verder op te volgen en op de volgende werkgroepvergaderingen (in 2022) hierover terug te koppelen. In onderstaande tabel zijn per parameter de LoQ_{max} waarden voorgesteld.

Parameter (OW)	Eenheid	VLAREM II Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/MKN JG)	30% NW cfr 2009/90/EC	Voorstel LoQ_{max} op basis van data laboratoria 2021
elementen - opgelost				
antimoon	µg/l	100	30	10
arseen	µg/l	3	0,9	0,9
barium	µg/l	60	18	10
beryllium	µg/l	0,08	0,024	0,3
boor	µg/l	700	210	100
cadmium	µg/l	0,08	0,024	0,1
chrom	µg/l	5	1,5	1,5
kobalt	µg/l	0,5	0,15	0,15
koper	µg/l	7	2,1	3,5
kwik	µg/l	0,07	0,021	0,07
lood	µg/l	1,2	0,36	1,2
molybdeen	µg/l	340	102	10

Parameter (OW)	Eenheid	VLAREM II Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/MKN JG)	30% NW cfr 2009/90/EC	Voorstel LoQ _{max} op basis van data laboratoria 2021
nikkel	µg/l	4	1,2	1,2
seleen	µg/l	2	0,6	1
tellurium	µg/l	100	30	10
thallium	µg/l	0,2	0,06	0,1
tin	µg/l	3	0,9	0,9
titanium	µg/l	20	6	6
uranium	µg/l	1	0,3	0,3
vanadium	µg/l	4	1,2	1,2
zilver	µg/l	0,08	0,024	0,1
zink	µg/l	20	6	6

Groen	≤ 30% Normwaarde
Geel	=1/2 van de normwaarde
Oranje	=normwaarde
Rood	> normwaarde

Nutriënten

In WAC/VI/A/001 *Prestatiekenmerken* (versie MB 2021) ontbreken prestatie-eisen naar rapportagegrenzen (LoQ_{max}) voor de bepaling van de totaal P en totaal N in oppervlaktewater (Vlarem II Bijlage 2.3.1, Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater). Op basis van gegevens en/of meetresultaten van de erkende laboratoria werd voor deze parameters de rapportagegrens-eis afgeleid.

Parameter (OW)	Eenheid	VLAREM II Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/MKN JG)	30% NW cfr 2009/90/EC	Voorstel LoQ _{max} op basis van data laboratoria 2021
nutriënten				
totaal fosfor	mg P/l	0.14	0.042	0,07
totaal stikstof	mg N/l	1	0,3	0,3

Voor de parameter totaal P in oppervlaktewater is de vooropgestelde LoQ_{max} waarde gelijk aan de helft van de normwaarde.

Voor de parameter totaal N in oppervlaktewater is de vooropgestelde LoQ_{max} waarde gelijk aan 30% van de normwaarde. Voor de bepaling van totaal N in oppervlaktewater is de analytische haalbaarheid van de vooropgestelde LoQ_{max} van 0.3 mg N/l afhankelijk van de gebruikte analysetechniek in het laboratorium (chemiluminescentie versus de som van Kjeldahl-N, nitriet en nitraat). Het vastleggen van de LoQ_{max} voor totaal N op 0.3 mg/l vergt voor een aantal laboratoria een bijkomende investering.

CZV, BZV

In WAC/VI/A/001 *Prestatiekenmerken* (versie MB 2021) werden de ontbrekende prestatie-eisen naar rapportagegrenzen (LoQ_{max}) voor de bepaling van BZV en CZV in oppervlaktewater (Vlarem II Bijlage 2.3.1, Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater) toegevoegd. Op basis van gegevens van de erkende laboratoria (opgevraagd in 2020) werd voor deze parameters de rapportagegrens-eis afgeleid. Voor de parameters BZV, CZV in oppervlaktewater ligt de vooropgestelde LoQ_{max} waarde op het niveau van 30% van de normwaarde.

Parameter (OW)	Eenheid	VLAREM II Bijlage 2.3.1 art 3 (laagste MKN/MKN JG)	30% NW cfr 2009/90/EC	LoQ_{max}
BZV	mg O ₂ /l	6	1,8	2
CZV	mg O ₂ /l	30	9	7

LITERATUURLIJST

- ¹ C. Vanhoof, W. Swaans, D. Huybrechts, G. Lenaers, I. Bilsen, R. Weltens, G. Vanermen, K. Tirez, *Impact van de implementatie van BBT-conclusies in methode compendia (WAC en LUC)*, VITO studie 2019/SCT/R/1925, mei 2019.
- ² [Guidance No 27 - Deriving Environmental Quality Standards - version 2018.pdf \(rivm.nl\)](#).
- ³ Technical guidance to implement bioavailability-based environmental quality standards for metals, September 2014, [FINAL-TECHNICAL-GUIDANCE-TO-IMPLEMENT-BIOAVAILABILITY](#).
- ⁴ [WD2019-2-3 Technical Guidance for implementing Environmental Quality Standards \(EQS\) for metals, version nov 2019](#).
- ⁵ C. Vanhoof, F. Beutels, K. Duyssens, J. De Wit, K. Tirez en J. Annys (VMM), [Bepaling van Hg met ICP-MS](#), VITO studie 2018/SCT/R/1586, mei 2018.
- ⁶ K. Tirez, F. Beutels en W. Brusten, [Op weg naar één multi-elementbepaling binnen 3 minuten met Triple Quadrupole ICP-MS?](#), VITO studie 201//SCT/R/1891.
- ⁷ [AN 44429 – Multi-element analysis of surface and waste waters using triple quadrupole ICP-MS with prepFAST autodilution \(thermofisher.com\)](#).
- ⁸ Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 33 on [Analytical methods for biota monitoring under the Water Framework Directive](#).
- ⁹ K. Tirez, F. Beutels, K. Duyssens, W. Brusten, C. Vanhoof, [Rapportagegrenzen voor afval-, grond- en oppervlaktewater in het kader van de erkenningen – innovatieve ICP-MS methodes](#), 2015/SCT/R/0506, december 2015.