

**Best Beschikbare Technieken  
voor de bepaling van  
anionen en kationen in water  
in het kader van de erkenningen**  
Finaal rapport

**C. Vanhoof, Groep AN, V. Corthouts en K. Tirez**

**Studie uitgevoerd in opdracht van LNE,  
afdeling Water**

**2008/MIM/R/006**

**Milieumetingen**

**Januari 2008**

Alle rechten, waaronder het auteursrecht, op de informatie vermeld in dit document berusten bij de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek NV ("VITO"), Boeretang 200, BE-2400 Mol, RPR Turnhout BTW BE 0244.195.916.

De informatie zoals verstrekt in dit document is vertrouwelijke informatie van VITO. Zonder de voorafgaande schriftelijke toestemming van VITO mag dit document niet worden gereproduceerd of verspreid worden noch geheel of gedeeltelijk gebruikt worden voor het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin aangewend worden.

# INHOUDSTAFEL

<b>INHOUDSTAFEL</b> .....	<b>1</b>
<b>SAMENVATTING</b> .....	<b>4</b>
<b>OVERZICHT TABELLEN</b> .....	<b>6</b>
<b>OVERZICHT FIGUREN</b> .....	<b>8</b>
<b>1 INLEIDING</b> .....	<b>9</b>
<b>2 WETTELIJK KADER VOOR DE ANALYSE VAN DRINK- GROND-, OPPERVLAKTE- EN AFVALWATER</b> .....	<b>11</b>
2.1    NORMWAARDEN HUIDIGE VLAAMSE WETGEVING.....	11
2.2    FINALITEIT VAN DE ANALYSE VAN ANIONEN EN KATIONEN IN WATER .....	13
2.2.1 <i>Kaderrichtlijn Water – oppervlaktewater en grondwater</i> .....	13
2.2.2 <i>Grondwater</i> .....	13
2.2.3 <i>Drinkwater</i> .....	14
2.2.4 <i>Afvalwater</i> .....	14
<b>3 TERMINOLOGIE</b> .....	<b>15</b>
3.1    CYANIDE.....	15
3.1.1 <i>Indeling naar chemische binding</i> .....	15
3.1.2 <i>Indeling naar chemische formule</i> .....	17
3.1.3 <i>Indeling naar analytische bepalingsmethode</i> .....	17
3.2    FLUORIDE.....	18
3.3    FOSFOR/ORTHO-FOSFAAT .....	21
3.4    SILICATEN .....	28
3.5    STIKSTOF .....	29
3.6    SULFAAT .....	35
3.7    SULFIDEN .....	35
3.7.1 <i>Theoretische beschrijving</i> .....	35
3.7.2 <i>Analytische bepalingsmethoden</i> .....	37
3.7.3 <i>Beschikbare normen</i> .....	38
3.7.4 <i>Analytische bepaling van opgeloste en in zuur milieu oplosbare sulfiden</i> .....	38
3.8    VRIJE CHLOOR/TOTAAL CHLOOR .....	39
<b>4 CONSERVERING EN RECIPIENTEN</b> .....	<b>40</b>
4.1    CONSERVERING EN BEWARING VAN WATERMONSTERS VOLGENS ISO 5667-3 .....	40
<b>5 INTERNATIONALE EN EUROPESE NORMMETHODEN</b> .....	<b>44</b>
<b>6 ONTWIKKELINGEN/ADDITIONELE METHODEN</b> .....	<b>55</b>
<b>7 PRESTATIEKENMERKEN PER PARAMETER</b> .....	<b>58</b>
7.1    AMMONIUM.....	58
7.1.1 <i>Conservering</i> .....	58
7.1.2 <i>Interferenties</i> .....	58
7.1.3 <i>Prestatiekenmerken</i> .....	59
7.2    CHLORIDE .....	61
7.2.1 <i>Conservering</i> .....	61
7.2.2 <i>Interferenties</i> .....	61
7.2.3 <i>Prestatiekenmerken</i> .....	62

7.3	CHROOM(VI).....	64
7.3.1	Conservering.....	64
7.3.2	Interferenties.....	64
7.3.3	Prestatiekenmerken.....	65
7.4	CYANIDE.....	66
7.4.1	Conservering.....	67
7.4.2	Interferenties.....	67
7.4.3	Prestatiekenmerken.....	68
7.5	FENOLINDEX.....	69
7.5.1	Conservering.....	69
7.5.2	Interferenties.....	69
7.5.3	Prestatiekenmerken.....	70
7.6	FLUORIDE.....	71
7.6.1	Conservering.....	71
7.6.2	Interferenties.....	72
7.6.3	Prestatiekenmerken.....	72
7.7	KJEHLDAL-N.....	73
7.7.1	Conservering.....	74
7.7.2	Interferenties/destructiemethoden.....	74
7.7.3	Prestatiekenmerken.....	74
7.8	NITRAAT (EN TOTAAL GEOXIDEERDE STIKSTOF).....	75
7.8.1	Conservering.....	75
7.8.2	Interferenties.....	76
7.8.3	Prestatiekenmerken.....	76
7.9	NITRIET.....	78
7.9.1	Conservering.....	78
7.9.2	Interferenties.....	79
7.9.3	Prestatiekenmerken.....	79
7.10	ORTHO-FOSFAAT.....	81
7.10.1	Conservering.....	81
7.10.2	Interferenties.....	82
7.10.3	Prestatiekenmerken.....	83
7.11	SILICATEN.....	85
7.11.1	Conservering.....	85
7.11.2	Interferenties.....	85
7.11.3	Prestatiekenmerken.....	86
7.12	SULFAAT.....	87
7.12.1	Conservering.....	87
7.12.2	Interferenties.....	87
7.12.3	Prestatiekenmerken.....	87
7.13	SULFIDEN.....	88
7.13.1	Conservering.....	88
7.13.2	Interferenties.....	89
7.13.3	Prestatiekenmerken.....	89
7.14	TOTALE STIKSTOF.....	90
7.14.1	Conservering.....	90
7.14.2	Interferenties.....	91
7.14.3	Prestatiekenmerken.....	91
7.15	VRIJE CHLOOR/TOTAAL CHLOOR.....	92
7.15.1	Conservering.....	92
7.15.2	Interferenties.....	92
7.15.3	Prestatiekenmerken.....	93
7.16	VALIDATIEGEGEVENS DISCRETE ANALYSER (CONFORM NEN 6604).....	93
<b>8</b>	<b>VERGELIJKBAARHEID ANALYSEMETHODEN.....</b>	<b>97</b>
8.1	ANALYSEMETHODEN AMMONIUM.....	100
8.2	ANALYSEMETHODEN CHLORIDE.....	101

8.3	ANALYSEMETHODEN CHROOM(VI) .....	103
8.4	ANALYSEMETHODEN CYANIDE .....	103
8.5	ANALYSEMETHODEN FENOLINDEX .....	103
8.6	ANALYSEMETHODEN FLUORIDE .....	103
8.6.1	<i>Vergelijkende analyses van de fluoride bepaling</i> .....	104
8.6.2	<i>Interferenten bij de bepaling van fluoride</i> .....	106
8.7	ANALYSEMETHODEN ORTHOFOSFAAT .....	110
8.8	ANALYSEMETHODEN TOTAAL FOSFOR .....	113
8.8.1	<i>Bepaling van totaal fosfor met ICP-AES en ICP-MS</i> .....	113
8.9	ANALYSEMETHODEN KJELDAHL-N .....	118
8.9.1	<i>Invloed van de destructietemperatuur op het analyseresultaat</i> .....	119
8.9.2	<i>Invloed van nitraat op het analyseresultaat</i> .....	120
8.10	EVALUATIE SIMULTAAN BEPALING VAN KJELDAHL-N EN TOTAAL FOSFOR VOLGENS NEN 6645 .....	121
8.10.1	<i>Beschrijving toegepaste methoden</i> .....	121
8.10.2	<i>Beschrijving standaarden en analysemonsters</i> .....	122
8.10.3	<i>Resultaten totaal fosfor</i> .....	122
8.10.4	<i>Resultaten Kjeldahl-N</i> .....	125
8.10.5	<i>Besluit</i> .....	129
8.11	ANALYSEMETHODEN NITRAAT .....	130
8.12	ANALYSEMETHODEN NITRIET .....	133
8.13	ANALYSEMETHODEN SILICATEN .....	133
8.14	ANALYSEMETHODEN SULFAAT .....	133
8.15	ANALYSEMETHODEN SULFIDEN .....	134
8.16	ANALYSEMETHODEN TOTAAL N .....	134
8.17	ANALYSEMETHODEN VRIJE CHLOOR/TOTAAL CHLOOR .....	136
<b>9</b>	<b>BEST BESCHIKBARE TECHNIEKEN VOOR DE BEPALING VAN ANIONEN EN KATIONEN PER TYPE WATER .....</b>	<b>137</b>
9.1	DRINKWATER .....	137
9.1.1	<i>Conservering</i> .....	137
9.1.2	<i>Destructiemethoden</i> .....	137
9.1.3	<i>Analysemethoden</i> .....	138
9.2	AFVALWATER .....	140
9.2.1	<i>Conservering</i> .....	140
9.2.2	<i>Destructiemethoden</i> .....	140
9.2.3	<i>Analysemethoden</i> .....	140
9.3	GRONDWATER .....	142
9.3.1	<i>Conservering</i> .....	142
9.3.2	<i>Analysemethoden</i> .....	142
9.4	OPPERVLAKTEWATER .....	144
9.4.1	<i>Conservering</i> .....	144
9.4.2	<i>Analysemethoden</i> .....	144
<b>10</b>	<b>REFERENTIES .....</b>	<b>147</b>

## SAMENVATTING

In 2005 werd een evaluatie van best beschikbare technieken voor de bepaling van zware metalen in afval-, oppervlakte-, grond- en drinkwater in het kader van de erkenningen water uitgevoerd. Naar analogie van deze studie werd door het Departement Leefmilieu, Natuur en Energie (LNE) van de Vlaamse overheid eenzelfde opdracht gegeven voor de bepaling van verschillende anionen en kationen in water.

Het doel van deze studie was te komen tot een overzicht met welke analysetechnieken en methoden de volgende parameters kunnen worden geanalyseerd in het kader van de erkenning water :

- chloriden, sulfaten, nitraten, nitrieten, fluoriden, fosfaten (parameterpakket c.1);
- ammoniakale stikstof, Kjeldahlstikstof (parameterpakket e.1.(1));
- cyaniden, sulfiden, fenolindex (parameterpakket e.3);
- vrij beschikbaar chloor, gebonden chloor (parameterpakket k.4);
- totaal fosfor, totaal stikstof, silicaat, Cr(VI)

In dit rapport wordt ter onderbouwing van de keuze van best beschikbare technieken voor de bepaling van deze verschillende anionen en kationen in relatie tot de vereiste prestatiekenmerken en toepasbaarheid in waterige matrices (afval-, oppervlakte-, grond- en drinkwater) volgende luiken achtereenvolgens besproken.

**Wettelijk kader** : de analyse van deze parameters in het kader van de erkenning water worden uitgevoerd in verschillende wettelijke kaders. Een overzicht van het wetgevend kader om aldus de finaliteit van de analyses mee in rekening te brengen bij de keuze van de best beschikbare techniek wordt gegeven in § 2.

**Terminologie** : een aantal van deze parameters zijn operationeel gedefinieerd en het vastleggen van een juiste terminologie met bijhorende methode is noodzakelijk om tot eenzelfde analyseresultaat te komen. In het verleden zijn voor een aantal parameters door het referentielaboratorium reeds onderzoeken uitgevoerd voor het vastleggen van aanbevolen methoden (cyanide, sulfide). Een overzicht van de terminologie, gekoppeld aan literatuurgegevens en bijkomend onderzoek door het referentielaboratorium zijn samengevat in § 3.

**Europese en internationale normmethoden** : Als referentiemethoden voor opname in het Compendium voor Analyse van Water (WAC) werden maximaal de huidige Europese en Internationale ontwikkelde normmethoden als basis genomen. Alle binnen CEN TC 230 en ISO TC 147 beschikbare normen werden geïnventariseerd. Daarnaast werd, teneinde een relatie te leggen met de (wettelijk) vereiste prestatiekenmerken en toepasbaarheid in waterige matrices (afval-, oppervlakte-, grond- en drinkwater), per parameter een overzicht gegeven van de prestatiekenmerken beschreven per normmethode (zie § 0,5,6,7).

**Vergelijkbaarheid analysemethoden** : Voor de bepaling van anionen en kationen omvatten de huidige internationaal aanbevolen methoden zowel vloeistofionchromatografie als spectrofotometrische bepalingmethoden. De laatste jaren wordt op instrumenteel vlak een overgang gezien van doorstroomanalysemethoden naar geautomatiseerde fotometrische

analyses (discreet analysesysteem). In sommige gevallen worden ook analytische kit-systemen gebruikt (varianten i.f.v. concentratieniveaus), waarbij duidelijke richtlijnen over al dan niet toepasbaarheid in het kader van de erkenningen ontbreken. De variatie in uitvoeringsmethode heeft dus zowel betrekking op het instrument type en doorgevoerde automatisatie (spectrofotometer, doorstroomanalysemethode, discrete analyser, analytisch kit-systeem) als op de voorbehandeling (filtratie, destillatie, reagentia, buffers) en de hoeveelheid monster ( $\mu\text{l}$  tot ml). Om deze reden werden op een beperkt aantal type waters vergelijkende analyses uitgevoerd voor de bepaling van diverse parameters. De bedoeling was om verschillende gestandaardiseerde methoden zoals beschreven in de ISO normen onderling te vergelijken en te toetsen aan niet genormeerde alternatieve methoden zoals het gebruik van testkits. Gezien de beperkte dataset was het niet de intentie om een gelijkwaardigheidsstudie uit te voeren, maar inzetbaarheid/knelpunten/aandachtspunten bij toepassing van verschillende technieken in kaart te brengen (zie § 8).

Tenslotte werden de best beschikbare analysemethoden voor de bepaling van anionen en kationen in drink-, grond- oppervlakte- en afvalwater in het kader van de erkenningen per matrixtype beschreven in paragraaf 9. Indien voor een welbepaald matrixtype de vereiste prestatiekenmerken (aantoonbaarheidsgrens, juistheid en precisie) gedefinieerd zijn in de (toekomstige) wetgeving, werden deze als dusdanig aangegeven en werden deze prestatie-eisen aangewend voor het vastleggen van de geschikte analysetechniek. Indien geen eisen voor de prestatiekenmerken gedefinieerd zijn, werd als vuistregel (streefwaarde) voor het vastleggen van de geschikte analysetechniek vooropgesteld dat de bepalingsgrens (resp. de aantoonbaarheidsgrens) bekomen met deze analysetechniek hoogstens een vijfde (resp. een tiende) van de toetsingswaarde of normwaarde voor de gemeten monsters bedraagt. De aantoonbaarheidsgrenzen van de diverse elementen in deze studie zijn afgeleid uit de Internationale en Europese normmethoden in combinatie met beschikbare validatiegegevens, zoals beschreven in paragraaf 7. De aantoonbaarheidsgrenzen kunnen echter binnen een bepaalde analysetechniek variëren afhankelijk van het type toestel en de configuratie van een bepaalde analysetechniek. Bijgevolg zijn de aanbevelingen richtinggevend en dient elk laboratorium op basis van validatiegegevens de geschiktheid van hun toegepaste analysetechniek aan te tonen.

## OVERZICHT TABELLEN

Tabel 1: Normwaarden voor drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater.....	11
Tabel 2: Dissociatie van metaal cyanide complexen <sup>6</sup> .....	16
Tabel 3: Invloed interferenten bij de bepaling van 7.5 mg/l fluoride.....	20
Tabel 4: F rendement na destillatie i.f.v. monsterhoeveelheid.....	20
Tabel 5: F rendement na destillatie i.f.v. temperatuur.....	21
Tabel 6: N Terugvindingsgraden met de peroxodisulfaat destructiemethode.....	30
Tabel 7: N Terugvindingsgraden na hoge temperatuursverbranding en chemiluminescentie detectie.....	30
Tabel 8: Terugvindingsgraden voor N met doorstroomanalysestelsel.....	31
Tabel 9: Vergelijkende analyses van CFA met Kjeldahl+NO <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> .....	32
Tabel 10: Belangrijkste karakteristieken van de diverse Kjeldahl methoden.....	34
Tabel 11: Oplosbaarheidproduct van metaalsulfiden ( $\mu = 0, 25^{\circ}\text{C}$ ).....	36
Tabel 12: Definities van verschillende vormen van chloor.....	39
Tabel 13: Overzicht richtlijnen voor conservering van watermonsters.....	40
Tabel 14: Interferenties voor ammonium.....	58
Tabel 15: Prestatiekenmerken voor ammonium.....	59
Tabel 16: Interferenties voor chloride.....	61
Tabel 17: Prestatiekenmerken voor chloride.....	62
Tabel 18: Interferenties voor chroom(VI).....	64
Tabel 19: Prestatiekenmerken voor chroom(VI).....	65
Tabel 20: Interferenties voor cyanide.....	67
Tabel 21: Prestatiekenmerken voor cyanide.....	68
Tabel 22: Interferenties voor de fenolindex.....	69
Tabel 23: Prestatiekenmerken voor de fenolindex.....	70
Tabel 24: Interferenties voor fluoride.....	72
Tabel 25: Prestatiekenmerken voor fluoride.....	72
Tabel 26: Interferenties voor Kjeldahl-N.....	74
Tabel 27: Prestatiekenmerken voor Kjeldahl-N.....	75
Tabel 28: Interferenties voor nitraat.....	76
Tabel 29: Prestatiekenmerken voor nitraat.....	77
Tabel 30: Interferenties voor nitriet.....	79
Tabel 31: Prestatiekenmerken voor nitriet.....	79
Tabel 32: Interferenties voor ortho-fosfaat.....	82
Tabel 33: Prestatiekenmerken voor ortho-fosfaat.....	83
Tabel 34: Interferenties voor silicaten.....	85
Tabel 35: Prestatiekenmerken voor silicaten.....	86
Tabel 36: Interferenties voor sulfaat.....	87
Tabel 37: Prestatiekenmerken voor sulfaat.....	87
Tabel 38: Interferenties voor sulfide.....	89
Tabel 39: Prestatiekenmerken voor sulfide.....	89
Tabel 40: Interferenties voor totaal stikstof.....	91
Tabel 41: Prestatiekenmerken voor totaal stikstof.....	91
Tabel 42: Interferenties voor vrije chloor/totaal chloor.....	93
Tabel 43: Prestatiekenmerken voor vrije chloor.....	93
Tabel 44: Prestatiekenmerken discreet analyser voor drinkwater.....	94



Tabel 45: Prestatiekenmerken discreet analyser voor oppervlaktewater .....	94
Tabel 46: Prestatiekenmerken discreet analyser voor afvalwater.....	95
Tabel 47: Vergelijkende ammonium analyses.....	100
Tabel 48: Vergelijkende chloride analyses.....	101
Tabel 49: Vergelijkende fluoride analyses.....	105
Tabel 50: Procedure eliminatie interferenten voor F bepaling i.f. methode .....	106
Tabel 51: Concentratie interferenten gedopeerd aan 0.6 of 1 mg/l F standaard .....	107
Tabel 52: Vergelijkende fosfaat analyses op gefiltreerde en niet-gefiltreerde watermonsters .....	112
Tabel 53: P Rendementen van ICP-AES analyses, rechtstreeks en na aqua regia destructie .....	113
Tabel 54: Samenstelling standaarden.....	122
Tabel 55: Vergelijkende nitraat analyses.....	131
Tabel 56: Vergelijkende sulfaat analyses.....	133
Tabel 57: Vergelijkende totaal stikstof analyses.....	135
Tabel 58: Analyse van standaarden voor de bepaling van totaal N met testkit.....	136
Tabel 59: Vereiste prestatiekenmerken en best beschikbare technieken voor de bepaling van de chemische parameters.....	138
Tabel 60: Vereiste prestatiekenmerken en best beschikbare technieken voor de bepaling van de indicator en aanvullende parameters .....	139
Tabel 61: Vereiste prestatiekenmerken en best beschikbare technieken voor de bepaling van de parameters uit bijlage 4.2.5.2 (Vlarem II) .....	140
Tabel 62: Vereiste prestatiekenmerken en best beschikbare technieken voor de karakterisatie van grondwater.....	142
Tabel 63: Vereiste prestatiekenmerken en best beschikbare technieken voor de bepaling van de parameters uit bijlage 2.3.1 (Vlarem II) .....	144

## OVERZICHT FIGUREN

Figuur 1: Vrijzetting van $\text{CN}^-$ in functie van pH .....	16
Figuur 2: Analytische stappen voor de bepaling van de verschillende fosforfracties.....	23
Figuur 3: Operationeel gedefinieerde fosfor fracties gemeten in water .....	23
Figuur 4: Correlatie tussen de manuele en in-line totaal fosfor methode.....	26
Figuur 5: Grafische vergelijking van de resultaten bekomen met de standaard methode en doorstroomanalyse.....	33
Figuur 6: Vergelijkende data van de hoge temperatuurs katalytische oxidatie met chemiluminescentie detectie en de persulfaat oxidatie met UV bepaling van nitraat bij 220 nm .....	34
Figuur 7: Dissociatie van $\text{H}_2\text{S}$ bij $18^\circ\text{C}$ .....	36
Figuur 8: Voorbeeld afscherming cyanide carrousel .....	68
Figuur 9: Vergelijkende ammonium analyses .....	101
Figuur 10: Vergelijkende chloride analyses .....	102
Figuur 11: Vergelijkende fluoride analyses.....	106
Figuur 12: Invloed Al interferentie op F bepaling .....	108
Figuur 13: Invloed Fe interferentie op F bepaling .....	109
Figuur 14: Invloed Mg interferentie op F bepaling.....	109
Figuur 15: Invloed Ca interferentie op F bepaling.....	110
Figuur 16: Vergelijkende orthofosfaat analyses.....	111
Figuur 17: Vergelijkende opgelost orthofosfaat analyses.....	111
Figuur 18: Analyse P standaarden met verschillende technieken .....	114
Figuur 19: Vergelijkende analyses van totaal P in textielafvalwater bij 16 bedrijven.....	115
Figuur 20: Vergelijkende analyses van totaal P in textielafvalwater bij bedrijf 1.....	116
Figuur 21: Vergelijkende analyses van totaal P in textielafvalwater bij bedrijf 2.....	116
Figuur 22: Vergelijkende analyses van totaal P in textielafvalwater bij bedrijf 3.....	116
Figuur 23: Vergelijkende totaal P analyses in textielafvalwater – 1 .....	117
Figuur 24: Vergelijkende totaal P analyses in textielafvalwater - 2 .....	118
Figuur 25: Rendement Kjeldahl-N i.f.v. de destructietemperatuur.....	119
Figuur 26: Invloed van $\text{NO}_3\text{-N}$ op Kjeldahl bepaling.....	120
Figuur 27: Resultaten totaal fosfor van de controlestandaarden.....	123
Figuur 28: Resultaten totaal fosfor voor oppervlaktewater .....	124
Figuur 29: Resultaten totaal fosfor voor afvalwater – hoger meetgebied.....	124
Figuur 30: Resultaten totaal fosfor voor afvalwater – laag meetgebied .....	125
Figuur 31: Resultaten Kjeldahl-N van de controlestandaarden.....	126
Figuur 32: Resultaten Kjeldahl-N van controlestandaarden met verschillende destructietemperaturen/tijden .....	127
Figuur 33: Resultaten Kjeldahl-N voor oppervlaktewater .....	127
Figuur 34: Resultaten Kjeldahl-N voor afvalwater – laag meetgebied .....	128
Figuur 35: Resultaten Kjeldahl-N voor afvalwater – hoger meetgebied.....	128
Figuur 36: Resultaten Kjeldahl-N – hoog meetgebied - met verschillende destructietemperaturen/tijden .....	129
Figuur 37: Vergelijkende nitraat analyses.....	132
Figuur 38: Vergelijkende totaal stikstof analyses.....	136

# 1 INLEIDING

In 2005 werd een evaluatie van best beschikbare technieken voor de bepaling van zware metalen in afval-, oppervlakte-, grond- en drinkwater in het kader van de erkenningen water uitgevoerd.<sup>1</sup> Naar analogie van deze studie werd door het Departement Leefmilieu, Natuur en Energie (LNE) van de Vlaamse overheid eenzelfde opdracht gegeven voor de bepaling van verschillende anionen en kationen in water.

Het is de bedoeling van deze studie te komen tot een overzicht met welke analysetechnieken en methoden de volgende parameters kunnen worden geanalyseerd in het kader van de erkenning water :

- chloriden, sulfaten, nitraten, nitrieten, fluoriden, fosfaten (parameterpakket c.1);
- ammoniakale stikstof, Kjeldahlstikstof (parameterpakket e.1.(1));
- cyaniden, sulfiden, fenolindex (parameterpakket e.3);
- vrij beschikbaar chloor, gebonden chloor (parameterpakket k.4);
- totaal fosfor, silicaat, Cr(VI), totaal stikstof

In dit rapport wordt ter onderbouwing van de keuze van best beschikbare technieken voor de bepaling van deze verschillende anionen en kationen in relatie tot de vereiste prestatiekenmerken en toepasbaarheid in waterige matrices (afval-, oppervlakte-, grond- en drinkwater) volgende luiken achtereenvolgens besproken.

**Wettelijk kader** : de analyse van deze parameters in het kader van de erkenning water worden uitgevoerd in verschillende wettelijke kaders. Een overzicht van het wetgevend kader om aldus de finaliteit van de analyses mee in rekening te brengen bij de keuze van de best beschikbare techniek wordt gegeven in § 2

**Terminologie** : een aantal van deze parameters zijn operationeel gedefinieerd en het vastleggen van een juiste terminologie met bijhorende methode is noodzakelijk om tot eenzelfde analyseresultaat te komen. In het verleden zijn voor een aantal parameters door het referentielaboratorium reeds onderzoeken uitgevoerd voor het vastleggen van aanbevolen methoden (cyanide, sulfide). Een overzicht van de terminologie, gekoppeld aan literatuurgegevens en bijkomend onderzoek door het referentielaboratorium zijn samengevat in § 3.

**Europese en internationale normmethoden** : Als referentiemethoden voor opname in het Compendium voor Analyse van Water (WAC) werden maximaal de huidige Europese en Internationale ontwikkelde normmethoden als basis genomen. Alle binnen CEN TC 230 en ISO TC 147 beschikbare normen werden geïnventariseerd. Daarnaast werd, teneinde een relatie te leggen met de (wettelijk) vereiste prestatiekenmerken en toepasbaarheid in waterige matrices (afval-, oppervlakte-, grond- en drinkwater), per parameter een overzicht gegeven van de prestatiekenmerken beschreven per normmethode (zie § 0,5,6,7).

**Vergelijkbaarheid analysemethoden** : Voor de bepaling van anionen en kationen omvatten de huidige internationaal aanbevolen methoden zowel vloeistofionchromatografie als spectrofotometrische bepalingmethoden. De laatste jaren wordt op instrumenteel vlak een overgang gezien van doorstroomanalysemethoden naar geautomatiseerde fotometrische

analyses (discreet analysesysteem). In sommige gevallen worden ook analytische kit-systemen gebruikt (varianten i.f.v. concentratieniveaus), waarbij duidelijke richtlijnen over al dan niet toepasbaarheid in het kader van de erkenningen ontbreken. De variatie in uitvoeringsmethode heeft dus zowel betrekking op het instrument type en doorgevoerde automatisatie (spectrofotometer, doorstroom-analysemethode, discrete analyser, analytisch kit-systeem) als op de voorbehandeling (filtratie, destillatie, reagentia, buffers) en de hoeveelheid monster ( $\mu\text{l}$  tot ml). Om deze reden werden op een beperkt aantal type waters vergelijkende analyses uitgevoerd voor de bepaling van diverse parameters. De bedoeling was om verschillende gestandaardiseerde methoden zoals beschreven in de ISO normen onderling te vergelijken en te toetsen aan niet genormeerde alternatieve methoden zoals het gebruik van testkits. Gezien de beperkte dataset was het niet de intentie om een gelijkwaardigheidsstudie uit te voeren, maar inzetbaarheid/knelpunten/aandachtspunten bij toepassing van verschillende technieken in kaart te brengen (zie § 8).

## 2 WETTELIJK KADER VOOR DE ANALYSE VAN DRINK-GROND-, OPPERVLAKTE- EN AFVALWATER

De analyse van water in het kader van de erkenningen wordt uitgevoerd met verschillende doeleinden. In volgende paragraaf wordt een overzicht gegeven van het wetgevend kader om aldus de finaliteit van de analyses mee in rekening te brengen bij de keuze van de best beschikbare techniek.

### 2.1 Normwaarden huidige Vlaamse wetgeving

Een overzicht van de normwaarden<sup>i</sup> voor de verschillende anionen en kationen in de diverse watertypes is beschreven in Tabel 1. De brongegevens van de gerapporteerde normwaarden zijn voor:

- *Drinkwater*: Besluit van de Vlaamse regering houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie, Belgisch Staatsblad, 13 december 2002.<sup>2</sup> Dit besluit vervat de volledige omzetting van de Richtlijn 98/83/EG van de Raad van 3 november 1998 betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water.
- *Grondwater*: Milieukwaliteitsnormen voor grondwater volgens Vlarem II, 12<sup>de</sup> uitgave, 2005, bijlage 2.4.1.<sup>3</sup>
- *Grondwater*: VLAREBO – Besluit van de Vlaamse regering dd 5 maart 1996 houdende Vlaams reglement betreffende de bodemsanering.
- *Oppervlaktewater*: Basismilieukwaliteitsnormen volgens Vlarem II, 12<sup>de</sup> uitgave, 2005, bijlage 2.3.1.<sup>3</sup>
- *Afvalwater*: Per sector legt Bijlage 5.3.2. van Vlarem II sectorale lozingsvoorwaarden op voor bedrijfsafvalwater. Voor de parameters uit Bijlage 4.2.5.2. worden over alle sectoren heen de strengste lozingsvoorwaarden voor lozingen in oppervlaktewater uit Bijlage 5.3.2. overgenomen.<sup>3</sup>

Tabel 1: Normwaarden voor drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater

Parameter	Drinkwater	Grondwater	Oppervlakte-water <sup>(1)</sup>	Afvalwater
<b>Chloride</b>	250 mg Cl/l <sup>(6)</sup>	25 mg Cl/l <sup>(3)</sup>	200 mg Cl/l <sup>(4)</sup>	1000 mg Cl/l
<b>Sulfaat</b>	250 mg SO <sub>4</sub> /l <sup>(6)</sup>	25 mg SO <sub>4</sub> /l <sup>(3)</sup>	150 mg SO <sub>4</sub> /l <sup>(4)</sup>	500 mg SO <sub>4</sub> /l
<b>Stikstof</b>				
Totaal N	-	-	-	-
Nitraat-N	50 mg NO <sub>3</sub> /l <sup>(5)</sup>	25 mg NO <sub>3</sub> /l <sup>(3)</sup>		175 mg NO <sub>3</sub> /l
Nitriet-N	0.1 mg NO <sub>2</sub> /l <sup>(5)</sup>	0.1 mg NO <sub>2</sub> /l <sup>(2)</sup>	Som 10 mg N/l	-
Kjeldahl-N	-	1 mg N/l <sup>(2)</sup>	6 mg N/l	10 mg N/l
Ammonium-N	0.5 mg NH <sub>4</sub> /l	0.05 mg NH <sub>4</sub> /l <sup>(3)</sup>	1 mg N/l	2.0 mg N/l

<sup>i</sup> In uitvoering van de kaderrichtlijn Water (KRLW) en gerelateerde dochterrichtlijnen (prioritaire stoffen en grondwater) werden Europees een aantal parameters vastgesteld. Momenteel is er een voorstel beschikbaar op het kabinet van Leefmilieu die enerzijds die Europese vastgelegde normen voor oppervlaktewater vertaald en anderzijds werden er voorstellen gedaan voor een aantal andere specifiek verontreinigende stoffen. Daarnaast wordt momenteel ook een voorstel voorbereid binnen de CIW werkgroep KRLW met betrekking tot fysisch-chemische normen oppervlaktewater. Ook voor grondwater is binnen de CIW werkgroep KRLW een voorstel van milieukwaliteitsnormen, achtergrondwaarden en drempelwaarden in opmaak.

Parameter	Drinkwater	Grondwater	Oppervlakte- water <sup>(1)</sup>	Afvalwater
<b>Fosfor</b>	-	400 µg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /l	-	2 mg P/l
<b>Fosfaat</b>				
Totaal	-	-	0.3 mg P/l	-
Ortho-fosfaat	-	-	0.3 mg P/l (stromend water) 0.05 mg P/l (stilstaand water)	10 mg P/l
<b>Cyanide</b>				
Totaal CN	50 µg/l	50 µg/l	50 µg/l	-
Vrije CN	-	-	-	100 µg/l
<b>Fluoride</b>	1.5 mg/l	Bij 8-12°C: 1.5 mg F/l Bij 25-30°C: 0.7 mg F/l	1.5 mg/l	10 mg/l
<b>Sulfide</b>	-	-	-	1.0 mg S/l
<b>Bromaat</b>	10 µg/l <sup>(7)</sup>	-	-	-
<b>Chroom(VI)</b>	-	-	(Totaal Cr: 50 µg/l)	50 µg/l
<b>Fenolindex</b>	-	0.5 µg/l <sup>(2)</sup>	40 µg/l <sup>(10)</sup>	-
<b>Vrije chloor</b>	250 µg/l <sup>(8)</sup>	1 µg/l	4 µg/l	0.5 mg Cl/l
<b>Totaal chloor</b>	-	-	-	-
<b>Si</b>	-	-	-	-

<sup>(1)</sup> Een oppervlaktewater wordt geacht te voldoen aan de vermelde grenswaarde indien 90% van de metingen binnen één kalenderjaar voldoet aan deze grenswaarde. Van de 10% monsters die niet conform zijn mag het water met niet meer dan 50% afwijken van de grenswaarde.

<sup>(2)</sup> Maximaal toelaatbare concentratie (MTC)

<sup>(3)</sup> Richtniveau (RN)

<sup>(4)</sup> De vermelde milieukwaliteitsnormen voor chloriden en sulfaat gelden niet voor de oppervlaktewateren die door de getijden of die door zeewaterinfiltratie worden beïnvloed.

<sup>(5)</sup> De waterleverancier zorgt ervoor dat de voorwaarde dat  $[\text{nitraat}]/50 + [\text{nitriet}]/0.5 \leq 1$ , waarbij de rechte haken de concentratie in mg/l uitdrukken, voor nitraat in NO<sub>3</sub> en voor nitriet in NO<sub>2</sub>, vervuld wordt, en dat de waarde van 0.10 mg/l voor nitriet niet wordt overschreden in het water bij de uitgang van de waterbehandelingsinstallatie. De waterleverancier streeft ernaar om de waarde van 25 mg/l voor nitraat niet te overschrijden.

<sup>(6)</sup> Het water mag niet agressief zijn.

<sup>(7)</sup> Waar mogelijk moet de waterleverancier, zonder dat evenwel de desinfectie in gevaar gebracht mag worden, naar een lagere waarde streven. Uiterlijk op 25 december 2008 moet aan deze waarde worden voldaan. De parameterwaarde voor bromaat bedraagt tussen 25 december 2003 en 24 december 2008 25 µg/l.

<sup>(8)</sup> Deze parameter moet enkel worden gemeten als een behandeling met chloorgas of hypochloriet heeft plaatsgevonden.

<sup>(9)</sup> De emissiegrenswaarde geldt voor de totale concentratie van respectievelijk anionische of kationische of niet-ionische oppervlakte actieve stoffen.

<sup>(10)</sup> De beschreven normwaarde is de normwaarde voor de totale fenolen.

<sup>(11)</sup> De beschreven normwaarde is de mediaanwaarde van de in een jaar verkregen meetresultaten voor de parameter Anionische detergenten.

## **2.2 Finaliteit van de analyse van anionen en kationen in water**

In volgende paragraaf wordt een overzicht gegeven van het wetgevend kader om aldus de finaliteit van de analyses mee in rekening te brengen bij de keuze van de best beschikbare techniek.

### **2.2.1 Kaderrichtlijn Water – oppervlaktewater en grondwater**

Sinds 22 december 2000 is de Kaderrichtlijn Water van kracht. Deze richtlijn moet door de afzonderlijke lidstaten worden omgezet naar de eigen wetgeving en terdege worden toegepast. De Kaderrichtlijn Water bepaalt dat uiterlijk tegen eind 2015 een ‘goede oppervlaktewatertoestand’ en een ‘goede grondwatertoestand’ moet worden bereikt. De richtlijn wil streven naar duurzaam gebruik van water door het bereiken en handhaven van een zo goed mogelijke toestand van het water in elk stroomgebied. De richtlijn hanteert concrete doelstellingen voor de kwaliteit van oppervlaktewater en grondwater. De milieudoelstellingen dienen als toetssteen voor de evolutie van de watertoestand en de effectiviteit van het waterbeheer.

De lidstaten moeten drie soorten programma’s voor de monitoring van oppervlaktewater operationeel maken :

- de toestand en trend monitoring (evaluatie menselijke impact)
- de operationele monitoring (effecten van de uitvoering van de maatregelenprogramma’s opvolgen)
- monitoring voor nader onderzoek (incidentele verontreiniging)

Het voornaamste opzet voor monitoring van grondwater is het herkennen van tendensen op lange termijn die het gevolg zijn van een menselijk optreden. Momenteel wordt op Europees niveau een grondwater richtlijn uitgewerkt (Directive of the European Parliament and of the Council on the protection of groundwater against pollution).

Uit deze doelstelling kan worden afgeleid dat men bij de monitoring van oppervlaktewater naast de bestaande analytische methoden geïnteresseerd is in goedkope screeningsmethoden. Deze invalshoek is voornamelijk ingegeven door het feit dat een breed en samenhangend overzicht van de ecologische en chemische toestand dient te worden gegeven per stroomgebied.

In dit kader worden in Vlarem II bijlage 2.3.1. basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater gedefinieerd en in bijlage 2.4.1 milieukwaliteitsnormen voor grondwater.

### **2.2.2 Grondwater**

Besluit van de Vlaamse regering dd 5 maart 1996 houdende Vlaams reglement betreffende de bodemsanering (Vlarebo). De procedure van het bodemsaneringsdecreet is onderverdeeld in 2 stappen: het oriënterend bodemonderzoek en de bodemsanering. Het oriënterend bodemonderzoek heeft tot doel uit te maken of er ernstige aanwijzingen zijn voor de aanwezigheid van bodemverontreiniging op bepaalde gronden. Afhankelijk van de verontreiniging en het tijdstip van ontstaan (nieuw of historisch) dient er tot bodemsanering te worden overgegaan. De eerste stap bij een bodemsanering is het beschrijvend bodemonderzoek. Hierbij wordt nagegaan hoe de vastgestelde verontreiniging zich al verspreid heeft en hoe deze verspreiding zal evolueren. Daarnaast worden de risico’s van de vervuiling nagegaan. Bij historische vervuiling leidt de aanwezigheid van

bodemverontreiniging tot een opname in het register van verontreinigde gronden. De overdrachtregeling voorzien in het bodemsaneringsdecreet vormt het belangrijkste saneringsmoment.

In Vlarebo zijn de bodemsaneringsnormen (bijlage 4) voor bodem en grondwater die dienen getoetst te worden om eventuele bodemverontreiniging te kunnen vaststellen, opgenomen. Om te kunnen oordelen of bodemverontreiniging de bodemsaneringsnormen overschrijdt, moeten alle analyses uitgevoerd worden volgens de methode, vastgesteld in bijlage 5, of volgens een methode die door de OVAM gelijkwaardig wordt verklaard. Gezien de graad van bodemverontreiniging leidt tot het nemen van een aantal cruciale beslissingen, is de rechtszekerheid van de grondwater analyse zowel bij het oriënterend als het beschrijvend bodemonderzoek belangrijk.

### **2.2.3 Drinkwater**

Besluit van de Vlaamse regering houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie, Belgisch Staatsblad, 13 december 2002. Dit besluit vervat de volledige omzetting van de Richtlijn 98/83/EG van de Raad van 3 november 1998 betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water.

In het besluit staan diverse parameterwaarden gedefinieerd die dienen getoetst te worden gebruikmakend van analysemethoden die voldoen aan de vooropgestelde eisen. Ingeval het water niet aan de parameterwaarden voldoet, moeten de nodige herstelmaatregelen genomen worden om de kwaliteit weer op peil te brengen. De levering van voor menselijke consumptie bestemd water dat gevaar kan opleveren voor de volksgezondheid, wordt verboden of het gebruik ervan wordt ingeperkt waarbij alle nodige beschermingsmaatregelen worden genomen. Gezien het belang van de kwaliteit van het drinkwater voor de volksgezondheid, is een betrouwbare analyse noodzakelijk en bijgevolg dient hierbij rekening gehouden te worden bij de keuze van BBT.

### **2.2.4 Afvalwater**

Per sector legt Bijlage 5.3.2. van Vlarem II sectorale lozingsvoorwaarden op voor bedrijfsafvalwater. In Afdeling 4.2.6. van Vlarem II is de beoordeling van de meetresultaten bij controle door de toezichthoudende overheid wettelijk vastgelegd. Hierbij wordt rekening gehouden met de prestatiekenmerken (precisie en juistheid) zoals vastgelegd in voorstel tot aanpassing Bijlage 4.2.5.2. van Vlarem II.<sup>4</sup>

De heffing op de waterverontreiniging vormt het hoofdstuk IIIbis van de wet van 26 maart 1971 inzake de bescherming van de oppervlaktewateren tegen verontreiniging. De heffing werd bij decreet van 21/12/1990 in voormelde wet ingevoegd en is laatst gewijzigd bij decreet van 24/12/2004 (gepubliceerd in het Belgisch Staatsblad dd. 31/12/2004).

In beide gevallen is de rechtszekerheid van de afvalwater analyse cruciaal en bijgevolg dient hierbij rekening gehouden te worden bij de keuze van BBT.



### 3 TERMINOLOGIE

Voor een aantal parameters oa. fosfor, sulfide,...kunnen verschillende species bepaald worden. De differentiatie kan doorgevoerd worden op het niveau van conservering, of door het toepassen van een specifieke voorbehandeling/destructie/destillatie. Veelal zijn deze parameters operationeel gedefinieerd. In deze paragraaf wordt, indien relevant, aandacht besteed aan de verschillende species van de betreffende parameter. Bovendien zal aangegeven worden hoe de operationele uitvoering van deze parameter beschreven wordt in de Internationale/Europese normen en de literatuur.

#### 3.1 Cyanide<sup>5</sup>

De term 'cyaniden' verwijst naar alle CN-groepen aanwezig in anorganische en organische verbindingen<sup>14,6,7</sup>. Bij binding van een CN<sup>-</sup> groep met een S of een O-atoom spreekt men van thiocynaat (-S-C≡N), isothiocynaat (-N=C-S), cyanaat (-O-C≡N) en isocynaat (-N=C=O).

##### 3.1.1 Indeling naar chemische binding

De verschillende cyaniden kunnen ingedeeld worden in de enkelvoudige cyaniden en de complexe of gebonden cyaniden.

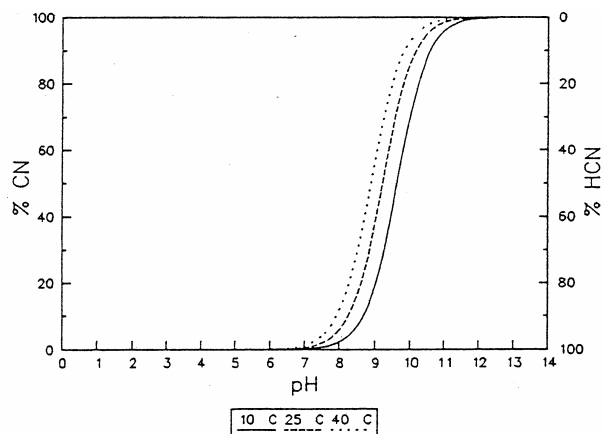
*Enkelvoudige cyaniden:* alle cyanide componenten welke dissociëren in water in een kation en het cyanide ion. Analytisch gezien gedragen de enkelvoudige cyaniden zich in oplossingen als vrije cyaniden.

De enkelvoudige cyaniden kunnen voorgesteld worden als A(CN)<sub>x</sub> of M(CN)<sub>x</sub> waarbij A een alkali- of aardalkalimetaal is en M een metaal is. In oplossingen van enkelvoudige cyaniden is de CN-groep aanwezig als het CN<sup>-</sup> ion of als moleculair HCN. Enkelvoudige cyaniden zoals CuCN en AgCN zijn slecht oplosbaar in water. In een NH<sub>3</sub> oplossing bezitten deze cyaniden een hogere oplosbaarheid en in de aanwezigheid van alkali cyaniden vormen ze oplosbare complexe metaal cyaniden.

*Complexe cyaniden:* alle cyanide componenten welke dissociëren in water in een kation en een anion bestaande uit twee of meerdere species of atomen, waaronder het cyanide ion. Complexe cyanide anionen zullen verder dissociëren.

De complexe cyaniden kunnen voorgesteld worden als A<sub>y</sub>M(CN)<sub>x</sub> en M<sub>y</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>x</sub> waarbij A een alkalimetaal is en M een zwaar metaal (Ag, Zn, Co, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, ...). De alkalimetaal metaal cyanide complexen zijn wateroplosbaar en dissociëren initieel in het radicaal M(CN)<sub>x</sub><sup>y-</sup> om uiteindelijk het CN<sup>-</sup> ion vrij te stellen. De metaal ijzer cyanide complexen zijn enkel oplosbaar in basische oplossingen.

De toxiciteit van een cyanideverbinding wordt hoofdzakelijk bepaald door de mate waarin deze het CN-ion kan vrijstellen<sup>8</sup>. Dit CN<sup>-</sup> kan HCN vormen hetgeen uiterst giftig is. De rechtstreekse toxiciteit van een complex cyanide is verwaarloosbaar t.o.v. de toxiciteit veroorzaakt door het potentieel vrijstelbaar HCN. Daarbij speelt de pH een zeer belangrijke rol, maar ook de invloed van UV-licht (fotodecompositie).



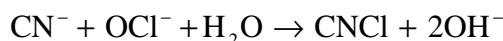
**Figuur 1: Vrijzetting van CN<sup>-</sup> in functie van pH**

De dissociatiegraad van de verschillende metaal cyanide complexen stijgt met dalende concentratie en dalende pH, en is omgekeerd evenredig met de stabiliteit van de verschillende complexen (Tabel 2). De zink en cadmium cyanide complexen met een log dissociatie constante kleiner dan 20 dissociëren volledig in verdunde oplossingen en zijn bijgevolg giftig. In dezelfde verdunde oplossingen is er minder dissociatie van het nikkel cyanide complex en de stabiele koper(I) en zilver cyanide complexen. De minst giftige en zeer stabiele complexe cyaniden zijn de ferro- en ferricyaniden omdat ze niet dissociëren en dus geen HCN zullen vrijstellen. Niettegenstaande zijn deze complexen onderhevig aan fotodecompositie onder invloed van UV-licht, resulterend in de vorming van het giftige HCN.

**Tabel 2: Dissociatie van metaal cyanide complexen<sup>6</sup>**

Metaal cyanide complex	Log dissociatie constante
Cd(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17
Zn(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17
Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>1-</sup>	21
Ni(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22
Cu(CN) <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	28
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	47

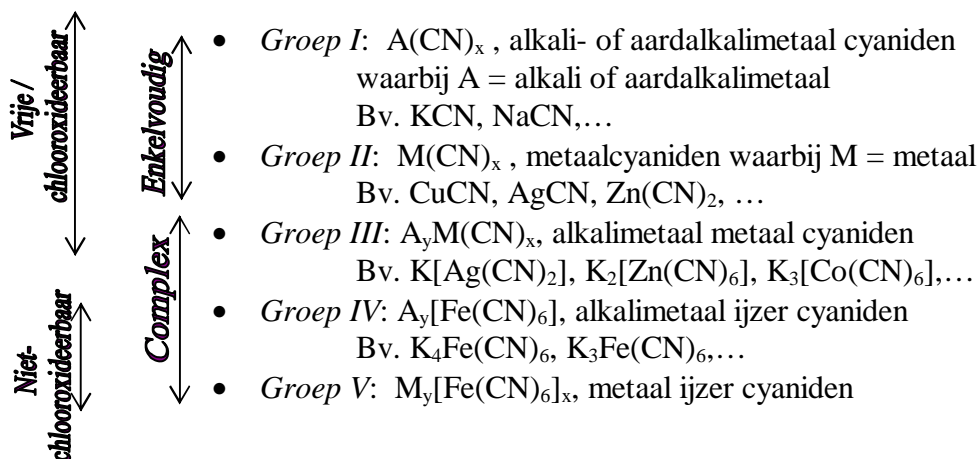
De toxiciteit van een cyanide verbinding kan bepaald worden op basis van de oxideerbaarheid van de cyanide verbinding in een overmaat hypochloriet. Er bestaat immers een correlatie tussen de toxiciteit en de chlooroxideerbaarheid van de verschillende cyanidevormen. De basische chlorinatie in een overmaat hypochloriet van cyanide componenten verloopt snel, maar is afhankelijk van de dissociatiegraad gezien enkel het vrije cyanide wordt geoxideerd door hypochloriet volgens



Metaal cyanide complexen zoals nikkel, kobalt, zilver en goud, dissociëren niet gemakkelijk. Een langere chlorinatie reactietijd is dus vereist in een zeer grote overmaat hypochloriet. De minst giftige ijzer cyanide complexen dissociëren in het geheel niet en zullen bijgevolg niet geoxideerd worden tijdens de chlorinatie reactie.

### 3.1.2 Indeling naar chemische formule

In de praktijk worden de anorganische cyaniden ingedeeld in 5 groepen:



Groep I: wateroplosbaar; kwantitatief oxideerbaar; eenvoudige ontsluiting en te bepalen onder de vrije cyaniden, enkelvoudige cyaniden

Groep II: slecht wateroplosbaar; oplosbaar in zuren en basen; oxideren langzaam en in een overmaat hypochloriet, enkelvoudige cyaniden

Groep III: wateroplosbaar; oxideren langzaam in overmaat hypochloriet, complexe cyaniden

Groep IV: wateroplosbaar; oxideren niet; complexe ijzer cyaniden

Groep V: niet wateroplosbaar; enkel oplosbaar in basen; oxideren niet; complexe ijzer cyaniden

### 3.1.3 Indeling naar analytische bepalingsmethode

De te bepalen cyanideverbindingen omvatten de anorganische cyaniden met uitzondering van thiocyanaten, cyanaten, isothiocyanaten en isocyanaten. De anorganische cyanideverbindingen worden bepaald door deze om te zetten in vrije cyaniden waarna het gehalte aan vrije cyanide wordt bepaald. Organische cyanideverbindingen worden doorgaans bepaald door deze om te zetten in primaire aminen ( $\text{RNH}_2$ ), amides ( $\text{R}(\text{CO})\text{NH}_2$ ) of ammonia, waarna het gehalte van deze verbindingen wordt bepaald. Uit de analyse van een geselecteerde groep organische cyanideverbindingen (acetonitril, proprionitril, benzylcyanide, allylcyanide, fenylisothio-cyanaat en malonzuurdinitril), uitgevoerd door Tauw Infra Consult, blijkt dat geen van de verbindingen een bijdrage levert aan de anorganische cyanide bepaling<sup>9</sup>. De analyse van organische cyanideverbindingen blijft hier verder buiten beschouwing.

Anorganische cyanideverbindingen kunnen op verschillende manieren ingedeeld worden nl. naar chemische binding, naar chemische structuurformule of naar analytische bepalingsmethode.

De *totaal* cyaniden omvat de som van alle anorganische cyaniden (groepen I tot en met V) met uitzondering van de cobaltcomplex gebonden cyaniden en de thiocyanationen. Omwille van de katalytische decompositie van cyaniden in aanwezigheid van kobalt bij hoge temperaturen en in een zuur milieu, zullen kobalt cyanidecomplexen slechts gedeeltelijk bijdragen bij de bepaling van het totale cyanide gehalte.

De *niet-chlooroxideerbare* cyaniden omvatten de cyanide vormen die niet geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep IV en V i.e. ferro- en ferricyaniden).

De *vrije* cyaniden (of makkelijk vrijzetbare cyaniden of zwak zuur dissocieerbare cyaniden) worden gedefinieerd als de anorganische cyaniden bestaande uit de som van de vrije cyanide-ionen en het in enkelvoudig metaalcyanide gebonden cyanide (groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen). Er kunnen echter verschillen in analytische resultaten optreden afhankelijk van de toegepaste experimentele condities beschreven in de methoden.

De *chlooroxideerbare* cyaniden omvatten alle cyanidevormen die geoxideerd worden door toevoeging van hypochloriet (groep I, II en III met uitzondering van de cobaltcomplexen gebonden cyaniden en de thiocynaationen). Deze cyaniden worden onrechtstreeks als verschil berekend uit de totaal cyanide en de niet-chlooroxideerbare cyaniden. Chlooroxideerbare cyaniden kunnen voor de meeste monsters gelijkgesteld worden aan de vrije cyaniden. In sommige industriële afvalstromen kunnen echter interferenties optreden, resulterend in negatieve waarden voor de chlooroxideerbare cyaniden. De rechtstreekse bepaling van de vrije cyaniden wordt bijgevolg aanbevolen.

### 3.2 Fluoride

Fluoride ionen komen natuurlijk voor in grond- en oppervlaktewaters. Hun concentratie is in eerste fase afhankelijk van de hydrogeologische condities en is meestal lager dan 1 mg/l. Afvalwaters kunnen echter een veel hoger gehalte aan fluoriden bevatten. De fluoride concentratie in waters is ook afhankelijk van het type en de concentratie van de aanwezige kationen zoals  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  of  $\text{Fe}^{3+}$ , welke slecht oplosbare verbindingen en complexen met fluoride ionen kunnen vormen. Er zijn verschillende methoden voorhanden om fluoride te bepalen en de keuze van de methode is afhankelijk van het type fluoride dat men wil bepalen.

De bepaling van fluoriden in drink- en licht verontreinigd water omvat een meting van de *opgeloste fluoriden* (ionenchromatografie, ion selectieve elektrode). Voor de bepaling van fluoriden in afvalwater is een methode beschreven in ISO 10359-2 en deze omvat de bepaling van de *totaal anorganisch gebonden fluoriden*.

Bij de bepaling van *opgeloste fluoriden* wordt een rechtstreekse meting uitgevoerd op het watermonster zonder voorafgaandelijk behandeling. Deze methode wordt toegepast bij drinkwaters en weinig vervuilde (oppervlakte)waters. De term opgeloste fluoriden is opgenomen in het toepassingsgebied van de ISO methode zowel voor ionenchromatografie (ISO 10304-1:1995) als voor ion-selectieve elektrode (ISO 10359-1:1992). Echter bij de bepaling van fluoride met ISE wordt TISAB buffer (inclusief CDTA<sup>ii</sup>) toegevoegd als o.a. decomplexering reagens om de Al, Ca, Mg en Fe fluoride verbindingen vrij te maken, het  $\text{BF}_4^-$  wordt echter niet gedecomplexeerd. Mogelijk kan dit resulteren in afwijkende resultaten bekomen met ionenchromatografie en ion-selectieve elektrode bij de bepaling van opgeloste fluoriden in water. Bij toepassing van een doorstroomanalysestelsel met ISE detectie (NEN 6589) wordt eveneens een buffer met het decomplexerende reagentia CDTA toegevoegd. Bij gebruik van een doorstroomanalysestelsel met spectrofotometrische detectie

---

<sup>ii</sup> CDTA: 1,2-cyclohexaandiamine tetra-azijnzuur

(WAC/III/C/022) wordt als decomplexatiebehandeling een destillatiestap bij 150°C met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uitgevoerd.

De methodiek die wordt toegepast om de interferenten te elimineren of de fluoriden te decomplexeren wordt meermaals in de literatuur beschreven.<sup>10-12</sup> Echter bij de inventarisatie van de verschillende normmethoden en evaluatie van de gebruikte buffers of methodieken om de interferenties (Al, Ca, Mg en Fe) te ondervangen, werden een aantal hiaten in de ISO 10359 normmethode vastgesteld. De gegevens hieromtrent werden gebundeld en bijkomende experimenten werden uitgevoerd ter onderbouwing van de vastgestelde afwijkingen. Meer duiding hieromtrent wordt gegeven in paragraaf 8.6.2 op pagina 106.

Hara *et al.*<sup>10</sup> bepaalde vrije en totale fluoride in regenwater met een continue doorstroomanalysestelsel met ISE detectie. In deze publicatie werd door de auteurs aangegeven dat opgelost fluoride in regenwater bestaat uit minstens 2 te onderscheiden chemische vormen i.e. de vrije en de complexe vorm. De complexe vorm kan gedefinieerd worden als deze fluoride fractie die wordt vrijgezet door reactie met een decomplexerend reagentia zoals CDTA (1,2-cyclohexaandiamine tetra-azijnzuur) en welke meestal bestaat uit AlF<sub>2</sub><sup>+</sup> en AlF<sub>2</sub><sup>+</sup>. Voor de bepaling van de totale fluoride concentratie werd een buffer gebruikt met CDTA terwijl voor de bepaling van de vrije fluoride een vergelijkbare buffer zonder CDTA werd gebruikt. Uit de bekomen resultaten kon afgeleid worden dat 50-70% van het geanalyseerde regenwater bestond uit vrije fluoriden.

Van den Hoop *et al.*<sup>11</sup> vergeleken de resultaten van de bepaling van fluoride in regenwater met capillaire elektroforese (CE), ion chromatografie (IC) en ion-selectieve elektrode (ISE). Bij de monsters voor capillaire elektroforese werd Tiron (natrium 1,2-dihydroxybenzeen-3,5-disulfonaat) als decomplexerend agens toegevoegd, terwijl bij de monsters voor de ISE meting CDTA werd toegevoegd. De fluoride concentraties bekomen met IC waren significant hoger dan deze bekomen met ISE en CE. Vergelijkbare concentraties werden bekomen tussen CE en ISE. De waargenomen verschillen konden verklaard worden door de aanwezigheid van aluminium in de watermonsters. Doperingsexperimenten van Al aan de watermonsters toonden aan dat de decomplexerende reagentia niet in staat waren om alle complexe fluoriden vrij te zetten, zowel voor ISE als voor CE. Bij de CE meting, waar Al werd toegevoegd in een 10-voudige overmaat t.o.v. de fluoride concentratie ([F]= 10 µmol/l), daalde de resulterende respons met ongeveer 25% vergeleken met de aluminium vrije oplossing. Een daling van 90% in respons werd waargenomen bij de ISE meting ([F]= 3 µmol/l; [Al<sup>3+</sup>]= 500 µmol/l), terwijl geen significant verschil werd waargenomen bij de IC metingen tot een aluminium concentratie van 4 mmol/l met een [F]= 3 µmol/l. Bijgevolg is de respons bij de CE en de ISE meting meer gerelateerd aan de vrije fluoride concentratie dan aan de totaal fluoride concentratie.

Shimada *et al.*<sup>12</sup> beschreef de fluoride resultaten bekomen met een doorstroominjectiesysteem na *on-line* microdestillatie en spectrofotometrische detectie. Fluoride werd gescheiden van het watermonster door destillatie (160°C) in aanwezigheid van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, en werd vervolgens spectrofotometrisch bepaald volgens de alizarin fluorineblauw methode. De invloed van interfererende ionen zoals Al(III) en Fe(III) is weergegeven in Tabel 3. De selectiviteit van de beschreven methode was duidelijk verbeterd in vergelijking met een systeem zonder destillatie (zonder destillatie waren de tolerantieniveaus voor Al(III), Ca(II) en Fe(III) respectievelijk 0.05, 1.6 en 1.2 mg/l). Met het beschreven systeem stonden

interferenties van 100 mg Fe/l en 200 mg Al/l niet bij de F bepaling en werden relatieve standaarddeviaties bekomen lager dan 1.2% met een werkgebied tussen 0.05 en 15 mg F/l.

**Tabel 3: Invloed interferenten bij de bepaling van 7.5 mg/l fluoride**

Interferent	Hoeveelheid (mg/l)	Gemeten F conc. (mg/l)
Al(III)	200	7.5
	500	4.5
Fe(III)	100	7.6
	150	6.5
Mg(II)	450	7.5
Ca(II)	500	7.6

Bij de bepaling van fluoriden in afvalwater volgens ISO 10359-2 worden de *totaal anorganisch gebonden fluoriden* bepaald. In deze norm wordt bij de analyse van afvalwaters en industriële effluenten een destillatiestap uitgevoerd, voorafgegaan door een digestiestap voor het vrijzetten van sterk gebonden fluoriden. De digestiestap omvat een verdamping van het watermonster in een alkalische medium, gevolgd door een versmelting van het residu met natriumhydroxide. In Standard Methods<sup>14</sup> wordt aangegeven dat een destillatie de fluoride in watermonsters zal vrijzetten. Sterk gebonden fluoride zoals deze in biologische materialen, vereisen een digestie voor destillatie, maar voor watermonsters is een dergelijke behandeling niet aanbevolen. De destillatie zoals beschreven in ISO 10359-2 wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een mengsel van fosforzuur en zwavelzuur. Fluoride wordt hierbij kwantitatief afgescheiden van bestanddelen interfererend op de meting. Het overdestilleren van zuur en sulfaat wordt geminimaliseerd door de destillatie bij een gecontroleerde temperatuur uit te voeren.

Bij het vastleggen van de destillatieprocedure zoals beschreven in de Standard Methods werd een studie uitgevoerd voor het vastleggen van een aantal kritische factoren.<sup>13</sup> In eerste fase werd de minimale monsterhoeveelheid nagegaan voor het bekomen van een maximaal fluoride rendement bij een temperatuur tussen 130 en 150°C. Een zwavelzuur:watermonster (bevatte 1 mg/l F) werd bereid zodat aan de temperatuurscondities werd voldaan als 150 ml monster werd gedestilleerd. Echter een rendement van slechts 60% werd hierbij bekomen. Door de monsterhoeveelheid te verhogen van 200 ml tot 400 ml verhoogde het fluoride rendement van 68% naar 94% (zie Tabel 4). Alhoewel een grotere monsterhoeveelheid virtueel zou resulteren in nog hogere rendementen, werd dit niet uitgetest omdat dit praktisch niet haalbaar is.

**Tabel 4: F rendement na destillatie i.f.v. monsterhoeveelheid**

Monstervolume (ml)	Terugvinding F in 200 ml destillaat (%)
200	68
250	77
300	84
350	90
400	94

Het verhogen van de temperatuur bij de destillatie werd uitgetest door de verhouding zuur t.o.v. water gradueel te verhogen tot een maximaal rendement voor fluoride werd bekomen. Dit maximale rendement werd bekomen bij een temperatuur van 180°C en een zuur:water verhouding van 2:1. In Tabel 5 zijn de bekomen rendementen weergegeven.

**Tabel 5: F rendement na destillatie i.f.v. temperatuur**

Kooktemperatuur (°C)	Terugvinding F (%)
155	80
160	85
165	88
170	91
175	93
180	94

Verhoging van het volume van het zuur:water mengsel zodat 150 ml destillaat werd bekomen boven 130°C resulteerde in een stijging van het rendement tot 96%. Hogere zuurvolumes resulteerden niet meer in een verhoging van het rendement. Verdere testen toonden aan dat voor het bekomen van een rendement van 100% een minimaal monstervolume van 300 ml vereist was.

Op basis van deze resultaten werd de methode in de Standard Methods beschreven waarbij in een eerste fase ultra puur water (400 ml) en zwavelzuur (200 ml) wordt gemengd en opgewarmd wordt tot 180°C om de opstelling te spoelen en om het juiste zuur: water mengsel te bekomen. Na afkoelen tot  $\pm 80^\circ\text{C}$  wordt 300 ml watermonster toegevoegd en overgedestilleerd tot een temperatuur van 180°C wordt bekomen.

Op basis van deze gegevens is het wenselijk om bijkomend experimenteel werk uit te voeren om na te gaan of de arbeidsintensieve digestiestap noodzakelijk is voor het analyseren van afvalwater voor de bepaling van de *totaal anorganisch gebonden fluoriden*.

### 3.3 Fosfor/ortho-fosfaat

Fosfor komt in de diverse watermonsters meestal voor in de vorm van fosfaten. Deze worden ingedeeld in ortho-fosfaten, gecondenseerde fosfaten (pyro-, meta-, en andere polyfosfaten) en de organisch gebonden fosfaten.<sup>14, 15</sup> Deze verbindingen bevatten  $\text{PO}_4^{3-}$ , P-O-P, C-O-P en C-P bindingen. De verschillende vormen van fosfaten hebben een diverse oorsprong. Ortho-fosfaat is de geoxideerde toestand van fosfor ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) en de aanwezige vorm is pH afhankelijk. Ortho-fosfaat is ook de meest voorkomende vorm die beschikbaar is voor biologische processen. Organische verbindingen welke esters van ortho-fosforzuur (C-O-P) en fosfonaten (C-P) bevatten, zijn afkomstig van de afbraak van organisch materiaal of worden afgescheiden als metaboliet. Gecondenseerde fosfaten (P-O-P) zoals tripolyfosfaten, welke worden geproduceerd voor gebruik in detergenten, zijn terug te vinden in huishoudelijk en industrieel afvalwater. Organisch gecondenseerde fosfaten worden meestal aangemaakt door planten en dieren (bv. ATP, ADP). Gecondenseerde fosfaten worden in natuurlijke waters zeer traag omgezet naar ortho-fosfaten.

Spectrofotometrische fosfor analyses omvatten twee algemene procedurestappen:

- (a) omzetting van de te bepalen fosforvorm in opgelost ortho-fosfaat
- (b) colorimetrische bepaling van het opgeloste ortho-fosfaat

De opdeling van fosfor in zijn verschillende vormen wordt analytisch (operationeel) bepaald, maar de analytische verschillen zijn zodanig gedefinieerd dat ze kunnen worden aangewend voor verdere interpretatie.

Filtratie door een 0.45 µm membraan filter onderscheidt de opgeloste en de gesuspendeerde vorm van fosfor.

Fosfaten welke rechtstreeks worden bepaald zonder voorafgaandelijke hydrolyse of destructie, worden gedefinieerd als *reactief fosfor*. Grotendeels is dit een maat voor het aanwezige ortho-fosfaat, niettegenstaande wordt een kleine fractie van de gecondenseerde fosfaten gehydrolyseerd tijdens deze procedure<sup>iii</sup>. Reactief fosfor komt zowel voor in de opgeloste als de gesuspendeerde fractie.

Zure hydrolyse bij kooktemperatuur zet opgelost en gesuspendeerd gecondenseerde fosfaten om tot opgeloste ortho-fosfaten. Tijdens deze hydrolyse wordt onvermijdelijk een kleine hoeveelheid van de organisch gebonden fosfaten mee vrijgezet. Bijgevolg wordt voor deze fractie de term *zuur-hydrolyseerbare fosfor* verkozen boven de term gecondenseerde fosfaten.

De fosfaat fractie die wordt omgezet tot ortho-fosfaten door oxidatieve destructie van het aanwezige organische materiaal, wordt beschouwd als *organische of organisch gebonden fosfor*. De nodige oxidatiesterkte voor deze omzetting is afhankelijk van de vorm en de hoeveelheid van de aanwezige organische fosfor. Zoals bij de reactieve en zuur-hydrolyseerbare fosfor, wordt de organische fosfor bepaald zowel in de opgeloste als de gesuspendeerde vorm.

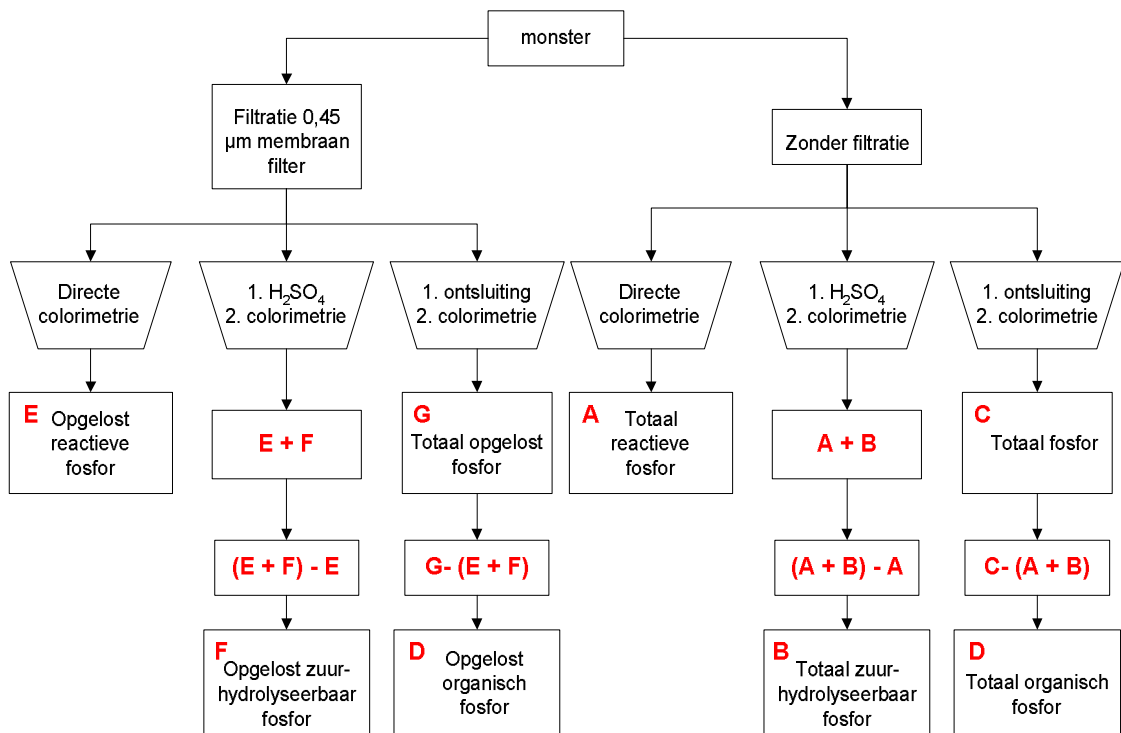
De *totale fosfor*, zowel voor de opgeloste als de gesuspendeerde fosfor fractie, kan analytisch opgedeeld worden in 3 chemische types: reactieve, zuur-hydrolyseerbare en organische fosfor.

Een schematische weergave van de verschillende analytische stappen voor de bepaling van de diverse fosfor fracties is weergegeven in Figuur 2. Samengevat kan gesteld worden dat 4 operationeel gedefinieerde fosforfracties gemeten kunnen worden in water (Figuur 3), de andere fracties worden hieruit berekend.

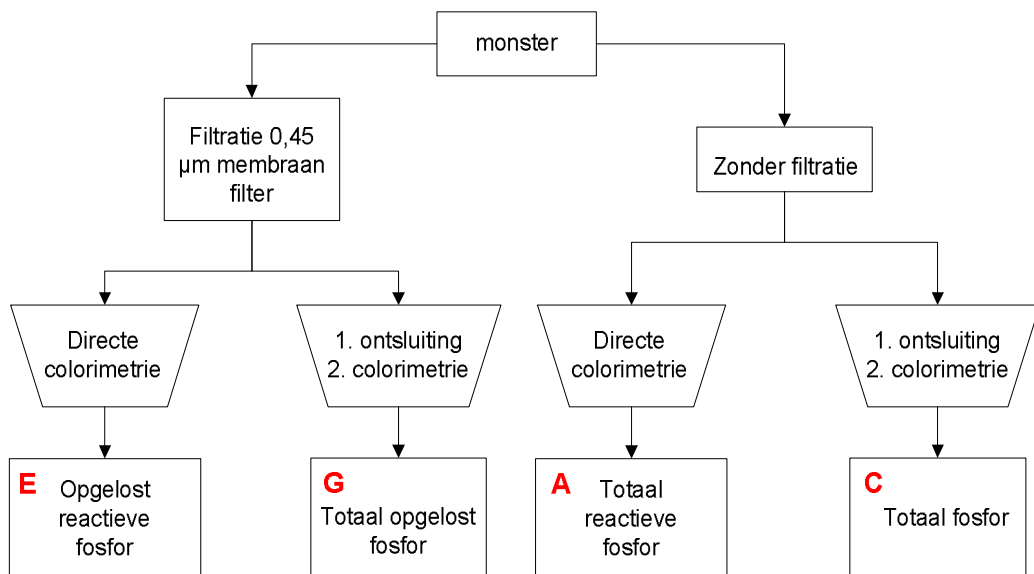
---

<sup>iii</sup> Bij de fotometrische bepalingen van P wordt in zuur milieu en met tin(II)chloride een fosforantimonylmolybdaatcomplex (blauw) gevormd. Er dient opgemerkt te worden dat bij lange contacttijden het zure molybdaat reagens sommige fosforverbindingen zal hydrolyseren tot ortho-fosfaat. Echter bij gebruik van doorstroomsystemen is deze contacttijd, alsook de hydrolyse, sterk gereduceerd.





**Figuur 2: Analytische stappen voor de bepaling van de verschillende fosforfracties**



**Figuur 3: Operationeel gedefinieerde fosfor fracties gemeten in water**

Voor het bekomen van juiste analyseresultaten speelt naast de geschikte destructieprocedure voor het vrijzetten van de gewenste fosforfractie ook de conservering van het monster een belangrijke rol<sup>15,16</sup>. Watermonsters ondergaan veranderingen in functie van de tijd door adsorptie, neerslagvorming, complexatie en biologische interacties, en indien de monsters niet correct worden geconserveerd, zullen deze niet meer representatief zijn voor het originele monster. Bij de bepaling van de opgeloste fractie aan fosfor is het noodzakelijk om onmiddellijk na staalname een filtratie uit te voeren over een 0.45 of 0.2 µm membraanfilter

om veranderingen in fosforfractie tegen te gaan. Bij voorkeur wordt een filter van 0.2 µm gebruikt omdat een groot deel van de bacteriën en het plankton hiermee wordt verwijderd. Filtratie verwijdert echter geen colloïdale deeltjes waarmee fosfor kan interageren tijdens de bewaring. Verschillende conserveringsprocedures zijn beschreven in de publicatie van Maher *et al.*<sup>15</sup> en Worsfold *et al.*<sup>16</sup>, merendeels gebaseerd op het reduceren van de biologische activiteit in het watermonster. Het is echter niet mogelijk om een éénduidige conserveringsprocedure naar voren te schuiven omdat deze steeds gerelateerd is aan de uiteindelijke operationeel gedefinieerde fosfor fractie gemeten in water.

In ISO 5667-3<sup>34</sup> wordt voor de conservering van opgelost orthofosfaat en totaal orthofosfaat verwezen naar respectievelijk opgelost fosfor en totaal fosfor. Bij de bepaling van opgelost fosfor dient het monster te velde gefiltreerd te worden en is het monster 1 maand houdbaar bij 1-5°C of 1 maand bij -20°C. Voor de bepaling van totaal P wordt het monster aangezuurd met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tot pH 1-2, 1 maand houdbaar, ofwel als dusdanig bewaren bij -20°C, 1 maand.

In ISO 6878<sup>40</sup> wordt bij de bepaling van orthofosfaat beschreven dat het laboratoriummonster dient gefiltreerd te worden binnen 4 uur na staalname. De filtratie dient uitgevoerd te worden op een voorgewassen membraanfilter van 0.45 µm en de filtratietijd mag maximaal 10 minuten duren. Indien de pH van het filtraat niet gelegen is tussen pH 3 en 10, dient dit bijgestuurd te worden. Na filtratie wordt het monster onmiddellijk geanalyseerd. Voor de bepaling van totaal P wordt het niet gefiltreerde monster aangezuurd met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tot pH 1-2 en bewaard in het donker tot de analyse wordt uitgevoerd. Bij bepaling van opgelost P wordt het monster gefiltreerd zoals daarnet beschreven.

In ISO 10304-1<sup>46</sup>, de bepalingmethode voor opgeloste anionen met ionenchromatografie, wordt voor de conservering verwezen naar ISO 5667-3. Indien nodig, wordt het monster voorafgaandelijk aan de injectie, gefiltreerd over een membraanfilter van 0.45µm om deeltjes te verwijderen.

In ISO 15681<sup>61, 62</sup>, de doorstroomanalysebepalingmethode, wordt voor de bepaling van totaal P dezelfde conserveringsmethode beschreven als in ISO 5667-3. Bij aanwezigheid van deeltjes groter dan 100 µm dienen de monsters gehomogeniseerd te worden. Voor de bepaling van orthofosfaat worden de monsters indien een filtratie nodig is (indien deeltjes > 100 µm), gefiltreerd over een filter van 0.45 µm onmiddellijk na staalname en bewaard bij 4°C ± 2°C. De filtratie reduceert de biologische activiteit en vermijdt interferentie van sulfide en het verstopping van de analysebuisjes. Maximale bewaartijd: 24 uur.

In NEN 6604<sup>69</sup>, de discrete analyser, wordt verwezen naar ISO 5667-3.

Maher *et al.*<sup>15</sup> heeft een overzicht gegeven van de in de literatuur beschreven destructiemethoden voor de bepaling van totaal (opgeloste) fosfor. Het gebruik van hoge temperaturen, een hoog zuurgehalte en de vorming van een oxiderend medium zijn noodzakelijk voor een totale vrijzetting en omzetting van de diverse fosforverbindingen. De meeste methoden beschreven in de literatuur zijn conventionele verwarming, UV foto-oxidatie en autoclaaf of microgolf destructie, waarbij gebruik gemaakt wordt van diverse oxiderende reagentia zoals perchloorzuur, zwavelzuur:salpeterzuur of peroxodisulfaat.

Een aantal trends zijn duidelijk afleidbaar uit de literatuur. Procedures waar anorganische zuren alleen of in combinatie met peroxide of peroxodisulfaat worden gebruikt, blijken effectief te zijn in het omzetten van alle types van fosforverbindingen naar ortho-fosfaat. De meeste componenten die C-O-P verbindingen bevatten, worden afgebroken met oxidantia zoals peroxodisulfaat. Sommige C-O-P verbinding zoals 4-nitro-fenylfosfaat, zijn echter moeilijk te oxideren. Componenten welke P-O-P verbindingen bevatten, kunnen enkel gehydrolyseerd worden in aanwezigheid van zuren, waarbij dient opgewarmd te worden tot

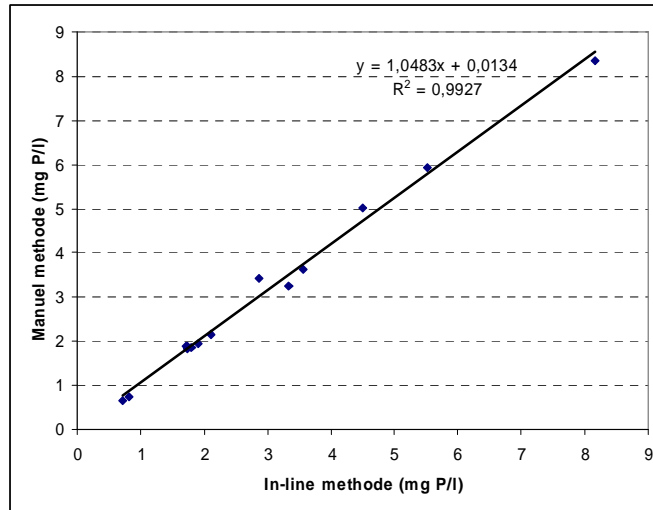
90-120°C. Oxidantia zoals peroxodisulfaat, zijn niet in staat om de P-O-P verbindingen te hydrolyseren, maar zij zijn wel nodig voor de volledige afbraak van de organische polyfosfaten. Componenten welke C-P verbinding bevatten zoals aminoethylfosfonaat, zijn niet oxideerbaar, terwijl C-P verbindingen zoals fosfoformaat wel gemakkelijk oxideren.

In de literatuur wordt aangegeven dat organische verbindingen volledig oxideren met peroxodisulfaat bij 90-100°C. Zowel een alkalische als een zure peroxodisulfaat destructie kan uitgevoerd worden, echter om tegelijkertijd een volledige hydrolyse van de polyfosfaten te bekomen, is het noodzakelijk om zowel de zuurtegraad als de destructietijd en –temperatuur op elkaar af te stemmen. Deze 3 parameters zijn de belangrijkste factoren die de hydrolyse beïnvloeden. Warmte eerder dan UV-fotolyse zullen resulteren in een efficiënte hydrolyse van de polyfosfaten.

Daarnaast kan de monstermatrix storen bij de afbraak van organische fosforverbindingen met peroxodisulfaat. Hoge koolstof concentraties (> 200 µg/C/l) kunnen resulteren in verlaagde rendementen. Hogere concentraties aan peroxodisulfaat of het gebruik van oxiderende zuren (bv. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HNO<sub>3</sub>) zijn dan vereist. Indien troebele monsters dienen geanalyseerd te worden, moet de destructieprocedure in staat zijn om alle aanwezige koolstof te oxideren alsook om alle fosfor vrij te zetten van de deeltjes. Het gebruik van peroxodisulfaat in combinatie met UV fotolyse (in-line systemen) zal ook het oxiderend vermogen verhogen. Echter troebele oplossingen kunnen hier ook storen.

Een overzicht van destructietechnieken voor de bepaling van fosfor in water (en bodem) is beschreven door Worsfold *et al.*<sup>16</sup> In deze publicatie wordt aangegeven dat UV foto-oxidatie kan worden gebruikt voor de destructie van organische fosforverbindingen, maar dat de gecondenseerde fosfaten niet zullen afgebroken worden indien enkel foto-oxidatie wordt toegepast. Voor deze fosforverbinding is het nodig om het monster te verwarmen in aanwezigheid van zuur. Om alle aanwezige polyfosfaten in het monster af te breken, is het bijgevolg nodig om het monster ofwel te koken met HCl of te behandelen met peroxydisulfaat na UV bestraling. Verschillende publicaties waarbij diverse varianten van de peroxydisulfaat methode werden geëvalueerd, zijn vermeld.

In Standard Methods<sup>14</sup> 4500-P werden vergelijkende analyses uitgevoerd met een doorstroominjectiesysteem voor de bepaling van totaal fosfor waarbij enerzijds een manuele destructie met persulfaat werd uitgevoerd en anderzijds een in-line UV/persulfaat destructie. De gevormde fosfaationen reageerden bij beide methoden met ammonium molybdaat en antimoonkaliumtartraat onder zure condities. Dit complex werd verder gereduceerd met ascorbinezuur en de absorbantie werd hiervan gemeten. Influenten en effluenten van een afvalwaterzuiveringsinstallatie, en polyfosfaat standaarden, werden met beide methoden gemeten. De vergelijkende resultaten zijn weergegeven in Figuur 4.



**Figuur 4: Correlatie tussen de manuele en in-line totaal fosfor methode**

Estela *et al.*<sup>17</sup> geeft een overzicht van de verschillende doorstroomanalysetechnieken voor de bepaling van fosfor in diverse monstertypes. De auteurs geven aan dat de analyse van watermonsters complex kunnen zijn omdat fosfor aanwezig kan zijn in diverse organische en anorganische species, en dit zowel in dit zowel in opgeloste als in gesuspendeerde vorm. Niettegenstaande is de belangrijkste vorm steeds ortho-fosfaat. In deze publicatie wordt ook een beschrijving gegeven van de verschillende vormen i.e. reactieve fosfor, zuur hydrolyseerbare fosfor en organisch gebonden fosfor, zoals hierboven reeds beschreven. Hierbij werd nogmaals vermeld dat UV foto-oxidatie alleen niet voldoende is om gecondenseerde fosfaten om te zetten in ortho-fosfaten. Voor de uiteindelijke bepaling van de fosfor fractie worden zowel moleculaire spectroscopische technieken aangewend voor de bepaling van de molybdaat reactieve fosfor, als atomaire spectroscopische technieken voor de bepaling van de totale fosfor. De meest gangbare technieken zijn de doorstroomanalysetechnieken, ook dankzij de implementatie van on-line destructie-eenheden. Referenties naar toepassingen met diverse types van doorstroomanalyysesystemen zijn opgenomen in deze publicatie. Voor de bepaling van totale fosfor wordt door de auteurs aangegeven dat echter momenteel meer overgegaan wordt naar de ICP-AES techniek.

De bepaling van het gehalte aan **totaal fosfor** kan ook uitgevoerd worden met ICP-AES volgens ISO 11885:2007<sup>18</sup>. Naar analogie met de bepaling van metalen in water zal afhankelijk van het type monster een ontsluiting vereist zijn voor het kwantitatief vrijzetten van de fosfor in de oplossing<sup>19</sup>.

Bij *drinkwatermonsters* wordt in de wetgeving enkel de parameter fosfor vermeld zonder verdere specificatie. Indien geen vermelding van ‘totaal’ of ‘opgelost’ wordt gedaan, wordt impliciet verondersteld dat het om ‘totaal’ concentratie gaat. Voor het kwantitatief vrijzetten van de totaal gehalten in de oplossing is in principe een zuurdestructie vereist. Gezien het feit dat drinkwatermonsters geen zwevende substanties bevatten kan gesteld worden dat alle metalen in oplossing zijn. Bij drinkwater kan bijgevolg bij consensus de totaalconcentratie aan elementen rechtstreeks op het aangezuurde monster bepaald worden en dient geen destructie te worden uitgevoerd.

Bij *grondwaters* zijn in Vlarem geen specificaties opgenomen, in Vlarebo wordt een destructie voorgeschreven indien zwevende stoffen visueel waarneembaar zijn. In het kader

van Vlarebo wordt echter voor het uitvoeren van de bemonstering van grondwaters en de bijhorende analyses via uitvoeringsbesluiten verwezen naar het Compendium voor Monsterneming en Analyse (CMA). In CMA is beschreven dat grondwaters te velde gefiltreerd worden over een membraanfilter van 0.45 µm, vervolgens worden aangezuurd met HNO<sub>3</sub> en het gehalte aan opgeloste elementen wordt bepaald. Een bijkomende destructie wordt enkel uitgevoerd indien na aanzuring nog zwevende stoffen visueel waarneembaar zijn. Deze methodiek dient dus te worden toegepast en kan worden doorgetrokken voor de analyse van alle grondwaters (onafhankelijk van wettelijk kader).

Bij de analyse van *oppervlakte- en afvalwaters* dient het totaalgehalte aan de elementen bepaald te worden en moet een destructie worden uitgevoerd. In WAC/III/B/001 en WAC/III/B/002 staan de salpeterzuurdestructie respectievelijk de aqua regia destructiemethode beschreven conform ISO 15587-2:2002<sup>20</sup>, respectievelijk ISO 15587-1:2002<sup>21</sup>. Beide methoden zijn generisch en kunnen gebruikt worden met verschillende technieken, op voorwaarde dat:

- de samenstelling van de ontsluiting (verhouding monster/zuren) ongewijzigd blijft,
- de ontsluitingstemperatuur gekend is,
- de ontsluitingstijd in overeenstemming is met de temperatuur.

Volgende technieken kunnen ingezet worden:

- ontsluiting in een open systeem (met refluxkoeler) met elektrische verwarming
- ontsluiting in een open microgolfovensysteem (met refluxkoeler)
- ontsluiting in een gesloten microgolfovensysteem
- ontsluiting in een gesloten systeem met autoclaaf

In de meeste erkende laboratoria wordt de destructie van watermonsters uitgevoerd met een gesloten microgolfovensysteem.

#### *Salpeterzuur ontsluitingsmethode*

WAC/III/B/001 beschrijft een methode voor de extractie van spoorelementen uit een waterstaal gebruik makend van salpeterzuur als ontsluitingsmedium. De methode is toepasbaar op alle types water met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l.

De salpeterzuurontsluitingsmethode is geen totaalontsluiting en zal dus niet alle elementen volledig vrijzetten. De salpeterzuur ontsluiting 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, V\*, Zn. De asterix geeft aan dat er lagere waarden gevonden kunnen worden in vergelijking met de aqua regia ontsluiting. De methode is niet geschikt voor de ontsluiting van Sb en Sn en voor verbindingen zoals SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### *Aqua regia ontsluitingsmethode*

WAC/III/B/002 beschrijft een methode voor de extractie van spoorelementen uit een waterstaal gebruik makend van *aqua regia* als ontsluitingsmedium. De methode is toepasbaar op alle types van water met een maximale hoeveelheid vaste stoffen in suspensie van 20 g/l en een concentratie totale organische koolstof (TOC), uitgedrukt als koolstof, kleiner dan 5 g/l.

De aqua regia ontsluitingsmethode is geen totaalontsluiting en zal dus niet alle elementen volledig vrijzetten. De aqua regia ontsluiting is toepasbaar voor de vrijzetting van: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr,

Tl, V, Zn. De methode is niet geschikt voor de ontsluiting van verbindingen zoals SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Voor de bepaling van ortho-fosfaten en totale fosfor met spectrometrie zijn volgende normmethoden beschreven:

- Voor de bepaling van totaal fosfor is een destructiemethode noodzakelijk. In de normmethode ISO 6878:2004<sup>40</sup> is de oxidatieve methode met peroxodisulfaat beschreven, alsook de destructiemethode met salpeterzuur en zwavelzuur. De gedestrueerde oplossingen worden nadien spectrofotometrisch bepaald.
- De normmethode ISO 15681-1<sup>61</sup> welke de doorstroominjectiesysteem doorstroomanalyse omvat, beschrijft de rechtstreekse bepaling van ortho-fosfaat alsook de bepaling van totaal fosfor na manuele ontsluiting met peroxodisulfaat oplossing volgens ISO 6878.
- De normmethode ISO 15681-2<sup>62</sup> welke de continue doorstroomanalyse omvat, beschrijft de rechtstreekse bepaling van ortho-fosfaat alsook de bepaling van totaal fosfor na ontsluiting. De ontsluiting van de organisch gebonden fosforcomponenten en de hydrolyse van anorganisch polyfosfaat verbindingen, wordt ofwel manueel uitgevoerd volgens ISO 6878 ofwel met een geïntegreerd UV digestieblok met hydrolyse eenheid.

### 3.4 Silicaten

Silicium komt in de natuur voor onder de vorm van silica (SiO<sub>2</sub>) en is één van de hoofdelementen van zand. Silicium is aanwezig samen met andere elementen in silicaten zoals in kleimineralen en gesteenten. Silicium wordt daardoor meestal gerapporteerd als silica (SiO<sub>2</sub>) wanneer sedimenten, bodems en waters worden geanalyseerd.

De bepaling van silicium in watermonsters kan uitgevoerd worden met ICP-AES conform ISO/DIS 11885<sup>18</sup> waarbij het *totaal gehalte aan silicium* wordt bekomen.

Daarnaast is het mogelijk om spectrofotometrisch silica te bepalen waarbij dan de *molybdaat-reactieve silica* bepaald wordt. Bij deze laatste methode wordt de aanwezige silica omgezet naar de molybdaat-reactieve vorm. De molybdaat-reactieve vormen van silica bevatten de opgeloste eenvoudige silicaten, kiezelzuur en silicaten met een lage polymerisatiegraad.

In de Europese en Internationale normen zijn de spectrofotometrische methoden met het doorstroomanalysesysteem en met de discrete analyser beschreven. Bij beide methoden reageert het monster met een molybdaat oplossing. Door reductie wordt het geel gevormde molybdaatcomplex omgezet naar een blauw molybdaatcomplex en spectrofotometrisch geanalyseerd. De reductie van het molybdeen complex verhoogt de gevoeligheid van de methode. Gezien het feit dat zowel ortho-fosfaten als silicaten volgens deze analytische methode worden bepaald, wordt de selectiviteit t.o.v. één van beide ionen bekomen door de vorming van de heteropolyzuren te laten verlopen onder wel gedefinieerde omstandigheden. Bij bepaling van de silicaten in waters zal oxaalzuur worden toegevoegd om het gevormde fosfor-molybdaat complex af te breken.

Watermonsters voor de bepaling van silicaten worden gecollecteerd in plastic recipiënten. Glas recipiënten zijn minder geschikt, vooral bij monsters boven pH 8 of zeewater, vermits een significante hoeveelheid silica kan vrijgezet worden uit het glas.<sup>22</sup> Monsters mogen niet

aangezuurd worden voor de conservering omdat silica een neerslag kan vormen in zure oplossingen.

### 3.5 Stikstof

Totale stikstof is een groepsparameter en bestaat uit de som van verschillende stikstofverbindingen, zowel organisch als anorganisch.<sup>14</sup> De belangrijkste vormen van stikstof in waters en afvalwaters zijn nitraat, nitriet, ammoniak en organische stikstof. Organische stikstof wordt functioneel gedefinieerd als de organisch gebonden stikstofverbindingen in de driewaardige negatieve oxidatiegraad. Het bevat echter niet alle organische stikstofverbindingen. Analytisch gezien kan organische stikstof en ammoniak tegelijkertijd bepaald worden als Kjeldahl-stikstof. Deze term geeft de techniek weer die wordt aangewend voor deze bepaling. Organische stikstofverbindingen omvatten natuurlijke stoffen zoals proteïnen en peptide, nucleïnezuren en urea, en verschillende synthetische organische stoffen. Totaal oxideerbare stikstof omvat de som van nitraat en nitriet stikstof.

De bepaling van de totale stikstof vereist een omzetting van de verschillende stikstofverbindingen in één welbepaalde vorm. Hierdoor kunnen verschillende analytische methoden resulteren in verschillende terugvindingsgraden afhankelijk van hun mogelijkheid om de diverse stikstof species om te zetten naar de gewenste vorm. Sommige waters bevatten stikstofverbindingen die niet gemakkelijk worden omgezet.

De methoden die momenteel worden toegepast om totaal stikstof in water te bepalen bestaan uit 2 stappen: ten eerste de omzetting van de diverse stikstof species naar één welbepaalde vorm, meestal nitraat, en ten tweede de bepaling van het gevormde product. Volgende methoden worden momenteel gebruikt:

- Nat chemische oxidatie waarbij alle stikstofverbindingen worden omgezet naar nitraat en vervolgens kwantitatief worden bepaald met spectrometrische technieken of andere relevante technieken zoals ionenchromatografie. De nat chemische methoden zijn ofwel een alkalische persulfaat destructie bij 120°C gedurende 30 minuten (ISO 11905-1<sup>54</sup>) ofwel een UV digestie met een gebufferde peroxodisulfaatoplossing bij 70°C (ISO/CD 29441<sup>23</sup>).
- Directe injectie van een watermonster op een oxidatieve kolom waarbij de stikstofverbindingen worden omgezet naar stikstofoxide (NO), gevolgd door een chemiluminescentie meting (CLD). Hoge temperatuursverbranding bij 680-850°C wordt uitgevoerd met een katalysator, terwijl een verbranding bij 1100°C geen katalysator vereist. Na verbranding wordt het gevormde gas geïntroduceerd in de chemiluminescentie detector waar stikstofoxide reageert met ozon ter vorming van stikstofdioxide in een aangeslagen toestand. Tijdens het terugvallen naar de grondtoestand komt energie vrij. Deze wordt uitgezonden in de vorm van licht. Deze methode is beschreven in ISO/TR 11905-2<sup>55</sup> of NBN EN 12260.<sup>68</sup>

Naast deze 2 methoden is het mogelijk om totale stikstof te bepalen als de som van Kjeldahl-N, nitraat en nitriet.

Zoals reeds werd aangegeven kan de omzetting van de verschillende stikstofverbindingen afhankelijk van de methode resulteren in verschillende terugvindingsgraden. In ISO 11905-1 (oxidatieve destructiemethode met peroxodisulfaat) zijn verschillende stikstofbevattende

componenten geanalyseerd en de terugvindingsgraden werden bepaald. In Tabel 6 is een overzicht gegeven van deze resultaten.

**Tabel 6: N Terugvindingsgraden met de peroxodisulfaat destructiemethode**

Component	N-gehalte (mg/l)	Deconstructietijd (min)	Rendement (%)
Ammoniumchloride	4	30	99-101
Methyloranje	4	30	35-38
Natriumazide	4	30	7-17
4-nitrofenol	0.6	30	102-107
4-nitroaniline	3	30	99-101
	0.6	30	88-93
	0.6	60	85-88
	3	30	79-82
	3	60	79-82
Adenosine trifosfaat	0.5	30	72-87
	3	30	75-94
Dimethylformamide	0.5	30	92-99
	3	30	98-103
Pyridine	0.5	30	94-98
	3	30	96-97
Nicotinezuur	2-4	30	89-103
EDTA dinatriumzout	2-4	30	87-98
Kaliumferrocyanide	2-4	30	84-99
Urea	2-4	30	91-103
Chlooramine	2-4	30	77-88
1-aminoanthraquinone-2-sulfonzuur	2-4	30	98-99
Thiourea	0.5-3	30	78-107

Analoog werden terugvindingsgraden bepaald van verschillende componenten bij toepassing van de hoge temperatuursverbrandingsmethode met chemiluminescentie detectie volgens ISO/TR 11905-2 en NBN EN 12260. Een overzicht van de resultaten is gegeven in Tabel 7.

**Tabel 7: N Terugvindingsgraden na hoge temperatuursverbranding en chemiluminescentie detectie**

Component	N-gehalte (mg/l)	Rendement (%)
Ammoniumsulfaat	1 -100	95-100
Kaliumnitraat	10 – 50	97-105
Natriumnitraat		101
Caffeïne		98
Glycine	10	95-99
Urea	10	92-99
Nicotinezuur		98-102
Glutaminezuur		97
Thiocyanaat		98
Acetanilide		99



Component	N-gehalte (mg/l)	Rendement (%)
1,6-Hexaandiamine	10-50	96-101
Nitrofenol	10-50	93-102
Nitroaniline	10-50	91-100
Arginine	10-50	94-106
Natriumazide		54
Benzonitrile	20	94-102
Kaliumhexacyanoferraat(III)	10	99
Kaliumhexacyanoferraat(II)	10	92-96
Calciumnitraat	10	99-102

In het VITO laboratorium werd in 1998 een validatie uitgevoerd voor de bepaling van de totale stikstof met een doorstroomanalysestelsel volgens ISO/CD 29441<sup>23</sup>. Hierbij doorloopt het monster een destructie bij 70°C onder invloed van een UV lamp in aanwezigheid van K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Men kan verwachten dat niet alle organische componenten volledig gedeutereerd worden en bijgevolg zullen sommige organische stikstofverbindingen niet altijd kwantitatief terug te vinden zijn. Zo is het bekend dat organische verbindingen die enkelvoudige of meervoudige N-N bindingen bevatten lage terugvinding geven. Om dit na te gaan werden terugvindingsexperimenten met organische stikstofverbindingen uitgevoerd door meervoudige analyse van diverse standaardoplossingen. In Tabel 8 worden de gemiddelde terugvindinggraden samen met het betrouwbaarheidsinterval (CI, 95%) en het verschil tussen de maximale en minimale waarde (range) weergegeven. Ter vergelijking worden ook literatuurwaarden gegeven.

**Tabel 8: Terugvindinggraden voor N met doorstroomanalysestelsel**

N verbinding	N binding	Gemidd	SFA		Literatuur
			CI	Range (%)	Range (%)
Glutaminezuur	H <sub>2</sub> N-C-R	91.7	5.4	87 - 101	100
Ureum	H <sub>2</sub> N-CO-R	97.6	3.7	93 - 104	56 - 103
EDTA	N-(R1,R2,R3)	83.4	9.1	75 - 97	87 - 98
Ammoniumchloride	H <sub>4</sub> N-Cl	94.8	5.2	90 - 105	98 - 101
Hydraziniumsulfaat	H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.7	5.7	4 - 14	5
Cafeïne	Heterocyclic, R2-N=R1	92.1	3.5	88 - 94	90
Nicotine zuur	heterocyclic, R2-N=R1	97.1	5.5	92 - 100	89 - 103
Glycine	H <sub>2</sub> N-C-R	98.0	7.7	92 - 103	97 - 101
Creatinine	heterocyclic, R2-N=R1, H <sub>2</sub> N-R	84.2	8.1	78 - 90	89
Hexamethyleen-tetramine	N-(R1,R2,R3)	89.6	5.6	86 - 95	87 - 90

Hydraziniumsulfaat bevat een enkelvoudige N-N binding en zoals verwacht is de terugvinding hiervoor laag.

Voor de validatie van de doorstroomanalysemethode werden vergelijkende analyses uitgevoerd met een gestandaardiseerde methode. De totale stikstof werd hierbij bepaald als de som van Kjeldahl stikstof, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en NO<sub>2</sub><sup>-</sup> stikstof. Voor de bepaling van Kjeldahl stikstof

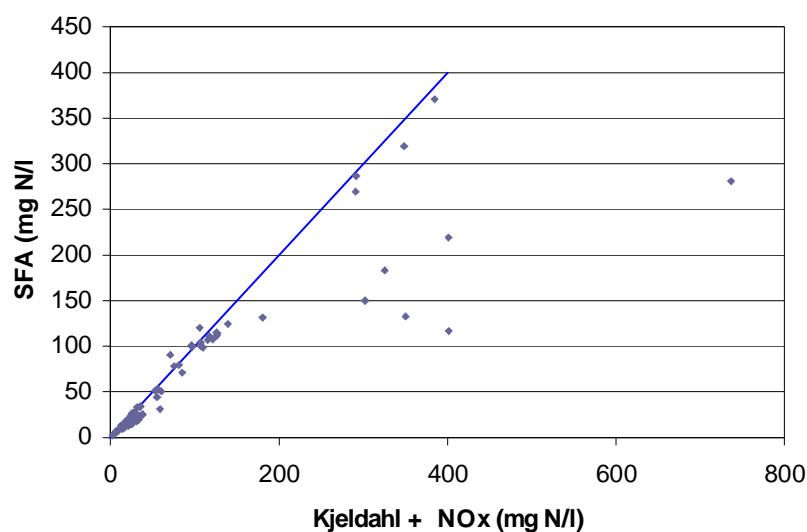
werd het monster gedestruerd met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in aanwezigheid van een katalysator. De organische stikstofverbindingen werden omgezet naar ammoniak. Dit werd dan vrijgemaakt door toevoegen van base en werd overgedestilleerd. De bepaling gebeurde fotometrisch met behulp van Nessler reagens. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en NO<sub>2</sub><sup>-</sup> werden bepaald met ionenchromatografie. Diverse afvalwaterstalen werden geanalyseerd met beide technieken en de resultaten werden vergeleken (een beperkte selectie is weergegeven in Tabel 9).

**Tabel 9: Vergelijkende analyses van CFA met Kjeldahl+NO<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>**

Staal	Kjeldahl + NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> (mg N/l)	CFA (mg N/l)	Staal	Kjeldahl + NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> (mg N/l)	CFA (mg N/l)
1	17.3	16.3	17	7.93	6.49
2	16.2	15.8	18	58.8	32.8
3	24.8	20.8	19	28.4	25.7
4	15.1	13.2	20	26.4	22.3
5	19.5	17.6	21	19.3	17.6
6	75.6	78.2	22	30.9	17.2
7	96.2	101	23	27.0	25.4
8	18.2	18.1	24	26.5	25.2
9	21.0	19.8	25	52.8	51.0
10	81.3	79.8	26	54.8	53.0
11	33.5	20.2	27	27.6	27.7
12	23.2	20.8	28	27.6	26.7
13	106	120	29	24.2	21.5
14	325	205	30	70.8	93.8
15	20.4	18.9	31	96.8	99.4
16	8.10	6.60	32	24.8	21.9

CFA: continuous flow analyser

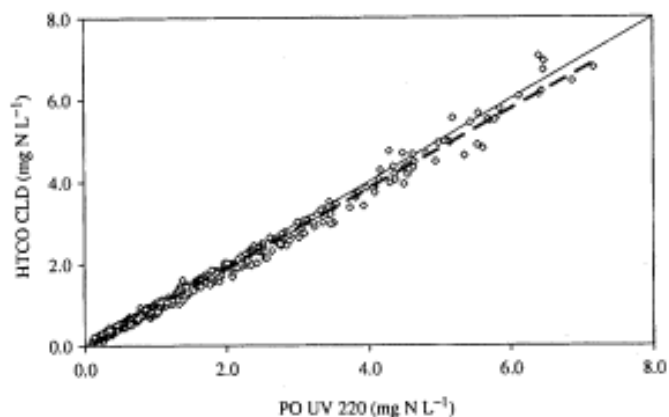
Om de mate van overeenstemming na te gaan werden de resultaten van beide technieken vergeleken met lineaire regressie en werden de waarden (alle resultaten, geen selectie) grafisch uitgezet (Figuur 5) .



**Figuur 5: Grafische vergelijking van de resultaten bekomen met de standaard methode en doorstroomanalyse**

Na vergelijking van deze methode met de standaardmethode bleek dat de doorstroomanalysemethode niet geschikt is voor de analyse van monsters met een zware organische belasting of monsters met een hoog gehalte aan zwevende deeltjes. De zwevende deeltjes worden bij doorstroomanalysemetingen niet altijd representatief bemonsterd aangezien ze tijd hebben om te bezinken. Dit kan aanleiding geven tot een negatieve afwijking. Stalen met een hoge organische belasting worden niet altijd volledig gedestruueerd zelfs niet na verdunning van het monster. Dit impliceert dat deze techniek niet geschikt is voor de bepaling van totale stikstof in de meeste afvalwaters maar wel voor weinig verontreinigd waters. Wel kan na filtratie de totale opgeloste stikstof voor eender welk watermonster bepaald worden (bv. grondwater).

Rogora *et al.*<sup>24</sup> evalueerde de hoge temperatuur katalytische oxidatiemethode voor de bepaling van totale stikstof in water. Een verbranding bij 850°C met een (CoCr+CeO<sub>2</sub>) katalysator werd toegepast. Vergelijkende analyses met de persulfaat oxidatie destructiemethode gevolgd door een spectrometrische UV analyse van nitraat bij 220 nm werden uitgevoerd. Een totaal van 793 oppervlaktewaters werd geanalyseerd met beide methoden. In Figuur 6 zijn de vergelijkende data weergegeven. De regressielijn heeft een helling van 0.9597. Statistisch gezien zijn de 2 methoden significant verschillend. Niettegenstaande was het gemiddelde verschil tussen de gepaarde data laag, zowel absoluut als relatief (0.06 mg N/l en 3%, respectievelijk, in het gebied tussen 0.1 en 7 mg N/l). In het concentratiegebied beneden 1 mg N/l was dit zelfs nog lager. Uit deze resultaten werd afgeleid dat de hoge temperatuur katalytische oxidatiemethode met chemiluminescentie detectie een betrouwbare methode is voor de bepaling van totale stikstof in water. Vergeleken met de persulfaat oxidatie methode is deze techniek sneller en vereist ze minder monsterhandelingen.



**Figuur 6: Vergelijkende data van de hoge temperatuurs katalytische oxidatie met chemiluminescentie detectie en de persulfaat oxidatie met UV bepaling van nitraat bij 220 nm**

Voor de bepaling van het gehalte aan ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof zijn diverse methoden ter beschikking. De meest courante methode is deze beschreven in ISO 5663<sup>35</sup> (Kjeldahl-methode) en omvat een destructie in een warm zwavelzuur-milieu in aanwezigheid van een Se katalysator. Alternatieve methoden zijn beschreven in NEN 6645:2004<sup>72</sup> en NEN 6646:1990.<sup>25</sup> De procedure in NEN 6645 omvat een destructie van de organische stof met een mengsel van geconcentreerd zwavelzuur en kaliumsulfaat bij 390°C. Na destructie wordt het ammoniumgehalte in het destruktaaat bepaald met een doorstroomanalysestelsel. In de procedure opgenomen in NEN 6646 wordt de destructie uitgevoerd met een mengsel van geconcentreerd zwavelzuur en kaliumsulfaat met selenium als katalysator bij 360°C. Deze destructie is vergelijkbaar met deze beschreven in ISO 5663 (enkel verschil in beschrijving destructietemperatuur). In Tabel 10 is een overzicht gegeven van de belangrijkste verschillen tussen de 3 methoden.

**Tabel 10: Belangrijkste karakteristieken van de diverse Kjeldahl methoden**

	ISO 5663	NEN 6646	NEN 6645
Destructieoplossing	Zwavelzuur	Zwavelzuur	Zwavelzuur
Katalysator	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> met Se	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> met Se	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Temperatuur	Kookpunt	360°C	390°C
Analysemethode	Titrimetrie	Doorstroomanalyse	Doorstroomanalyse

Ten einde een onderlinge vergelijking mogelijk te maken van onder meer NEN 6646 met ISO 5663 werd in Nederland een ringonderzoek gehouden.<sup>26</sup> Ondanks de twijfel over de representativiteit van de deelnemende groep laboratoria werd geconcludeerd dat er uit dit onderzoek geen redenen naar voren zijn gekomen om toepassing van NEN 6646 niet als alternatief voor de referentiemethode (ISO 5663) toe te staan. Dit kon nog niet gezegd worden van NEN 6645, met name de resultaten van de opbrengstbepalingen waren teleurstellend. Bij toepassing van NEN 6645 behoort voor afvalwater de vergelijkbaarheid van de uitkomsten van de bepaling van ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof met die verkregen volgens ISO 5663 of volgens NEN 6646 dan ook per geval te worden nagegaan.

Bijkomende validatietesten werden binnen het VITO laboratorium uitgevoerd op een aantal controlestandaarden, oppervlaktewaters en afvalwaters. De opzet en de resultaten zijn terug

te vinden in paragraaf 8.10 op pagina 121. Meer duiding bij de Kjeldahl-N bepaling conform ISO 5663 is terug te vinden in paragraaf 8.9 op pagina 118.

### 3.6 Sulfaat

De bepaling van sulfaat kan uitgevoerd worden met ionenchromatografie zoals beschreven in ISO 10304-1.

Daarnaast is het mogelijk om de doorstroomanalysetechniek (CFA) toe te passen (ISO 22743). Bij deze methode reageert sulfaat in zuur midden met bariumchloride tot bariumsulfaat. De overmaat bariumchloride reageert vervolgens met methylthymolblauw in een alkalisch midden ter vorming van het chelaat barium methylthymolblauw. De absorptie van het vrije niet chelaat methylthymolblauw wordt gemeten bij 460 nm in een doorstroomdetector. Bij de bepaling van sulfaat met de doorstroomanalyse storen calcium, magnesium, ijzer en aluminium ionen. Behandeling van de watermonsters met een kationenuitwisselingskolom (on-line) reduceert deze interferentie.

Bij toepassing van de discrete analyser wordt het sulfaatgehalte turbidimetrisch bepaald (NEN 6604). Sulfaat wordt in sterk zuur milieu neergeslagen met bariumchloride. De ontstane troebelheid van de oplossing wordt gemeten bij 540 nm en is een maat voor het sulfaatgehalte. Verschillende golflengten kunnen gebruikt worden voor de turbidimetrische meting. Hoge concentraties carbonaat, bicarbonaat en chloride kunnen de bepaling storen. Verder kunnen er afwijkingen ontstaan in fel gekleurde/troebele monsters. Silica in een hoeveelheid van meer dan 500 mg/l zal interfereren, en bij waters die een hoog gehalte aan organisch materiaal bevatten, zal een onvolledige neerslagvorming van  $\text{BaSO}_4$  kunnen optreden.<sup>14</sup>

### 3.7 Sulfiden

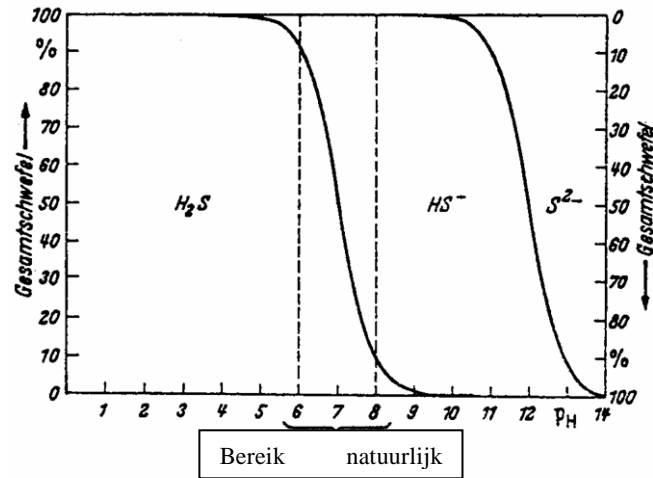
Voor de bepaling van het sulfidegehalte kan men verschillende fracties onderscheiden. Zoals beschreven in de NEN 6608 norm<sup>70</sup> omvat het totaal sulfide gehalte het opgeloste sulfide en de in zuur milieu oplosbare sulfiden. In 2003 werd een studie uitgevoerd naar de analytische bepalingmethoden van sulfiden in afvalwater.<sup>27</sup> Een samenvatting van de bekomen resultaten wordt hieronder weergegeven.

#### 3.7.1 Theoretische beschrijving

Zwavel kan in water onder verschillende vormen voorkomen zoals sulfaten, sulfieten, sulfiden...<sup>28, 29</sup> Onder anaërobe omstandigheden kan in water door reductiereacties en in aanwezigheid van micro-organismen uit zwavelhoudende verbindingen sulfiden gevormd worden. Sulfiden kunnen eveneens gevormd worden bij decompositie van metaalsulfidezouten.

Afhankelijk van het dissociatie-evenwicht van het tweewaardige zuur  $\text{H}_2\text{S}$  kan sulfide-zwavel in water aanwezig zijn als gasvormig waterstofsulfide  $\text{H}_2\text{S}$ , het waterstofsulfide ion  $\text{HS}^-$  of als het sulfide ion  $\text{S}^{2-}$ . De verdeling van deze verbindingen hangt in de eerste plaats af van de pH, redox en de temperatuur van het water (Figuur 7). Waterstofsulfide is bij pH-waarden lager dan 5 bijna niet gedissocieerd en is aanwezig als gasvormig  $\text{H}_2\text{S}$ . In het pH gebied tussen 5 en 9 komen  $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{HS}^-$  voor. Enkel vanaf pH hoger dan 11 wordt het sulfide-ion  $\text{S}^{2-}$  gevormd.

Bij de analytische bepaling wordt bij voorkeur sulfide-zwavel (S) gerapporteerd omwille van de pH afhankelijkheid van de sulfidevorm.



Figuur 7: Dissociatie van H<sub>2</sub>S bij 18°C

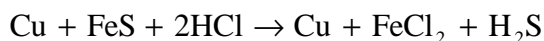
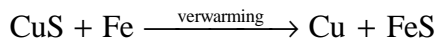
In water kan de sulfidevorm S<sup>2-</sup> aanwezig zijn als oplosbare metaalsulfiden en als in zuur oplosbare metaalsulfiden aanwezig in zwevende deeltjes. Al deze oplosbare en in zuur oplosbare sulfiden, en H<sub>2</sub>S en HS<sup>-</sup> samen, vertegenwoordigen het gehalte aan totaal sulfiden. De sulfiden welke overblijven na verwijdering van de zwevende deeltjes, noemt men de vrije oplosbare sulfiden.

Waterstofsulfide is een kleurloos gas dat uitermate toxisch is. Dit laatste geldt zowel bij inademing als bij rechtstreeks contact voor aquatische organismen. In aanwezigheid van een groot aantal metaalionen zullen sulfiden gemakkelijk een neerslag vormen. Sulfiden van zware metalen zijn immers weinig oplosbaar in water. De oplosbaarheid van deze metalen in zuur milieu is hoger. Het oplosbaarheidproduct van verschillende metaalsulfiden is weergegeven in Tabel 11.<sup>30</sup>

Tabel 11: Oplosbaarheidproduct van metaalsulfiden ( $\mu = 0$ , 25°C)

Metaalsulfide	pK <sub>sp</sub>
MnS (amorf)	9.6
MnS (kristallijn)	12.6
FeS	17.2
NiS, $\alpha$	18.5
NiS, $\beta$	24.0
NiS, $\gamma$	25.7
ZnS, sfaleriet	23.8
SnS	25.0
SnS <sub>2</sub>	26.6
CdS	26.1
PbS	26.6
CuS	35.2
Ag <sub>2</sub> S	49.2
HgS	52.2

Sommige sulfiden zoals ijzer- of mangaansulfiden, zijn volledig oplosbaar in HCl. Sommige sulfiden zoals CuS en Ag<sub>2</sub>S worden niet volledig afgebroken in zuur milieu. Een hogere oplosbaarheid kan bekomen worden door de oplossing te verwarmen met Fe poeder.<sup>31</sup>



### 3.7.2 Analytische bepalingmethoden

De meest voorkomende analytische methoden voor de bepaling van sulfide-zwavel in water zijn<sup>14</sup>:

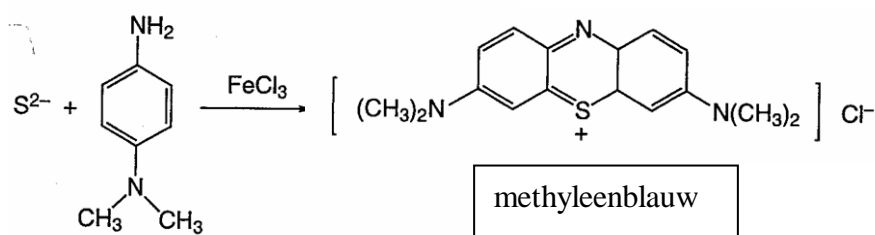
- Titrimetrie (jodometrie)
- Colorimetrie (methyleenblauwmethode)
- Potentiometrie (ion selectieve elektrode)

#### 3.7.2.1 Titrimetrie

Iodine oxideert sulfide in zuur milieu. Een titratie op basis van deze reactie kan toegepast worden bij sulfidebepaling met concentratieniveau boven 1 mg/l. Bij titrimetrie wordt het staal geconserveerd met Zn-acetaat. Een nadeel van deze methode is de positieve storing veroorzaakt door andere reducerende stoffen. Omwille van de hoge bepalingsgrens wordt deze methode weinig toegepast.

#### 3.7.2.2 Colorimetrie (methyleenblauwmethode)

De methyleenblauwmethode is een fotometrische analysemethode en is gebaseerd op de reactie van sulfide, ijzerchloride en dimethyl-p-phenylenediamine ter vorming van methyleenblauw welke fotometrisch gemeten wordt bij 670 nm. Deze procedure is toepasbaar voor sulfideconcentraties tussen 0.1 en 20 mg/l. De monsters worden geconserveerd met Zn-acetaat en natriumhydroxide.



#### 3.7.2.3 Potentiometrie (ion selectieve elektrode)

Sulfide ionen worden potentiometrisch gemeten met een sulfide ion selectieve elektrode in combinatie met een referentie elektrode. De monsters worden voorafgaandelijk behandeld met een sulfide anti-oxidant buffer (SAOB). Deze buffer fixeert de pH van de oplossing op een hoog alkalisch niveau en bevat ascorbinezuur om de luchtoxidatie van het sulfide ion te verhinderen. Hierdoor zal het sulfide in de oplossing aanwezig zijn als het S<sup>2-</sup> ion en niet als HS<sup>-</sup> of H<sub>2</sub>S welke voorkomen bij lage pH waarden. De ISE methode is toepasbaar vanaf een concentratie van 0.04 mg/l.<sup>32</sup>

### 3.7.3 Beschikbare normen

Voor de bepaling van sulfiden in afvalwater zijn verschillende normen ter beschikking.

- ASTM D4658-92 (1996): Standard Test Method for Sulfide in Water.<sup>32</sup>  
In deze standaard wordt de analysemethode gebruikmakend van de ion selectieve elektrode (ISE) beschreven.
- ISO 10530 (1992): Water quality – Determination of dissolved sulfide – Photometric method using methylene blue.<sup>51</sup>  
In deze ISO norm worden opgeloste sulfiden fotometrisch bepaald. De watermonsters worden voorafgaandelijk gefiltreerd om gesuspendeerd materiaal en sulfiden met een lage oplosbaarheid te verwijderen.
- ISO 13358 (1997): Water quality – Determination of easily released sulfide.<sup>56</sup>  
De sulfiden, geconserveerd met zinkacetaat, worden vrijgezet onder een N<sub>2</sub> stroom bij pH 4 (wordt bij definitie de gemakkelijk vrijzetbare sulfiden genoemd) en worden getransfereerd naar een waterige zinkacetaat oplossing. Het sulfidegehalte wordt vervolgens fotometrisch bepaald.
- NEN 6608 (1996): Water. Fotometrische bepaling van het sulfidegehalte.<sup>70</sup>  
Deze norm beschrijft een fotometrische methode voor de bepaling van het gehalte aan opgeloste sulfide en het totale sulfidegehalte in water. Voor de bepaling van de opgeloste sulfiden worden de watermonsters voorafgaandelijk gefiltreerd om gesuspendeerd materiaal en sulfiden met een lage oplosbaarheid te verwijderen. De bepaling van het totale sulfidegehalte omvat het opgeloste sulfide en de in zuur milieu oplosbare metaalsulfiden. Het monster wordt verwarmd bij 95°C en na toevoeging van zwavelzuur wordt door destillatie H<sub>2</sub>S vrijgezet welke onder een N<sub>2</sub> stroom wordt overgebracht in een absorptievloeistof.
- EPA 9030B (1996): Acid-soluble and acid-insoluble sulfides: distillation.<sup>33</sup>  
Bij de in zuur oplosbare sulfide monsters wordt het sulfide van de matrix afgezonderd door toevoeging van zwavelzuur. Het monster wordt verwarmd bij 70°C en door destillatie onder zure condities wordt H<sub>2</sub>S gevormd welke onder een N<sub>2</sub> stroom wordt overgebracht in een absorptievloeistof. Deze fractie van sulfiden wordt gedefiniëerd als totaal sulfiden.

### 3.7.4 Analytische bepaling van opgeloste en in zuur milieu oplosbare sulfiden

Indien het sulfidegehalte in het water rechtstreeks wordt geanalyseerd zal een grote fractie van de in zuur milieu oplosbare sulfiden (voornamelijk metaalsulfiden) niet mee geanalyseerd worden. Om zowel de opgeloste sulfide als in zuur milieu oplosbare sulfiden te bekomen dient voorafgaandelijk een destillatie uitgevoerd te worden.

Tijdens de uitgevoerde studie werd de destillatieprocedure zoals beschreven in de NEN6608 norm geëvalueerd. Deze methode werd vergeleken met andere beschikbare normmethoden. Een gedetailleerde beschrijving van de resultaten is terug te vinden in het VITO rapport 2003/MIM/R/178.<sup>27</sup> Op basis van de bekomen resultaten werd de NEN 6608 methode (met constant roeren van de oplossing) als aanbevolen methode weerhouden.

De methode kan als volgt beschreven worden: In een zuurstofvrije opstelling wordt het staal in een destillatiekolf gebracht. Aan het monster wordt 20 ml geconcentreerd H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> toegevoegd. Onder **constant roeren** wordt de oplossing **verwarmd tot 90 à 95°C** gedurende 30 minuten. Het vrijgekomen waterstofsulfide wordt onder een N<sub>2</sub>-stroom



opgevangen in 50 ml 0.5M NaOH. De inhoud van het absorptievat wordt vervolgens overgebracht in een maatkolf van 100 ml welke 5 ml zinkacetaat (20 g/l) bevatte en verder aangelengd tot 100 ml. Het sulfidegehalte wordt fotometrisch bepaald (WAC/III/C/41). Indien als absorptievloeistof een SAOB buffer wordt gebruikt, kan het sulfidegehalte eveneens bepaald worden met de ion-selectieve elektrode (WAC/III/C/40).

### 3.8 Vrije chloor/totaal chloor

Vrije chloor is chloor aanwezig in de vorm van hypochlorigzuur, hypochloriet ionen of opgelost elementair chloor. Gebonden chloor is de fractie van totaal chloor in de vorm van chlooramines en organische chlooramines. Chlooramines zijn afgeleiden van ammonium door substitutie van een, twee of drie waterstofatomen met chlooratomen en andere gechlorideerde afgeleiden van organische stikstof verbindingen. Totaal chloor is chloor aanwezig in de vorm van vrije chloor of gebonden chloor of beiden. In Tabel 12 is een overzicht gegeven van de verschillende chloorfracties.

Twee normmethoden zijn beschikbaar voor de bepaling van vrije en totale chloor i.e. een titrimetrische bepalingsmethode (ISO 7393-1:1985) en een spectrofotometrische methode (ISO 7393-2:1985). De meest toegepaste methode is de spectrofotometrische methode. Deze is gebaseerd op de meting van de kleurintensiteit door vergelijking van de kleur met een aantal standaarden die regelmatig worden gekalibreerd of door meting van de absorbantie bij 510 nm (ISO 7393-2:1985). Deze methode is echter onderhevig aan diverse interferenties, voornamelijk de aanwezigheid van andere oxiderende stoffen kunnen de metingen storen.

De bepaling van vrije chloor omvat een directe reactie met N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine en de vorming van een rood gekleurde verbinding bij pH 6.2-6.5. De kleur wordt gemeten door visuele vergelijking met een reeks van vaste glasstandaarden of spectrometrisch.

De bepaling van totaal chloor omvat een reactie met N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine in een overmaat aan kaliumjodide. De kleur wordt gemeten door visuele vergelijking met een reeks van vaste glasstandaarden of spectrometrisch.

Voor de bepaling van deze parameters volgens de spectrofotometrische methode (ISO 7393-2) zijn er diverse testkits met verschillende concentratiegebieden op de markt. Het is aanbevolen de parameter te veld te meten. In ISO 5663-3:2003<sup>34</sup> betreffende conservering en bewaring van monsters, wordt aangegeven de parameter te meten binnen de 5 minuten na staalname.

**Tabel 12: Definities van verschillende vormen van chloor**

<i>term</i>	<i>onderverdeling</i>	<i>verbindingen</i>
vrije chloor (vrij beschikbaar chloor)	actieve vrije chloor	- elementair chloor: Cl <sub>2</sub> - hypochlorigzuur: HOCl
	potentiële vrije chloor	- hypochloriet: ClO <sup>-</sup>
totaal chloor (totaal beschikbaar chloor)	-	- elementair chloor: Cl <sub>2</sub>
		- hypochlorigzuur: HOCl
		- hypochloriet: ClO <sup>-</sup>
		- chlooramines: NH <sub>2</sub> Cl, NHCl <sub>2</sub> , NCl <sub>3</sub> , e.a.

## 4 CONSERVERING EN RECIPIENTEN

Watermonsters zijn onderhevig aan veranderingen als gevolg van fysische, chemische en biologische reacties welke optreden tussen de tijd van bemonsteren en de analyse. Indien tijdens transport en bewaring niet de nodige conserveringen worden uitgevoerd, kunnen deze reacties er toe leiden dat de gemeten concentraties afwijken ten opzichte van deze op de tijd van bemonsteren. De graad van wijziging wordt bepaald door het type monster en de bewaringscondities. Bijgevolg is het belangrijk om de nodige en juiste conserveringen uit te voeren en de geschikte recipiënten te gebruiken.

### 4.1 Conservering en bewaring van watermonsters volgens ISO 5667-3

In Tabel 13 is een overzicht gegeven van de richtlijnen voor conservering en bewaring van watermonsters zoals beschreven in ISO 5667-3:2003<sup>34</sup>. Voor een aantal parameters werden de gegevens betreffende de conservering aangevuld met deze beschreven in de analysemethode van de parameter (Internationale en Europese normmethoden).

Tabel 13: Overzicht richtlijnen voor conservering van watermonsters

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en –termijn</i>
Ammonium (1)	250 ml	P of G		<ul style="list-style-type: none"> <li>- onmiddellijk na staalname, 24 uur</li> <li>- in diepvries (-20°C), 1 maand</li> <li>- aanzuren met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tot pH 1-2, gekoeld (1 - 5°C), 21 dagen</li> </ul>
Bromaat	20 ml	P of G		- gekoeld (1 - 5°C), 1 maand
Bromide	25 ml *	P of G		- gekoeld (1 - 5°C), 1 maand
Chloride	25 ml *	P of G		<ul style="list-style-type: none"> <li>- gekoeld (1 - 5°C), 1 maand</li> <li>- in diepvries (-20°C), 1 maand</li> </ul>
Chroom(VI)	20 ml	P of G	Reductie- en oxidatieprocessen tijdens bewaring kunnen het monster veranderen	- gekoeld (1 - 5°C), 24 uur
Cyanide totaal (2)	25 ml	P		- NaOH toevoegen tot pH > 12, gekoeld (1 - 5°C) in het donker, 7 dagen
Cyanide vrije (2)	25 ml	P		- NaOH toevoegen tot pH > 12, gekoeld (1 - 5°C) in het donker, 7 dagen
Fenolindex	25 ml	G		<ul style="list-style-type: none"> <li>- onmiddellijk na staalname, gekoeld (5 - 10°C), 24 uur</li> <li>- aanzuren met H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of HCl tot pH &lt; 4, gekoeld (1 - 5°C) in het donker, 24 uur</li> <li>- CuSO<sub>4</sub> (1 g/l) toevoegen en</li> </ul>

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en –termijn</i>
				aanzuren met H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> tot pH < 4, 21 dagen
Fluoride	50 ml	P (niet PTFE)		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand
Kjeldahl stikstof	60 ml	P of G		- aanzuren met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tot pH 1-2, gekoeld (1 - 5°C) in het donker, 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand
Metalen (en totaal P)	100 ml, 150 ml <sup>als &gt; 8</sup> Vlarebo metalen	P of G	voor B en Si niet aanzuren	- aanzuren met HNO <sub>3</sub> , tot pH 1-2, 1 maand
Nitraat (3)	25 ml *	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 24 uur - in diepvries (-20°C), 1 maand - aanzuren met HCl tot pH 1-2, 7 dagen
Nitriet (4) Totaal geoxid. stikstof	25 ml *	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 24 uur - in diepvries (-20°C), 1 maand
Ortho-fosfaat (opgelost) (5)	25 ml	P of G	Filtratie ter plaatse Voor analyse, oxiderende stoffen verwijderen door toevoeging van ijzer(II)sulfaat of natriumarseniet	- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand
Ortho-fosfaat (totaal) (5)	25 ml	P of G		- aanzuren met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tot pH 1-2, 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand
Silicaat (6)	25 ml	P		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand
Sulfaat	25 ml *	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand
Sulfide (7)	150 ml (Volledig gevuld om lucht te elimineren)	P		- toevoegen van 2 ml 10 m/m% zinkacetaat, gekoeld (1 – 5°C), 1 week
Totale stikstof (8)	100 ml	P of G		- aanzuren met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tot pH 1-2, 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand
Vrije chloor/ Totaal chloor		P of G	Analyse ter plaatse, binnen 5 min na monstername	- 5 min

\* alle anionen kunnen tegelijkertijd met hetzelfde volume monster bepaald worden.

### **(1) Ammonium**

Conservering zoals beschreven in ISO 11732 (doorstroomanalyse):

Analyse onmiddellijk na staalname. Bij bewaringstijden tot 24 uur,  $H_2SO_4$  toevoegen tot pH 2 en bewaren in het donker bij 2 – 5°C.

In uitzonderlijke gevallen mogen de monsters tot 2 weken bewaard worden, mits de toepasbaarheid van deze conservering vooraf is gecontroleerd.

Conservering zoals beschreven in ISO 14991 (ionenchromatografie):

Filtratie na staalname en aanzuren met  $HNO_3$  tot pH 3 om bacteriëngroei tegen te gaan.

Analysen binnen 24 uur.

### **(2) Cyanide**

Conservering zoals beschreven in ISO 14403 (doorstroomanalyse):

Conserveren met NaOH tot pH 12, bewaring in het donker, analyse zo snel mogelijk en ten laatste binnen de 3 dagen.

### **(3) Nitraat**

Conservering zoals beschreven in ISO 13395 (doorstroomanalyse –TON):

Indien alleen nitriet/nitraat-N moet bepaald worden, of nitraat in monsters met nitriet-N onder het resp. nitriet/nitraat-N werkgebied, mogen de monsters aangezuurd worden met HCl tot pH 2, bewaring bij 2-5°C, analyse binnen 24 uur.

Als een uitzondering kunnen de monsters bewaard worden bij -20°C gedurende 8 dagen, mits de toepasbaarheid van deze conservering vooraf is gecontroleerd.

### **(4) Nitriet**

Conservering zoals beschreven in ISO 13395 (doorstroomanalyse –TON):

Indien alleen nitriet moet bepaald, dient het monster direct geanalyseerd te worden.

### **(5) Ortho-fosfaat**

Conservering zoals beschreven in ISO 15681 (doorstroomanalyse):

Indien filtratie vereist is, worden de monsters voor de bepaling van ortho-fosfaat onmiddellijk na staalname gefiltreerd en bewaard bij 4°C ± 2°C. Maximale bewaringstijd: 24 uur.

Monsters voor de bepaling van totaal P worden bewaard in diepvries (-18°C) of door toevoeging van  $H_2SO_4$  tot pH 2, onmiddellijk na staalname. Maximale bewaringstijd: 1 maand.

### **(6) Silicaten**

Conservering zoals beschreven in ISO 16264 (doorstroomanalyse):

Filtreer de monsters onmiddellijk na staalname met membraanfilter. Analyseer de monsters zo snel mogelijk. Indien noodzakelijk, bewaar de monsters bij 4 – 25°C. Geen bewaring beneden 4°C om de vorming van polysilicaten te vermijden. Maximale bewaringstijd: 24 uur.

### **(7) Sulfide**

Conservering zoals beschreven in ISO 13358 (vrijzetten onder  $N_2$ -stroom + fotometrie):

Conserveren met zinkacetaat, bewaren bij 4°C, analyse binnen 3 dagen.

### **(8) Totaal N**

Conservering zoals beschreven in ISO 11905-1 (peroxodisulfaatdigestie + doorstroomanalyse):

Analyse zo snel mogelijk, bewaring bij 2-5°C, maximale bewaringstijd: 48 uur.

Aanzuren met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tot pH 2, maximale bewaringstijd: 8 dagen.

Conservering zoals beschreven in ISO/TR 11905-2 (verbranding + chemiluminiscentie):

Aanzuren met HCl tot pH < 2, koel bewaren 4 ± 2°C, maximale bewaringstijd: 8 dagen. Als alternatief mogen kleinere volumes (50 – 100 ml) bij -15°C tot -20°C bewaard worden gedurende 14 dagen.

Conservering zoals beschreven in ISO/CD 29441 (inline UV-digestie + doorstroomanalyse):

Aanzuren met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tot pH 2. Bewaar de monsters minstens 12 uur om N gebonden aan deeltjes op te lossen en af te breken, bewaren bij 2°C tot 8°C, maximale bewaringstijd: 1 maand.

Als uitzondering mogen de monsters bewaard worden in de diepvries bij -20°C gedurende 8 dagen, mits de toepasbaarheid van deze conservering vooraf is gecontroleerd.

## 5 INTERNATIONALE EN EUROPESE NORMMETHODEN

De waterkwaliteit maakt deel uit van alle wetgevingen in de verschillende Europese lidstaten en wordt eveneens behandeld in de Europese wetgeving zelf. In concreto worden in de Europese wetgeving limietwaarden voor verschillende substanties opgelegd. De link tussen gestandaardiseerde analytische methoden en de Europese wetgeving wordt verzorgd door Europese technische commissie CEN TC 230. Deze volgt de ontwikkelingen op binnen de Europese wetgeving, met speciale aandacht voor de kaderrichtlijn water.

Gezien eveneens binnen internationale technische commissie ISO TC 147 standaardisatie van methoden wordt uitgevoerd, is er een samenwerking tussen beide commissies.

Voor de selectie van de best beschikbare technieken werden de huidige Europese (EN) en Internationale standaarden (ISO) als basis genomen. De relevante standaarden in dit kader zijn hieronder opgelijst. Het is de bedoeling dat de weerhouden referentiemethoden voor het compendium voor wateranalyse (WAC) op deze internationaal aanvaarde methodes gebaseerd zijn.

ISO 5663:1984 Water quality – Determination of Kjeldahl nitrogen – Method after mineralization with selenium.<sup>35</sup>

Idem EN 25663:1993

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van Kjeldahl-N in drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater. De organisch gebonden stikstof wordt in een warm zwavelzuur-milieu, in aanwezigheid van een Se katalysator, gedestruerd en omgezet in ammoniumzouten.

Na toevoegen van een overmaat natriumhydroxide wordt deze omgezet in ammoniak. Door stoomdestillatie wordt de gevormde ammoniak uit het alkalisch medium afgezonderd en opgevangen in boorzuur/indicator oplossing. De ammonium wordt titrimetrisch bepaald. Alternatief kan ammonium rechtstreeks in het gedestruerd monster spectrofotometrisch bepaald worden. De beschreven methode is bruikbaar voor de bepaling van 1 mg/l (100 ml monstervolume) tot 1000 mg/l stikstof (10 ml monstervolume).

ISO 5664:1984 Water quality - Determination of ammonium - Distillation and titration method.<sup>36</sup>

Deze standaard beschrijft een destillatie en een titratie methode voor de bepaling van ammonium in drink-, oppervlakte- en afvalwater, met een ammoniumstikstof concentratie tot 1000 mg/l (max. testportie van 10 ml). Bij een testportie van 250 ml bedraagt de aantoonbaarheidsgrens 0.2 mg/l.

Het gebufferde watermonster (pH = 6.0-7.4) wordt na toevoeging van magnesium oxide (licht alkalisch milieu) aan een stoomdestillatie onderworpen om mogelijke storingen te verwijderen en het ammonium af te zonderen. Het destillaat wordt opgevangen in een verdunde boorzuroplossing. De ammoniumconcentratie in het destillaat wordt titrimetrisch met HCl ten opzichte van een boorzuurindicator bepaald.

ISO 6439:1990 Water quality – Determination of phenol index - 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distillation.<sup>37</sup>

Deze standaard beschrijft de bepaling van de fenolindex in drinkwater, oppervlaktewater en afvalwater. Na een voorafgaandelijke destillatiestap wordt de

directe colorimetrische methode (conc. > 0.1 mg/l) beschreven en de methode met een chloroform extractie (conc. van 0.002 mg/l tot 0.1 mg/l).

De directe colorimetrische methode omvat een reactie van de stoomgedestilleerde fenolverbindingen met 4-aminoantipyrine bij pH 10 in de aanwezigheid van kaliumhexacyanoferraat(III). De absorptantie van de gevormde kleurstof wordt gemeten bij 510 nm.

De methode met een chloroformextractie omvat een reactie van de stoomgedestilleerde fenolverbindingen met 4-aminoantipyrine bij pH 10 in de aanwezigheid van kaliumhexacyanoferraat(III). De gevormde kleurstof wordt uit de waterige oplossing geëxtraheerd met chloroform en gemeten bij 460 nm.

ISO 6703-1:1984 Water quality – Determination of cyanide – Part 1: Determination of total cyanide.<sup>38</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van totaal cyanide in afvalwater. De bepalingsmethode omvat de vrijstelling van HCN door reflux destillatie bij kooktemperatuur in zoutzuur milieu in aanwezigheid van koper(I) ionen. Het vrijgekomen cyaanwaterstof wordt, na opvangen in een natriumhydroxide oplossing, spectrometrisch bepaald. Deze methode is gebaseerd op de reactie van cyanide met chlooramine-T onder vorming van chloorcyaan. Dit reageert met pyridine en barbituurzuur tot een rood-violette kleurstof. De methode is toepasbaar voor absorptieoplossingen die 0.002 mg tot 0.025 mg cyanide bevatten.

ISO 6777:1984 Water quality – Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method.<sup>39</sup>

Deze standaard beschrijft een moleculaire absorptie methode voor de bepaling van nitriet in drink-, oppervlakte- en afvalwater in een concentratiegebied tot 0.25 mg/l nitriet-N. Gebruikmakend van een weglengte van 40 mm en een testportie van 40ml bedraagt de detectielimiet 0.001 tot 0.002 mg/l.

Nitriet reageert bij pH 1.9 met 4-aminobenzeensulfonamide in de aanwezigheid van o-fosforzuur ter vorming van een diazonium zout, dat een roos gekleurd complex vormt met N-(1-naftyl)-1,2-diaminoethaan dihydrochloride. De absorptantie wordt gemeten bij 540 nm.

ISO 6878:2004 Water quality – Determination of phosphorous – Ammonium molybdate spectrometric method.<sup>40</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van ortho-fosfaat, ortho-fosfaat na solvent extractie, hydrolyseerbaar fosfaat met ortho-fosfaat, en totaal fosfor na destructie. De methode is toepasbaar voor alle type waters inclusief zeewater en effluenten, in een concentratiegebied van 0.005 mg/l tot 0.8 mg/l fosfor.

De methode omvat een reactie van orthofosfaat met molybdaat en antimoon ionen in zuur milieu ter vorming van een antimoon-fosfor-molybdaat complex. Reductie met ascorbinezuur geeft aanleiding tot de vorming van een blauwe kleur waarvan de intensiteit spectrofotometrisch gemeten wordt.

Polyfosfaten en sommige organo-fosfor verbindingen worden bepaald indien ze omgezet worden naar molybdaat reactieve ortho-fosfaat welke gevormd wordt door hydrolyse met zwavelzuur.

Vele organo-fosfor verbindingen worden omgezet naar ortho-fosfaat door mineralisatie met peroxodisulfaat. Een salpeterzuur-zwavelzuur mineralisatie wordt gebruikt indien een meer krachtige behandeling noodzakelijk is.

ISO 7150-1:1984 Water quality – Determination of ammonium – Part 1: Manual spectrometric method.<sup>41</sup>

Deze standaard beschrijft een manuele spectrometrische methode voor de bepaling van ammonium in drink-, oppervlakte- en afvalwater, met een ammonium-stikstof concentratie tot 1 mg/l (max. testportie van 40 ml). Bij sterk gekleurde en zoutrijke monsters is een voorafgaandelijke destillatie noodzakelijk.

Ammonium reageert met hypochloriet, dat in situ wordt gevormd door alkalische hydrolyse van natriumdichloorisocyanuraat. Hierbij wordt chlooramine gevormd dat vervolgens met natriumsalicylaat reageert bij een pH van 12.6, in aanwezigheid van natriumnitroprusside dat dienst doet als katalysator. Hierbij ontstaat een blauw gekleurd complex waarvan de intensiteit gemeten wordt bij 655 nm.

Natriumcitraat wordt toegevoegd om mogelijke storende kationen te maskeren (bv Ca en Mg).

ISO 7393-1:1985 Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine – Part 1: Titrimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine.<sup>42</sup>

De standaard beschrijft een titrimetrische methode voor de bepaling van vrije en totaal chloor in water. De methode is toepasbaar voor concentraties van 0.03 mg/l tot 5 mg/l totaal chloor (uitgedrukt als Cl<sub>2</sub>).

De bepaling van vrije chloor omvat een directe reactie met N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine en de vorming van een rood gekleurde verbinding bij pH 6.2-6.5. De oplossing wordt getitreerd met een standaard oplossing van ammonium ijzer(II) sulfaat tot de rode kleur verdwijnt.

De bepaling van totaal chloor omvat een reactie met N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine in een overmaat aan kaliumjodide. De oplossing wordt getitreerd met een standaard oplossing van ammonium ijzer(II) sulfaat tot de rode kleur verdwijnt.

ISO 7393-2:1985 Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine – Part 2: Colorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine, for routine control purposes.<sup>43</sup>

De standaard beschrijft een methode voor de bepaling van vrije en totaal chloor in water, toepasbaar bij veldmetingen. De methode is gebaseerd op de meting van de kleurintensiteit door visuele vergelijking van de kleur met een reeks standaarden die regelmatig worden gekalibreerd of door meting van de absorbantie bij 510 nm. De methode is toepasbaar voor concentraties van 0.03 mg/l tot 5 mg/l totaal chloor (uitgedrukt als Cl<sub>2</sub>).

De bepaling van vrije chloor omvat een directe reactie met N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine en de vorming van een rood gekleurde verbinding bij pH 6.2-6.5. De kleur wordt gemeten door visuele vergelijking met een reeks van vaste glasstandaarden of spectrometrisch.

De bepaling van totaal chloor omvat een reactie met N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine in een overmaat aan kaliumjodide. De kleur wordt gemeten door visuele vergelijking met een reeks van vaste glasstandaarden of spectrometrisch.



ISO 7890-3:1988 Water quality – Determination of nitrate – Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid.<sup>44</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van nitraat in oppervlakte- en drinkwater in een concentratiegebied tot 0.2 mg/l nitraat-N. Gebruikmakend van een weglengte van 40 mm en een testportie van 25 ml bedraagt de detectielimiet 0.003 tot 0.013 mg/l.

Nitraat reageert met sulfosalicylzuur (door toevoeging van natriumsalicylaat en zwavelzuur), gevolgd door een behandeling met natriumhydroxide, ter vorming van een gele kleur die fotometrisch wordt gemeten. EDTA wordt toegevoegd om neerslagvorming van calcium en magnesium te verhinderen, en storingen van nitriet worden vermeden door toevoeging van natriumazide.

ISO 9297:1989 Water quality – Determination of chloride – Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method).<sup>45</sup>

Deze standaard beschrijft een titrimetrische bepaling van opgelost chloride in een concentratiegebied van 5 mg/l tot 150 mg/l. De methode is niet toepasbaar voor sterk verontreinigde waters met en laag chloride gehalte.

ISO 10304-1:2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate.<sup>46</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van bromide, chloride, fluoride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat water (bv. drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater) in een werkgebied vanaf 0.05 mg/l voor NO<sub>2</sub> en Br en vanaf 0.1 mg/l voor Cl, F, NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub> en SO<sub>4</sub>. Het meetgebied kan verlaagd worden naar lagere concentraties (bv. vanaf 0.01 mg/l) indien een geschikte monstervoorbehandeling wordt toegepast (bv. preconcentratie,...) en/of een UV detector voor Br, NO<sub>3</sub> en NO<sub>2</sub> wordt gebruikt.

Het monster wordt in een stroom van eluens (mobiele fase) over een sterk basische anionuitwisselaar met lage capaciteit (stationaire fase) geleid. De gescheiden anionen worden veelal door een suppressor geleid en omgezet naar hun sterk geleidende zure vorm. Het eluens wordt hierbij omgezet naar een zwak geleidend zuur. De gescheiden anionen in hun zure vorm worden conductometrisch en/of fotometrisch (UV) bepaald.

ISO 10304-3:1997 Water quality - Determination of dissolved anions using liquid chromatography of ions. Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate.<sup>47</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van chromaat, jodide, sulfiet, thiocyanaat en thiosulfaat in water, in een werkgebied voor CrO<sub>4</sub> van 0.05 mg/l tot 50 mg/l, voor I, SCN en S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> van 0.1 mg/l tot 50 mg/l en voor SO<sub>3</sub> van 0.1 mg/l of 0.5 mg/l tot 50 mg/l.

Het monster wordt in een stroom van eluens (mobiele fase) over een sterk basische anionuitwisselaar met lage capaciteit (stationaire fase) geleid. De gescheiden anionen worden veelal door een suppressor geleid en omgezet naar hun sterk geleidende zure vorm. Het eluens wordt hierbij omgezet naar een zwak geleidend zuur. De gescheiden anionen in hun zure vorm worden conductometrisch en/of fotometrisch (UV) bepaald.

ISO 10304-4:1997 Water quality - Determination of dissolved anions using liquid chromatography of ions. Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination.<sup>48</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van chloraat, chloride en chloriet in weinig verontreinigd water (bv. drink-, oppervlakte- of zwembadwater), in een wergebied voor chloraat van 0.03 mg/l tot 10 mg/l, voor chloride van 0.1 mg/l tot 50 mg/l en voor chloriet van 0.05, 0.1 of 0.01 mg/l tot 1 mg/l.

Het monster wordt in een stroom van eluens (mobiele fase) over een sterk basische anionuitwisselaar met lage capaciteit (stationaire fase) geleid. De gescheiden anionen worden veelal door een suppressor geleid en omgezet naar hun sterk geleidende zure vorm. Het eluens wordt hierbij omgezet naar een zwak geleidend zuur. De gescheiden anionen in hun zure vorm worden conductometrisch en/of fotometrisch (UV) bepaald.

ISO 10359-1:1992 Water quality – Determination of fluoride – Part 1: Electrochemical probe method for potable and light polluted water.<sup>49</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van opgelost fluoride in drinkwater en weinig verontreinigde water, en sommige oppervlaktewaters in een concentratiegebied van 0.2 mg/l tot 2.0 g/l fluoride. De methode omvat een rechtstreekse meting met een ion-selectieve elektrode.

ISO 10359-2:1994 Water quality – Determination of fluoride – Part 2: Determination of inorganically bound fluoride after digestion and distillation.<sup>50</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van anorganisch gebonden totaal fluoride in afvalwater met een fluoride concentratie hoger dan 0.2 mg/l.

Het watermonster wordt droog gedampt in alkalisch milieu. Het bekomen residu wordt samen gesmolten met natriumhydroxide. Fluoride wordt afgescheiden door stoomdestillatie in aanwezigheid van een mengsel van fosforzuur en zwavelzuur. Fluoride wordt hierbij kwantitatief afgescheiden van bestanddelen interfererend op de elektrodemeting. Het overdestilleren van zuur en sulfaat wordt geminimaliseerd door de destillatie bij een gecontroleerde temperatuur uit te voeren. De fluoriden aanwezig in het destillaat worden, na toevoegen van een bufferoplossing, gemeten met een fluoride selectieve elektrode.

ISO 10530:1992 Water quality – Determination of dissolved sulfide – Photometric method using methylene blue.<sup>51</sup>

Deze standaard beschrijft een fotometrische methode voor de bepaling van opgeloste sulfide in water (grond-, oppervlakte-, en afvalwater) in een werkgebied van 0,04 mg/l tot 1,5 mg/l.

ISO 11083:1994 Water quality – Determination of chromium(VI) – Spectrometric method using 1,5 diphenylcarbazine.<sup>52</sup>

Deze standaard beschrijft een spectrometrische methode voor de bepaling van opgelost chroom(VI) in water in een concentratiegebied van 0.05 mg/l tot 3 mg/l.

Na monstervoorbehandeling (voor stabilisatie van de oxidatiegraden van chroom(VI) en chroom(III), indien aanwezig) reageert chroom(VI) met 1,5-difenylcarbazine ter vorming van een rood-violet gekleurd chroom-1,5-difenylcarbazon complex. De absorptantie van dit complex wordt gemeten bij 540-550 nm.

ISO 11732:2005 Water quality – Determination of ammonium nitrogen – Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection.<sup>53</sup>

Deze standaard beschrijft de spectrometrische bepaling van ammonium stikstof in water (bv. grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater) zowel met een doorstroominjectieanalysestelsel (FIA) als met een continu-doorstroomanalysestelsel (CFA), en is toepasbaar voor concentraties van 0.1 tot 10 mg N/l.

Bij het continu-doorstroomanalysestelsel (CFA) reageert ammonium met hypochloriet, dat in situ wordt gevormd door alkalische hydrolyse van natriumdichloorisocyanuraat. Hierbij wordt chlooramine gevormd dat vervolgens met natriumsalicylaat reageert in aanwezigheid van natriumnitroprusside dat dienst doet als katalysator. Hierbij ontstaat een blauw-groen gekleurd complex waarvan de intensiteit gemeten wordt bij 640 tot 660 nm bij 37-50°C. Natriumcitraat wordt toegevoegd om mogelijke storende kationen te maskeren (bv Ca en Mg).

Bij het doorstroominjectieanalysestelsel (FIA) wordt het monster gemengd met een alkalische oplossing. Het gevormde ammoniak wordt gescheiden van de oplossing in een diffusiecel over een hydrofobe semipermeabele membraan en wordt opgevangen in een pH indicator vloeistofstroom. Door de resulterende pH wijziging, zal de indicator oplossing van kleur veranderen. Deze kleur wordt continue gemeten in een fotometer.

ISO 11905-1:1997 Water quality – Determination of nitrogen – Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate.<sup>54</sup>

Deze methode beschrijft de bepaling van het stikstofgehalte in water onder de vorm van vrije ammonium, ammonium, nitriet, nitraat en organische stikstofverbindingen die door oxidatie omgezet worden naar nitraat. Opgelost stikstofgas wordt niet bepaald met deze methode. Oxidatie wordt uitgevoerd met peroxydisulfaat in een gebufferd basisch systeem door koken onder hoge druk in een afgesloten systeem. Vervolgens wordt de nitraat in een met koper geactiveerde cadmiumkolom gereduceerd tot nitriet, dat vervolgens na kleurreactie spectrofotometrisch wordt gemeten bij 540 nm.

Deze methode is geschikt voor de bepaling van het totaal stikstofgehalte in grond-, zee-, drink- en oppervlaktewater en behandelde effluenten. Het is ook bruikbaar voor afvalwater met maximum 40 mg/l organisch materiaal, uitgedrukt als C en gemeten als TOC, of 120 mg/l, uitgedrukt als O<sub>2</sub> en gemeten als COD.

Wanneer de maximale monsterhoeveelheid gebruikt wordt, is de bepaling geschikt tot 5 mg/l N, bij hogere concentraties dient minder staal ontsloten te worden. De detectielimiet bedraagt 0,02 mg/l N, maar is afhankelijk van de gebruikte methode voor de bepaling van nitraat na de oxidatie.

ISO/TR 11905-2:1997 Water quality – Determination of nitrogen – Part 2: Determination of bound nitrogen, after combustion and oxidation to nitrogen dioxide, using chemiluminescence detection.<sup>55</sup>

Deze methode beschrijft de bepaling van het stikstofgehalte in water onder de vorm van vrije ammonium, ammonium, nitriet, nitraat en organische stikstofverbindingen die door oxidatie kunnen omgezet worden naar stikstofdioxide. De bepaling wordt uitgevoerd met een chemiluminescence detector. Opgelost stikstofgas wordt niet bepaald met deze methode. Oxidatie wordt uitgevoerd door verbranding van de N-verbindingen in een zuurstofatmosfeer bij 1000°C tot stikstofoxide. Reactie met ozon

resulteert in electronisch geëxciteerde stikstofdioxide waarvan de stikstof concentratie bepaald wordt door chemiluminescentie.

Afhankelijk van het gebruikte monstervolume, is de bepaling mogelijk tot 200 mg/l N, bij hogere concentraties dient het monster verdund te worden. De detectielimiet bedraagt 0,5 mg/l N, afhankelijk van het gebruikte monstervolume.

ISO 13358:1997 Water quality – Determination of easily released sulfide.<sup>56</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van makkelijk vrijzetbare sulfide in waters en afvalwaters in een concentratiegebied van 0,04 mg/l tot 1,5 mg/l. Oplosbaar sulfide aanwezig in het waterstaal wordt gestabiliseerd door toevoeging van zinkacetaat. De sulfiden worden vrijgezet onder een N<sub>2</sub> stroom bij pH 4 (wordt bij definitie de gemakkelijk vrijzetbare sulfiden genoemd) en worden getransfereerd naar een waterige zinkacetaat oplossing. Het sulfidegehalte wordt vervolgens fotometrisch bepaald.

ISO 13395:1996 Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analyses (CFA en FIA) and spectrometric detection.<sup>57</sup>

Deze standaard geeft een methode voor de bepaling van nitriet-N, nitraat-N of de som van beide in verschillende soorten water (grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater) in massaconcentraties van 0,01 mg/l tot 1 mg/l voor nitriet-N en van 0,2 mg/l tot 20 mg/l voor nitriet/nitraat-N, beide in het onverdunde monster.

Indien de som van nitriet- en nitraat-N bepaald wordt, dan wordt het nitraat in het monster met metallisch cadmium tot nitriet gereduceerd. In een fosforzuur midden zal het aanwezige en/of het gevormde nitriet sulfanilamide diazoteren tot het diazoniumzout, dat aan N-(1-naftyl)etheendiamine wordt gekoppeld om een rode kleurstof te vormen. Nitriet-N kan direct worden bepaald met weglating van de cadmiumreductie, door de bovengenoemde diazotering en koppelreactie. De massaconcentratie van nitraat wordt gegeven door het verschil "som nitraat/nitriet-N - nitriet-N.

ISO 14402:1999 Water quality – Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA).<sup>58</sup>

Deze standaard beschrijft 2 methoden voor de bepaling van fenolindex in verschillende watertypes (zoals grondwater, oppervlaktewater, afvalwater) in een massaconcentratie van 0.01 mg/l tot 1 mg/l. De eerste methode omvat de bepaling van de fenolindex (zonder destillatie) na extractie, en de tweede methode omvat de bepaling van de fenolindex (zonder extractie) na destillatie.

Methode 1: Fenolische componenten in het monster worden geoxideerd door kaliumperoxodisulfaat en de gevormde quinonen reageren met 4-aminoantipyrine. De gevormde condensatieproducten worden geëxtraheerd met chloroform. De chloroformfase wordt met een geschikte fasescheider gescheiden en de absorbantie van de organische fase wordt spectrofotometrisch gemeten bij 470-475 nm.

Methode 2: Uit het met fosforzuur aangezuurde monster worden de fenolen door stoomdestillatie gescheiden van niet-vluchtige interferenten. Het destillaat wordt gemengd met 4-aminoantipyrine en kaliumhexacyanoferraat(III). De fenolcomponenten in het destillaat worden door K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> geoxideerd en de gevormde quinonen reageren met 4-aminoantipyrine bij een pH ± 10. De absorbantie van de resulterende oplossing wordt gemeten bij 505-515 nm.

ISO 14403:2002 Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis (CFA).<sup>59</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van cyanide in diverse watertypes (zoals grond-, drink-, oppervlakte en afvalwater) met een cyanide concentratie hoger dan 3 µg/l cyanide. De CFA methode is toepasbaar in een concentratiegebied tussen 10 µg/l en 100 µg/l.

Voor de bepaling van de totaal cyanide wordt de complexgebonden cyanide in een doorstroomsysteem bij een pH van 3,8 door inwerking van UV-licht ontsloten. Hierbij wordt gebruikt gemaakt van een UV-B-lamp en een ontsluitingsspiraal van borosilicaatglas. Vermits UV-licht met een golflengte kleiner dan 290nm wordt weggefilterd, wordt de omzetting van SCN in CN voorkomen. Vervolgens wordt het cyaanwaterstof dat beschikbaar komt bij een pH van 3, 8 bij een temperatuur van 125°C overgedestilleerd en fotometrisch bepaald. Deze fotometrische bepaling is gebaseerd op de reactie van cyanide met chlooramine-T onder vorming van cyanogeenchloride. Dit reageert met pyridine-4-carbonzuur en 1,3-dimethylbarbituurzuur tot een rode kleur.

De bepaling van vrije cyanide gebeurt in afwezigheid van UV-licht. Tijdens de destillatie bij pH 3,8 wordt aan de monsterstroom een zinksulfaatoplossing toegevoegd, waardoor aanwezige ijzercyaniden neerslaan als zinkcyanoferraatcomplex zodat de bepaling van deze ijzercyaniden wordt voorkomen. De detectie gebeurt zoals bij de bepaling van de totaal cyaniden.

ISO 14911:1998 Water quality – Determination of dissolved Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> using ion chromatography – Method for water and waste water.<sup>60</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van de opgeloste kationen Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> in water (bv. drink-, oppervlakte- en afvalwater), met een werkgebied voor ammonium van 0.1 tot 10 mg/l (10µl monstervolume).

Het monster wordt in een stroom van eluens (mobiele fase) over een kationenionenuitwisselaar met lage capaciteit (stationaire fase) geleid. De gescheiden kationen worden veelal door een suppressor (anionenuitwisselaar) geleid en omgezet naar hun sterk geleidende basische vorm. Het eluens wordt hierbij omgezet naar een zwak geleidend base. De gescheiden kationen in hun basische vorm worden conductometrisch bepaald.

ISO 15681-1:2003 Water quality – Determination of orthophosphate and total phosphorous contents by flow analysis (FIA and CFA) – Part 1: Method by flow injection analysis (FIA).<sup>61</sup>

Deze standaard beschrijft een doorstroominjectiesysteem analyse voor de bepaling van orthophosphate in een concentratiegebied van 0.01 mg/l tot 1.0 mg/l P, en totaal fosfaat na manuele destructie volgens ISO 6778, in een concentratiegebied van 0.1 mg/l tot 10 mg/l P. De methode is toepasbaar voor alle type waters (zoals grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater, en uitloogoplossingen) inclusief zeewater.

De methode omvat een reactie van orthofosfaat met ammonium molybdaat oplossing in zuur milieu ter vorming van een fosfor-molybdaat complex. Reductie met tin(II)chloride geeft aanleiding tot de vorming van een blauwe kleur waarvan de intensiteit spectrofotometrisch gemeten wordt. Totaal fosfor wordt bepaald na manuele

oxidatie van het monster met kalium peroxodisulfaat oplossing. Het gevormde ortho-fosfaat wordt bepaald op basis van de molybdeen blauw reactie.

ISO 15681-2:2003 Water quality – Determination of orthophosphate and total phosphorous contents by flow analysis (FIA and CFA) – Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA).<sup>62</sup>

Deze standaard beschrijft een continue doorstroomanalyse methode voor de bepaling van orthofosfaat in een concentratiegebied van 0.01 mg/l tot 1.0 mg/l P, en totaal fosfaat in een concentratiegebied van 0.1 mg/l tot 10 mg/l P. De methode omvat een destructie van de organische fosfor verbindingen en de hydrolyse van anorganische polyfosfaten, manueel volgens ISO 6878 of met een geïntegreerd UV destructie en hydrolyse eenheid. De methode is toepasbaar voor alle type waters (zoals grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater, en uitloogoplossingen) inclusief zeewater.

De methode omvat een reactie van orthofosfaat met molybdaat en antimoon ionen in zuur milieu ter vorming van een antimoon-fosfor-molybdaat complex. Reductie met ascorbinezuur geeft aanleiding tot de vorming van een blauwe kleur waarvan de intensiteit spectrofotometrisch gemeten wordt. Totaal fosfor wordt bepaald na manuele oxidatie van het monster met kalium peroxodisulfaat oplossing of met een vergelijkbare procedure volgens ISO 6878. Het gevormde ortho-fosfaat wordt bepaald op basis van de molybdeen blauw reactie. Daarnaast kan totale fosfor bepaald worden door het monster te mengen met kalium peroxodisulfaat en te leiden door een UV destructie eenheid, gevolgd door een zure destructie om de polyfosfaten te hydrolyseren. Het gevormde ortho-fosfaat wordt bepaald op basis van de molybdeen blauw reactie.

ISO 15682:2000 Water quality – Determination of chloride by flow analysis (CFA and FIA) and photometric or potentiometric detection.<sup>63</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van chloride met een doorstroomanalyssysteem zowel met een fotometrische als met een potentiometrische detectie. Beide methoden zijn toepasbaar voor de analyse van water en afvalwater (inclusief uitlogingen) in een concentratiegebied van 1 mg/l tot 1000 mg/l.

Bij de fotometrische methode reageert het monster met een kwikthiocyanaat ijzer(III) nitraat oplossing. Thiocyanaat, vrijgezet door het aanwezige chloride, reageert met ijzer(III) ter vorming van een rood gekleurd ijzer(III)thiocyanaat complex.

Bij de potentiometrische methode worden de chloride ionen bepaald met een specifieke ion-selectieve elektrode voor chloride in een doorstroomcel.

ISO 16264:2002 Water quality – Determination of soluble silicates by flow analysis (FIA and CFA) and photometric detection.<sup>64</sup>

Deze standaard beschrijft 2 methoden i.e. de doorstroominjectieanalyse (FIA) en de continue doorstroomanalyse (CFA), voor de bepaling van oplosbare silicaat ionen in verschillende types waters (zoals drink-, grond-, oppervlakte- en afvalwater). Beide methoden zijn toepasbaar in het massaconcentraiegebied van silicaat ( $\text{SiO}_2$ ) gaande van 0.2 tot 20 mg/l. (Werkgebied aanpasbaar naar bv. 0.02 – 0.2 mg/l  $\text{SiO}_2$ )

Bij de FIA methode wordt het monster gemengd met oplossing van heptamolybdaat in zuur milieu dat reageert met silicaten en fosfaten ter vorming van molybdosilicaat en molybdofosforzuur. Deze laatste wordt afgebroken met oxaalzuur. De molybdosilicaat

wordt dan gereduceerd tot molybdeen blauw met tin(II)chloride. De absorptantie wordt gemeten bij 720 nm en is een maat voor het aanwezige SiO<sub>2</sub> gehalte.

Bij de CFA methode wordt het monster gemengd met een oplossing van heptamolybdaat in zuur milieu dat reageert met silicaten en fosfaten ter vorming van molybdosilicaat en molybdofosforzuur. Deze laatste wordt afgebroken met oxaalzuur. De molybdosilicaat wordt dan gereduceerd tot molybdeen blauw met ascorbinezuur. De absorptantie wordt gemeten bij 810 nm en is een maat voor het aanwezige SiO<sub>2</sub> gehalte.

ISO 18412:2005 Water quality – Determination of chromium(VI) - Photometric method for weakly contaminated water.<sup>65</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van chroom(VI) in drinkwater in een concentratiegebied tussen 2 µg/l en 50 µg/l. De methode kan ook worden toegepast voor weinig verontreinigd grond- en oppervlaktewater, mits de matrix geen interfererende reducerende componenten bevat.

Chroom(VI) reageert met 1,5-difenylcarbazine ter vorming van een rood-violet gekleurd chroom-1,5-difenylcarbazon complex. De absorptantie van dit complex wordt gemeten bij 540 nm.

ISO 22743:2006 Water quality -- Determination of sulfates -- Method by continuous flow analysis (CFA).<sup>66</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van sulfaten met een doorstroomanalysestelsel (CFA) in een werkgebied van 30 tot 300 mg/l. De methode is toepasbaar voor verschillende watertypen zoals, grondwater, drinkwater en afvalwater.

Sulfaat reageert in zuur midden met bariumchloride tot bariumsulfaat. De overmaat bariumchloride reageert vervolgens met methylthymolblauw in een alkalisch midden ter vorming van het chelaat barium methylthymolblauw. De absorptantie van het vrije niet chelaat methylthymolblauw wordt gemeten bij 460 nm in een doorstroomdetector. Andere metalen zoals calcium, magnesium, ijzer en aluminium worden voorafgaandelijk aan de reactie met barium verwijderd mbv een ionenuitwisselaar.

ISO 23913:2006 Water quality - Determination of chromium(VI) - Method using flow analysis (FIA and CFA) and spectrometric detection.<sup>67</sup>

Deze standaard beschrijft de doorstroominjectie analyse (FIA) en de continue doorstroomanalyse (CFA) methode voor de bepaling van chroom(VI) in verschillende types water. Volgende concentratiegebieden zijn van toepassing: voor FIA: 20 µg/l tot 200 µg/l en 200 µg/l tot 2000 µg/l voor oppervlaktewater, uitlogingen en afvalwater; voor CFA: 2 µg/l tot 20 µg/l en 20 µg/l tot 200 µg/l voor drinkwater, grondwater, oppervlaktewater, uitlogingen en afvalwater.

Chroom(VI) reageert met 1,5-diphenylcarbazine ter vorming van een rood-violet chroom-1,5-diphenylcarbazon complex. De absorptantie van dit complex wordt gemeten bij 544 nm.

ISO/CD 29441:2007 Water quality – Determination of total nitrogen after UV digestion – Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection.<sup>23</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van totaal stikstof na inline UV digestie in verschillende types water (zoals grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater) in een (massa)concentratiegebied van 2 mg/l tot 20 mg/l voor totaal stikstof.

NBN EN 12260:2003 Water quality – Determination of nitrogen – determination of bound nitrogen (TN<sub>b</sub>), following oxidation to nitrogen oxides.<sup>68</sup>

Deze methode beschrijft de bepaling van het stikstofgehalte in water onder de vorm van vrije ammonium, ammonium, nitriet, nitraat en organische stikstofverbindingen die door oxidatie kunnen omgezet worden naar stikstofdioxide. De bepaling wordt uitgevoerd met een chemiluminescence detector. Opgelost stikstofgas wordt niet bepaald met deze methode. Oxidatie wordt uitgevoerd door een katalytische verbranding van de N-verbindingen in een zuurstofatmosfeer bij meer dan 700°C, tot stikstofdioxide. Reactie met ozone resulteert in electronisch geëxciteerde stikstofdioxide waarvan de stikstof concentratie bepaald wordt door chemiluminescentie.

Afhankelijk van het gebruikte monstervolume, is de bepaling mogelijk tot 200 mg/l N, bij hogere concentraties dient het monster verdund te worden. De detectielimiet bedraagt 0,5 mg/l N, afhankelijk van het gebruikte monstervolume.



## 6 ONTWIKKELINGEN/ADDITIONELE METHODEN

Op de commerciële markt zijn ontwikkelingen/methoden lopende welke momenteel nog niet vertaald zijn in ISO of EN normen. Een aantal van deze methoden zijn wel opgenomen in de Nederlandse NEN normen en de EPA methoden. Bijgevolg worden deze methoden hieronder beschreven.

NEN 6604:2007 Water - Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie.<sup>69</sup>

De norm beschrijft een methode voor de geautomatiseerde uitvoering van spectrofotometrische en turbidimetrische analyses met een discreet analysesysteem voor de bepaling van ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat. Het toepassingsgebied is grond-, drink-, oppervlakte-, afval- en ketelwater.

*Ammonium* reageert met hypochloriet, gevormd door alkalische hydrolyse van natriumdichloorisocyanuraat, en met salicylaat bij een pH van ca. 12,6 in aanwezigheid van natriumnitroprusside als katalysator onder vorming van een blauw gekleurde verbinding. Het reagens bevat citraat om storing door kationen, met name calcium en magnesium te maskeren. De extinctie bij 660 nm is een maat voor het ammoniumgehalte. (Deze methode is gebaseerd op NEN-ISO 7150-1). Werkgebied: 0,05 mg N/l tot 2,0 mg N/l.

*Nitraat* wordt met hydrazinesulfaat gereduceerd tot nitriet. Zowel het hierdoor ontstane nitriet als het al in het monster aanwezige nitriet reageert vervolgens met sulfanilamide en naphthylethyleendiamine (NED) tot een rood gekleurde diazoverbinding. De extinctie gemeten bij 540 nm is een maat voor de aanwezige hoeveelheid nitraat. Deze methode is gebaseerd op de methode uit het HMSO-document. Met deze methode wordt het gehalte aan totaal geoxideerd stikstof bepaald. Voor het feitelijke nitraatgehalte behoort voor het nitrietgehalte te worden gecorrigeerd. Nitraat kan ook worden bepaald door het aanwezige nitraat tot nitriet te reduceren met een cadmiumkolom, dit kan zowel on-line als off-line. Het gevormde nitriet wordt dan gemeten volgens de methode die hier wordt beschreven. Werkgebied: 0,1 mg N/l tot 6,0 mg N/l.

*Chloride* reageert met kwik(II)thiosyanaat onder vorming van het niet-geïoniseerde (maar wel oplosbare) kwik(II)chloride en een equivalente hoeveelheid vrij thiocynaat. Thiocynaat vormt met ijzer(III) een roodgekleurd ijzer(III)thiocynaatcomplex. De extinctie bij 480 nm is een maat voor het chloridegehalte. Werkgebied: 5 mg Cl/l tot 500 mg Cl/l.

*Fosfaat* reageert in zuur milieu met molybdaat en antimoonkaliumtartraat. Het hierbij ontstane complex wordt door reductie met ascorbinezuur omgezet in een blauw gekleurde verbinding. De extinctie bij 880 nm is een maat voor het ortho-fosfaatgehalte. De methode is afgeleid van de methode uit het HMSO-document vergelijkbaar met NEN-EN-ISO 6878. Werkgebied: 0,01 mg P/l tot 1,00 mg P/l.

*Sulfaat* vormt in zuur milieu een neerslag met bariumchloride. De ontstane troebelheid van de oplossing wordt gemeten bij 540 nm en is een maat voor het sulfaatgehalte. Voor de turbidimetrische meting kunnen verschillende golflengten worden gebruikt. Werkgebied: 5 mg SO<sub>4</sub>/l tot 200 mg SO<sub>4</sub>/l.

*Silicaat* vormt in zuur milieu met molybdaat een geel silicaatmolybdaatcomplex. Door reductie met ascorbinezuur wordt een blauwgekleurd silicaatmolybdaatcomplex gevormd. Oxaalzuur wordt toegevoegd om storing door fosfaat tegen te gaan. De extinctie bij 810 nm is een maat voor het silicaatgehalte. Werkgebied: 0.05 mg SiO<sub>2</sub>/l tot 6 mg SiO<sub>2</sub>/l.

#### NEN 6608:1996 Water – Fotometrische bepaling van het sulfidegehalte<sup>70</sup>

Deze norm beschrijft een fotometrische methode voor de bepaling van het gehalte aan opgeloste sulfide en het totale sulfidegehalte in alle types water met een sulfidegehalte van ten minste 0.1 mg/l. Voor de bepaling van de opgeloste sulfiden worden de watermonsters voorafgaandelijk gefiltreerd om gesuspendeerd materiaal en sulfiden met een lage oplosbaarheid te verwijderen.

De bepaling van het totale sulfidegehalte omvat het opgeloste sulfide en de in zuur milieu oplosbare metaalsulfiden. Het monster wordt verwarmd bij 95°C en na toevoeging van zwavelzuur wordt door destillatie H<sub>2</sub>S vrijgezet welke onder een N<sub>2</sub> stroom wordt overgebracht in een absorptievloeistof.

#### NEN 6589:2005 Water - Potentiometrische bepaling van het gehalte aan totaal anorganisch fluoride met doorstroomsystemen (FIA en CFA)<sup>71</sup>

Deze norm beschrijft doorstroommethodes voor zowel het doorstroominjectiesysteem ("flow injection analysis" (FIA)) als het continu doorstroomanalysestelsel ("continuous flow analysis" (CFA)) met potentiometrische detectie voor de bepaling van het gehalte aan totaal anorganisch fluoride in water. Deze norm is van toepassing op regenwater, drinkwater, grondwater, oppervlaktewater, afvalwater en eluaten van bouwstoffen, met een totaal anorganisch fluoridegehalte van 0,02 mg/l tot 0,5 mg/l of met een fluoridegehalte van 0,2 mg/l tot 2,0 mg/l.

Bij FIA wordt het monster geïnjecteerd in een dragerstroom die bestaat uit water. De dragerstroom wordt continue gemengd met een ionensterktebuffer (TISAB). Bij CFA wordt het monster direct gemengd met een ionensterktebuffer (TISAB). De TISAB bevat CDTA en citraat waardoor de pH constant wordt gehouden en complex gebonden fluoride wordt gedemaskerd. Om een stabiel basissignaal en een snelle potentiaalinstelling te verkrijgen bevat de TISAB tevens een kleine hoeveelheid fluoride. Het fluoride wordt potentiometrisch gemeten.

#### NEN 6645: 2005 Water - Monstervoorbehandeling voor de fotometrische bepaling van de som van de gehalten aan ammoniumstikstof en aan organisch gebonden stikstof en van het totale gehalte aan fosforverbindingen met een doorstroomanalysestelsel - Ontsluiting met zwavelzuur en kaliumsulfaat.<sup>72</sup>

Deze norm beschrijft een methode voor de voorbehandeling van watermonsters met zwavelzuur en kaliumsulfaat. Bij deze monstervoorbehandeling worden stikstof- en fosforverbindingen zo omgezet dat in hetzelfde monster zowel een fotometrische bepaling van de som van de gehalten aan de ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof volgens NEN 6646 (doorstroomanalysestelsel), als van het totale gehalte aan fosforverbindingen volgens NEN-ISO 15681-2, met een doorstroomanalysestelsel mogelijk is. De norm is bedoeld te worden toegepast bij het onderzoek van alle soorten water met een gehalte aan ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof van ten minste 0,05 mg/l aan N en met een totaal gehalte aan fosforverbindingen van ten minste 0,01 mg/l aan P.

EPA Method 218.6 Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, groundwater, and industrial wastewater effluents by ion chromatography.<sup>73</sup>

De ionchromatografische methode beschrijft de bepaling van chroom(VI) in water zoals drink-, grond- en afvalwater in een concentratiebereik van 1-5000 µg/l. Werkgebied is afhankelijk van monstervolume.

Na filtratie over 0.45 µm membraanfilter wordt het monster met een geconcentreerde bufferoplossing op pH 9-9.5 gebracht. Een bepaald volume (50 – 250µl) wordt in de ionenchromatograaf geïnjecteerd, waarna een beschermingskolom alle organische stoffen verwijdert vooraleer Cr(VI) als CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> wordt gescheiden op een anionen uitwisselingskolom. Post-kolom derivatisering van hexavalent chroom met 1,5 diphenylcarbazide wordt gevolgd door detectie van het gekleurde complex bij 530 nm.

WAC/III/C/022 Spectrofotometrische bepaling van opgelost fluoride met een doorstroomanalysestelsel.

Deze methode beschrijft de bepaling van opgelost fluoride met het doorstroomanalysestelsel in water en waterige extracten en is gebaseerd op de methode beschreven in Standard Methods 4500-F (E. Complexone Method). De methode is toepasbaar in het concentratiegebied van 0.2 tot 1.0 mg F/l.

De bepaling is gebaseerd op de Alizarin fluorineblauw methode. Het watermonster wordt gemengd met een destillatiereagens (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-oplossing). Vervolgens wordt het monster gedestilleerd bij 150°C. Het destillaat wordt samengevoegd met het kleurreagens waardoor een blauwe kleur ontstaat die spectrofotometrisch bepaald wordt in een doorstroomfotocel bij 620 nm. Negatieve interferenties die kunnen optreden door vorming van niet gedissocieerde, stabiele fluoride complexen met kationen (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) worden uitgeschakeld door de destillatie.

DIN38405-D4:1985 Bestimmung von Fluorid<sup>74</sup>

Deze standaard beschrijft een methode voor de bepaling van opgelost fluoride in drinkwater en weinig verontreinigde water, en sommige oppervlaktewaters in een concentratiegebied van 0.2 mg/l tot 2.0 g/l fluoride. De methode omvat een rechtstreekse meting met een ion-selectieve elektrode.

## 7 PRESTATIEKENMERKEN PER PARAMETER

### 7.1 Ammonium

De analysetechnieken beschreven in de normmethoden voor de bepaling van ammonium in water zijn ionenchromatografie, manuele spectrometrie, doorstroomanalysestelsel met fotometrische detectie, en een discreet analyser met spectrofotometrische detectie.

#### 7.1.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en -termijn</i>
Ammonium	250 ml	P of G		<ul style="list-style-type: none"> <li>- onmiddellijk na staalname, 24 uur</li> <li>- in diepvries (-20°C), 1 maand</li> <li>- aanzuren met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tot pH 1-2, gekoeld (1 - 5°C), 21 dagen</li> </ul>

<sup>(1)</sup>P: plastic, G: glas

Conservering zoals beschreven in ISO 11732:

Analyse onmiddellijk na staalname. Bij bewaringstijden tot 24 uur, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> toevoegen tot pH 2 en bewaren in het donker bij 2 – 5°C.

In uitzonderlijke gevallen mogen de monsters tot 2 weken bewaard worden, mits de toepasbaarheid van deze conservering vooraf is gecontroleerd.

Conservering zoals beschreven in ISO 14991:

Filtratie na staalname en aanzuren met HNO<sub>3</sub> tot pH 3 om bacteriëngroei tegen te gaan. Analyses binnen 24 uur.

#### 7.1.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 14 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van ammonium in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 14: Interferenties voor ammonium**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
ISO 5664:1984 (Destillatie+titratie)	Positieve interferentie van urea, vluchtige amines
ISO 7150-1:1984 (Manuele spectrometrie)	Aniline, ethanolamine, magnesium (neerslagvorming in zoutachtig water), en sterk zure of base
ISO 11732:2005 (Doorstroomanalyse)	FIA: Vluchtige amines (voorkomen door destillatie van het monster bij pH

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
	<p>5.8)  Als pH 12 niet wordt bereikt bij toevoeging van alkalisch reagentia, voorafgaandelijk monster op pH 3 tot 5 brengen met NaOH.  Hoge concentratie aan metaalionen kan resulteren in neerslagvorming (voorkomen door toevoeging van EDTA).  Monsters met een totale zoutconcentratie groter dan 10 g/l verdunnen.  Bij aanwezigheid van deeltjes, filtreren</p> <p>CFA:  Laag moleculaire amines  Als pH 12 niet wordt bereikt bij toevoeging van alkalisch reagentia, voorafgaandelijk monster op pH 3 tot 5 brengen met NaOH.  Hoge concentratie aan metaalionen kan resulteren in neerslagvorming (voorkomen door toevoeging van EDTA).  Om storende organische matrix (verbindingen met een hogere molaire massa) te verwijderen, mag het monster worden gedialyseerd, indien noodzakelijk in een onlineproces. Als alternatief kan het monster door actieve kool worden gefiltreerd, mits veranderingen van de massaconcentratie van ammonium in het monster kunnen worden uitgesloten.  Deeltjes in het monster kunnen leiden tot verstopping van de transportleidingen en zullen de fotometrische meting storen. Grotere deeltjes (&gt;0,1mm) kunnen door membraanfiltratie verwijderd worden, kleinere deeltjes door dialyse.</p>
ISO 14911:1998 (IC)	<p>Organische zuren zoals aminozuren en alifatische amines.  Hoge concentraties aan andere kationen kunnen interfereren (voorkomen door gebruik van complexerend reagens), alsook grote concentratieverschillen tussen ammonium en natrium.  Vaste deeltjes en organische verbindingen verkorten de levensduur van de scheidingskolom.</p>
NEN 6604:2007 (Discrete analyser)	<p>Kationen (Ca en Mg), maskeren met citraat. In zoute monsters kan deze storing desondanks toch voorkomen als de complexerende capaciteit van het citraat wordt overschreden. Voorkomen door het uitvoeren van een destillatie volgens ISO 7150-1.  Destillatie toepassen bij gekleurde monsters.  Exteem hoge of lage pH kunnen de complexvorming storen.  Primaire amines en bestanddelen die hypochloriet reduceren, storen.</p>

### 7.1.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 15 wordt voor ammonium de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

**Tabel 15: Prestatiekenmerken voor ammonium**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens<sup>(1)</sup></i>
ISO 5664:1984	Destillatie + titratie	<p>Bij 250 ml:  AG: 0.2 mg NH<sub>4</sub>-N/l  Werkgebied bij 10 ml:  tot 10 mg NH<sub>4</sub>-N</p>	<p>Standaardoplossing:  c=4 mg/l CV<sub>R</sub>= 5.8%  Standaardoplossing:  c=40 mg/l CV<sub>R</sub>= 1.4%  Afvalwater:</p>

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
			x=35 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.0% Afvalwater: x=1.8 mg/l CV <sub>R</sub> = 8.8%
ISO 7150-1:1984	Manuele spectrometrie	Bij 40 ml en 40 mm optische weglengte: AG: 0.003 tot 0.008 mg NH <sub>4</sub> -N/l Werkgebied bij 40 ml: tot 1 mg NH <sub>4</sub> -N/l	Standaardoplossing: c=1 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.5 – 3.8% Putwater: x=0.22 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.8 – 4.6% Afvalwater: x=0.88 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.0 – 3.0%
ISO 11732:2005	Doorstroomanalyse (CFA en FIA)	Werkgebied: 0.1 – 10 mg NH <sub>4</sub> -N/l	<b>CFA + fotometrische detectie:</b> Drinkwater: x=0.30 mg/l CV <sub>R</sub> = 7.6% x=0.92 mg/l CV <sub>R</sub> = 8.4% Oppervlaktewater: x=0.56 mg/l CV <sub>R</sub> = 7.1% x=0.96 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.7% x=2.6 mg/l CV <sub>R</sub> = 10% x=8.2 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.8% Huishoudelijk afvalwater: x=3.0 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.3% x=8.5 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.6% Industrieel afvalwater: x=2.7 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.7% x=8.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.5% <b>FIA + fotometrische detectie:</b> Drinkwater: x=0.28 mg/l CV <sub>R</sub> = 9.8% x=0.90 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.2% Oppervlaktewater: x=0.53 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.9% x=0.92 mg/l CV <sub>R</sub> = 8.1% x=2.5 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.9% x=8.0 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.6% Huishoudelijk afvalwater: x=2.9 mg/l CV <sub>R</sub> = 6.7% x=8.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.0% Industrieel afvalwater: x=2.5 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.1% x=8.0 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.4%
ISO 14911:1998	Ionenchromatografie	Werkgebied (10 µl): 0.1 – 10 mg NH <sub>4</sub> -N/l	Synthetisch water: x=0.24 mg/l CV <sub>R</sub> = 26% Drinkwater: x=0.52 mg/l CV <sub>R</sub> = 15% Drinkwater: x=1.03 mg/l CV <sub>R</sub> = 17% Rivierwater: x=1.02 mg/l CV <sub>R</sub> = 46% Rivierwater: x=1.70 mg/l CV <sub>R</sub> = 51% Huishoudelijk afvalwater: x=3.18 mg/l CV <sub>R</sub> = 29% Huishoudelijk afvalwater: x=11.4 mg/l CV <sub>R</sub> = 23%
NEN 6604:2007	Discrete analyser	Werkgebied:	Geaddeerd oppervlaktewater:

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
		0.05 tot 2 mg NH <sub>4</sub> -N/l AG: Bij oppervlaktewater: 0.1 mg N/l Bij effluent: 0.3 mg N/l	x=0.97 mg N/l CV <sub>R</sub> = 4% Rec=97% Geadeerd effluent: x=0.94 mg N/l CV <sub>R</sub> = 8% Rec=94%

<sup>(1)</sup> CFA: continue doorstroomanalyse; FIA: doorstroominjectiesysteem; Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

## 7.2 Chloride

Chloride is één van de meest voorkomende anorganische anionen in water en afvalwater. De analysetechnieken beschreven in de normmethoden voor de bepaling van chloride in water zijn ionenchromatografie, zilvernitraat titratie, doorstroomanalysestelsel met fotometrische en potentiometrische detectie, en een discreet analyser met spectrofotometrische detectie.

### 7.2.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en -termijn</i>
Chloride	25 ml	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand

<sup>(1)</sup>P: plastic, G: glas

### 7.2.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 16 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van chloride in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 16: Interferenties voor chloride**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
ISO 10304-1:2007 (IC)	Organische en anorganische zuren; Metalen kunnen interfereren, eventueel verwijderen van speciale kationenuitwisselaar; pH wijzigingen kunnen neerslagvorming veroorzaken, aanpassing van de pH van het monster aan de pH van het eluens kan dit vermijden; Vaste deeltjes en organische verbindingen verkorten de levensduur van de scheidingskolom.
ISO 10304-4:1997 (IC)	Organische zuren, Fluoride, carbonaat, nitriet en nitraat
ISO 9297:1989 (Titrimetrie)	Substanties welke onoplosbare zilvercomponenten vormen zoals bromide, jodide, sulfide, cyanide, hexacyanoferraat(II) en hexacyanoferraat(III),

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
	Componenten welke complexen met zilverionen vormen zoals ammonium en thiosulfaat ionen; Gekleurde en troebele oplossingen
ISO 15682:2000 (Doorstroomanalyse)	Fotometrische methode: Produkten welke thiocynaat vrijzetten zoals bromide en jodide ionen ( $Br > 30 \text{ mg/l}$ ), Produkten welke kleurreactie ondergaan met de reagentia zoals thiocynaat en sulfide ionen (indien sulfide aanwezig, waterstofperoxide toevoegen), Filtratie van het monster is aangewezen voor monsters met deeltjesgrootte groter dan $100 \mu\text{m}$ om verstoppingen te vermijden. pH waarde van de monsters aanpassen tussen 3 en 10 Potentiometrische methode: Substanties welke onoplosbare zilvercomponenten vormen zoals bromide, jodide, sulfide (indien sulfide aanwezig, waterstofperoxide toevoegen), Componenten welke complexen met zilverionen vormen zoals cyanide en thiosulfaat ionen (Indien Br, I, CN-ionen aanwezig, kaliumbromaat en salpeterzuur toevoegen)
NEN 6604:2007 (Discrete analyser)	Bromide, jodide, sulfide en thiocynaat worden als chloride bepaald, Thiocynaat, cyanide, nitriet, ammonia en niet-ionogene detergents

### 7.2.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 17 wordt voor chloride de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

**Tabel 17: Prestatiekenmerken voor chloride**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
ISO 10304-1:2007	Ionenchromatografie	Werkgebied: $0.1 \text{ mg/l}$ tot $50 \text{ mg/l}$	Synthetische standaard: $c=15 \text{ mg/l}$ $CV_R= 6.2\%$ Rec=103% Drinkwater: $x=21.6 \text{ mg/l}$ $CV_R= 4.8\%$ Gedopeerd drinkwater: $c=32 \text{ mg/l}$ $CV_R= 4.8\%$ Rec=95% Oppervlaktewater: $x=13 \text{ mg/l}$ $CV_R= 7.5\%$ Industrieel afvalwater: $x=3658 \text{ mg/l}$ $CV_R= 3.3\%$ Huishoudelijk afvalwater: $x=228 \text{ mg/l}$ $CV_R= 4.9\%$ Huishoudelijk afvalwater: $x=377 \text{ mg/l}$ $CV_R= 3.2\%$ Industrieel afvalwater: $x=707 \text{ mg/l}$ $CV_R= 9.3\%$
ISO 10304-4:1997	Ionenchromatografie	Werkgebied: $0.1 \text{ mg/l}$ tot $50 \text{ mg/l}$	Synthetische water: $c=16 \text{ mg/l}$ $CV_R= 5.2\%$ Rec=101%



<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
			Drinkwater: x=60 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.3% Rec=100% Rivierwater: x=68 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.2% Rec=100% Zwembadwater: x=80 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.1% Rec=90%
ISO 9297:1989	Titrimetrisch	Werkgebied: 5 mg/l tot 150 mg/l	Drinkwater: c=13 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.5% Gedopeerd drinkwater: x=64 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.2% Afvalwater: x=107 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.2%
ISO 15682:2000	Doorstroomanalyse	Werkgebied: 1 mg/l tot 1000 mg/l	<b>CFA + fotometrische detectie:</b> Water: x=4.9 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.4% Rec=100% Rivierwater: x=138 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.3% Rec=100% Industrieel afvalwater: x=3904 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.2% Rec=95% <b>FIA + fotometrische detectie:</b> Water: x=4.9 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.8% Rec=100% Rivierwater: x=136 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.4% Rec=96% Industrieel afvalwater: x=3893 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.7% Rec=95% <b>CFA+FIA + potentiom. detectie:</b> Water: c=4.8 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.1% Rec=98% Rivierwater: x=135 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.0 % Rec=95% Industrieel afvalwater: x=3888 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.8% Rec=95%
NEN 6604:2007	Discrete analyser	Werkgebied: 5 mg/l tot 500 mg/l AG: Bij oppervlaktewater: 5 mg/l Bij effluent: 10 mg/l	Geadeerd oppervlaktewater: x=245 mg/l CV <sub>R</sub> = 7% Rec=98% Geadeerd effluent: x= 239 mg/l CV <sub>R</sub> = 6% Rec=96%

<sup>(1)</sup> CFA: continue doorstroomanalyse; FIA: doorstroominjectiesysteem; Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

## 7.3 Chroom(VI)

De analysetechnieken beschreven in de normmethoden voor de bepaling van chroom(VI) in water zijn manuele spectrofotometrie met 1,5-diphenylcarbazine (met en zonder monstervoorbehandeling) en doorstroomanalysestelsel met fotometrische detectie.

### 7.3.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en -termijn</i>
Chroom(VI)	20 ml	P of G	Reductie- en oxidatieprocessen tijdens bewaring kunnen het monster veranderen	- gekoeld (1 – 5°C), 24 uur

<sup>(1)</sup>P: plastic, G: glas

### 7.3.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 18 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van chroom(VI) in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 18: Interferenties voor chroom(VI)**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
ISO 11083:1994 (Spectrofotometrie met en zonder monstervoorbehandeling)	Lood, barium en zilver ionen (zouten); Hexavalent molybdeen, kwik en ijzer(III); Chroom(III) en andere interfererende metaal ionen; Oxidantia en reductantia: Ammonium-N >500 mg/l en amines; Vanadium >4 mg/l ; molybdeen >200 mg/l ; kwik >200mg/l.
ISO 18412:2005 (Spectrofotometrie zonder monstervoorbehandeling)	Reductantia Geen interferentie: van sulfide indien < 0.2 mg/l en van oxidantia voor desinfectie zoals chlorine (< 0,6 mg/l), chlorine dioxide (< 0,4 mg/l), ozone (< 0,1 mg/l) en waterstofperoxide (< 0,2 mg/l).
ISO 10304-3:1997 (IC met UV detectie)	No interferences
EPA 218.6 (IC met 1,5-diphenylcarbazine spectrofotometrische detectie)	In zuur milieu reductie van Cr(VI) naar Cr(III)
ISO 23913:2006 (FIA en CFA)	Reductantia sulfide > 0.2 mg/l Geen interferentie: van oxidantia voor desinfectie zoals chlorine (< 0,6

	mg/l), chlorine dioxide (< 0,4 mg/l), ozone (< 0,1 mg/l) en waterstofperoxide (< 0,2 mg/l). Andere oxidantia zoals peroxyazijnzuur of permanganaat. Sterk alkalische of gebufferde monstes kunnen negatieve bias geven. Fe(III) ionen > 10 mg/l (Negatieve bias van 8% bij concentratie tussen 10 en 100 mg/l) Gekleurde en troebele oplossingen.
--	---

De methode beschreven in ISO 18412 is een spectrofotometrische bepaling met 1,5-diphenylcarbazine zonder monstervoorbehandeling en is van toepassing voor drinkwater, alsook voor licht vervuild water en oppervlaktewater mits er geen interfererende reductantia aanwezig zijn.

Bij de bepaling van chroom(VI) in afvalwater moeten de interferenten verwijderd worden vooraleer de analytische bepaling kan uitgevoerd worden. Bij voorkeur wordt een ionchromatografische scheiding uitgevoerd voor het verwijderen van deze interferenten, gevolgd door een UV detectie (ISO 10304-3) of een spectrofotometrische detectie met 1,5-diphenylcarbazine (EPA 218.6). Deze laatste methode is gevoeliger dan de eerste methode.

Alternatief kan de voorbehandelingsstap opgenomen in ISO 11083 worden toegepast. In deze normmethode is een beschrijving opgenomen op welke manier waters dienen behandeld te worden die oxiderende en reducerende verbindingen bevatten. Het afvalwater dient op pH 7.5 à 8 gebracht te worden met natriumhydroxide of fosforzuur. Aan het monster wordt aluminiumsulfaat oplossing toegevoegd. Een pH waarde tussen 7.0 en 7.2 dient bekomen te worden en, indien nodig, dient fosforzuur toegevoegd te worden. Vervolgens wordt een overmaat sulfiet toegevoegd. Deze oplossing minstens 2 uur laten staan, decanteren en filteren. Vervolgens kan de analytische bepaling worden uitgevoerd. Echter de ionchromatografische scheidingsmethode geniet de voorkeur boven deze voorbehandelingsstap voor de bepaling van chroom(VI) in afvalwater.

### 7.3.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 19 wordt voor chroom(VI) de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

**Tabel 19: Prestatiekenmerken voor chroom(VI)**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
ISO 11083:1994	Spectrofotometrie met 1,5-diphenylcarbazine, al dan niet met monstervoorbehandeling	Werkgebied: 0.05 tot 3 mg/l	Oppervlaktewater: x=0.067 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.5% Rec=93% Huishoudelijk effluent: x=0.166 mg/l CV <sub>R</sub> = 6.9 % Rec=92% Behandeld effluent: x=0.543 mg/l CV <sub>R</sub> = 20% Rec=86% Behandeld effl. (galvanische ind.): x=1.112 mg/l CV <sub>R</sub> = 7.9% Rec=94%
ISO 18412:2005	Fotometrie met 1,5-diphenylcarbazine zonder	Werkgebied: 2 tot 50 µg/l	Gedopeerd drinkwater: x=8.5 µg/l CV <sub>R</sub> = 9.2% Gedopeerd drinkwater:

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
	monstervoorbehandeling		x=44.1 µg/l CV <sub>R</sub> = 3.2 % Gedopeerd ongezuiverd water x=23.6 µg/l CV <sub>R</sub> = 6.4%
ISO 10304-3:1997	Ionenchromatografie met UV-detectie	Werkgebied: 0.05 tot 50 mg CrO <sub>4</sub> /l	
EPA 218.6	IC scheiding met 1,5-diphenylcarbazine spectrofotometrische detectie	Werkgebied: 1 tot 5000 µg/l (afh. van injectievolume)	<b>Reagentia water (c: 6 – 690 µg/l)</b> Gemidd. Rec: x=1.020c + 0.592 Totale stdev: S <sub>R</sub> =0.035x + 0.893 <b>Matrix water (c: 6 – 690 µg/l)</b> Gemidd. Rec: x=0.989c – 0.411 Totale stdev: S <sub>R</sub> =0.059x + 1.055
ISO 23913:2006	FIA en CFA	Werkgebied: <b>FIA:</b> 20- 200 µg/l 200 – 2000 µg/l <b>CFA:</b> 2- 20 µg/l 20- 200 µg/l	<b>FIA</b> Drinkwater+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : x=128.7 µg/l CV <sub>R</sub> = 4.7% Rec=99% Drinkwater+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : x=505 µg/l CV <sub>R</sub> = 3.0% Rec=101% Oppervlaktewater+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : x=67.3 µg/l CV <sub>R</sub> = 6.7% Rec=96% Oppervlaktewater+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : x=1548 µg/l CV <sub>R</sub> = 3.1% Rec=97% Afvalwater+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : x=50.3 µg/l CV <sub>R</sub> = 7.7% Rec=93% Afvalwater+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : x=349 µg/l CV <sub>R</sub> = 5.1% Rec=97% <b>CFA</b> Drinkwater+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : x=16.4 µg/l CV <sub>R</sub> = 5.4% Rec=92% Drinkwater+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : x=128 µg/l CV <sub>R</sub> = 1.6% Rec=98% Oppervlaktewater+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : x=6.59 µg/l CV <sub>R</sub> = 16% Rec=94% Oppervlaktewater+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : x=70 µg/l CV <sub>R</sub> = 1.2 % Rec=100% Afvalwater+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : x=15.6 µg/l CV <sub>R</sub> = 9.0% Rec=97% Afvalwater+K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : x=52.3 µg/l CV <sub>R</sub> = 2.3% Rec=97%

<sup>(1)</sup> CFA: continue doorstroomanalyse; FIA: doorstroominjectiesysteem; Validatiegegevens (X: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

## 7.4 Cyanide

Bij de analyse van watermonsters onderscheiden we de vrije cyaniden en de totale cyaniden. Voor meer duiding van de verschillende cyanidevormen wordt verwezen naar paragraaf 3.1 op pagina 15. De analysetechnieken beschreven in de normmethoden voor de bepaling van de totaal cyaniden in water zijn spectrometrie voorafgegaan door een destillatie en een doorstroomanalyzesysteem met fotometrische detectie. Voor de bepaling van vrije cyaniden is enkel het doorstroomanalyzesysteem opgenomen omdat in voorgaand onderzoek<sup>5</sup> reeds werd aangegeven dat een manuele destillatie hiervoor niet kan toegepast worden.

### 7.4.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en –termijn</i>
Cyanide totaal	25 ml	P		- NaOH toevoegen tot pH > 12, gekoeld (1 – 5°C) in het donker, 7 dagen
Cyanide vrije	25 ml	P		- NaOH toevoegen tot pH > 12, gekoeld (1 – 5°C) in het donker, 7 dagen

<sup>(1)</sup>P: plastic, G: glas

Conservering zoals beschreven in ISO 14403:

Conserveren met NaOH tot pH 12, bewaring in het donker, analyse zo snel mogelijk en ten laatste binnen de 3 dagen.

### 7.4.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 20 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van cyanide in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 20: Interferenties voor cyanide**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
ISO 6703-1:1984 (Totaal CN)	Diverse ionen waarbij de belangrijkste: Nitraat > 500 mg/l, nitriet > 500 mg/l, carbonaat > 1000 mg/l, thiosulfaat > 1000 mg/l, sulfide > 500 mg/l Aldehyden, vetzuren Bij spectrometrie: gekleurde en troebele oplossingen; oxiden van stikstof of zwaveldioxide; stoffen die de reactie met choramine-T beïnvloeden
ISO 6703-2:1984 (Gemakkelijk vrijzetbare CN)	Idem ISO 6703-1:1984
ISO 14403:2002 (Totaal en vrije CN)	Oxiderende stoffen zoals chlorine Sulfiden > 60 mg/l

In het VITO laboratorium werden verschillende testen uitgevoerd om de invloed van diverse interferenten op de totaal cyanide bepaling na te gaan. Deze kunnen als volgt worden samengevat:

- Nitraat in aanwezigheid van organische stof: geen interferentie in het gebied tot 1000 mg/l.
- Nitriet in aanwezigheid van organische stof: interferentie vanaf 5 mg/l.
- Carbonaat: interferentie vanaf 500 mg/l.
- Sulfiet: interferentie lager dan 0.5 mg/l
- Thiosulfaat: interferentie lager dan 1000 mg/l

Een gedetailleerde beschrijving van de resultaten is terug te vinden in het VITO rapport 2002/MIM/R/11<sup>5</sup>.

Voor de bepaling van de vrije cyaniden werd in dezelfde studie aangetoond dat het noodzakelijk is om het monster af te schermen van het licht. Het afschermen van de carousel met een niet-lichtdoorlatend afdekscherm is noodzakelijk om geen fotodecompositie van complex gebonden ijzer cyaniden te bekomen.



**Figuur 8:** Voorbeeld afscherming cyanide carousel

### 7.4.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 21 wordt voor de parameter cyanide de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

**Tabel 21: Prestatiekenmerken voor cyanide**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
ISO 6703-1:1984	Destillatie+ Fotometrie	Werkgebied 2 – 25 µg/l CN	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> oplossing: x=4.4 mg/l CV <sub>R</sub> = 18% Gestabiliseerd monster: x=0.6 mg/l CV <sub>R</sub> = 28% Gestabiliseerd monster + K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> : x=1.0 mg/l CV <sub>R</sub> = 25%
ISO 6703-2:1984	NVT		
ISO 14403:2002	In-line destillatie of gas-diffusie scheiding + CFA	Werkgebied 10 – 100 µg/l CN	<b>Totaal cyanide</b> Drinkwater+K <sub>2</sub> Zn(CN) <sub>4</sub> : x=48.3 µg/l CV <sub>R</sub> = 8.1% Drinkwater+K <sub>2</sub> Zn(CN) <sub>4</sub> +K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> : x=44.7 µg/l CV <sub>R</sub> = 27% Afvalwater+K <sub>2</sub> Zn(CN) <sub>4</sub> +K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> : x=57.7 µg/l CV <sub>R</sub> = 28% Oppervlaktewater+K <sub>2</sub> Zn(CN) <sub>4</sub> +K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> : x=33.8 µg/l CV <sub>R</sub> = 26% <b>Vrije cyanide</b> Drinkwater+K <sub>2</sub> Zn(CN) <sub>4</sub> : x=45.2 µg/l CV <sub>R</sub> = 6.5% Drinkwater+K <sub>2</sub> Zn(CN) <sub>4</sub> +K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> : x=24.5 µg/l CV <sub>R</sub> = 20 %

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoomb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
			Afvalwater+K <sub>2</sub> Zn(CN) <sub>4</sub> +K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> : x=31.6 µg/l CV <sub>R</sub> = 7.9% Oppervlaktewater+K <sub>2</sub> Zn(CN) <sub>4</sub> +K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> : x=18.5 µg/l CV <sub>R</sub> = 14%

<sup>(1)</sup> CFA: continue doorstroomanalyse; Validatiegegevens (x: gemiddelde, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

## 7.5 Fenolindex

De analysetechnieken beschreven in de normmethoden voor de bepaling van de fenolindex in water zijn spectrometrie voorafgegaan door een destillatie en/of een extractie met chloroform.

### 7.5.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en –termijn</i>
Fenolindex	25 ml	G		<ul style="list-style-type: none"> <li>- onmiddellijk na staalname, gekoeld (5 – 10°C), 24 uur</li> <li>- aanzuren met H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of HCl tot pH &lt; 4, gekoeld (1 - 5°C) in het donker, 24 uur</li> <li>- CuSO<sub>4</sub> (1 g/l) toevoegen en aanzuren met H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> tot pH &lt; 4, 21 dagen</li> </ul>

<sup>(1)</sup> G: glas

### 7.5.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 22 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van de fenolindex in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 22: Interferenties voor de fenolindex**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
ISO 6439:1990	Biologische degradatie (inhiberen door toevoeging van CuSO <sub>4</sub> in zuur milieu) Oxiderende en reducerende bestanddelen (verwijderen door toevoegen van ascorbinezuur, overmaat ascorbinzuur wordt verwijderd door destillatie) Sterk basische monsters

ISO14402:1999	<p>Aromatische amines</p> <p>Interferenties kunnen optreden indien na toevoeging van de reagentia geen pH waarde van 10-10.5 wordt bekomen. Bij deze monsters voorafgaandelijk pH aanpassen tot pH 5-7.</p> <p>Filtratie van de monsters is noodzakelijk indien er kans bestaat op dichtslibben of blokkeren van de leidingen.</p> <p>Detergenten in afvalwater (storen zowel bij destillatie als bij fasescheiding na extractie). Indien hoge detergent concentratie aanwezig is, is methode enkel toepasbaar vanaf fenolconcentratie van 0.1 mg/l.</p> <p>Troebele monsters storen niet.</p> <p>Bij gekleurde monsters, kleur trachten te extraheren met chloroform</p>
---------------	---

In de normmethode ISO 14402:1999 wordt een destillatietemperatuur van 155°C toegepast. Onderzoek heeft uitgewezen dat bij deze temperatuur een positieve interferentie van Cl vanaf 500 mg/l optreedt. Verlaging van de temperatuur naar 125°C ondervangt deze interferentie. Bij consensus werd reeds binnen de werkgroepen afgesproken om de bepaling van de fenolindex uit te voeren bij 125°C.

### 7.5.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 23 wordt voor de parameter fenolindex de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

**Tabel 23: Prestatiekenmerken voor de fenolindex**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens<sup>(1)</sup></i>
ISO 6439:1990	Destillatie (+ chloroform extractie)+ Fotometrie	<p>Directe color. methode: AG: 0.1 mg/l (bij 50 mm cel, 100 ml destillaat)</p> <p>Chloroform extractie: AG: 0.002 mg/l (bij 500 ml destillaat, 25 ml extractie en 50 mm cel)</p>	-
ISO 14402:1999	Destillatie en/of chloroform extractie + FIA en CFA	<p>Werkgebied 0.01 – 0.1 mg/l of 0.1 tot 1 mg/l</p>	<p><b>Extractie +CFA/FIA</b></p> <p>Gedopeerd ultra puur water: x=36 µg/l CV<sub>R</sub>= 4.5% Rec=100%</p> <p>Gedopeerd ultra puur water: x=67 µg/l CV<sub>R</sub>= 24% Rec=87%</p> <p>Gedopeerd oppervlaktewater: x=55 µg/l CV<sub>R</sub>= 4.6% Rec=102%</p> <p>Gedopeerd oppervlaktewater: x=353 µg/l CV<sub>R</sub>= 4.6% Rec=99%</p> <p>Gedopeerd oppervlaktewater: x=45 µg/l CV<sub>R</sub>= 14% Rec=95%</p> <p>Gedopeerd oppervlaktewater: x=580 µg/l CV<sub>R</sub>= 19% Rec=87%</p> <p>Gedopeerd afvalwater: x=161 µg/l CV<sub>R</sub>= 30% Rec=147%</p> <p>Gedopeerd afvalwater:</p>



Normmethode	Techniek	Aantoonb.grens/ werkgebied	Validatiegegevens <sup>(1)</sup>
			x=570 µg/l CV <sub>R</sub> = 47% Rec=98% Gedopeerd afvalwater: x=167 µg/l CV <sub>R</sub> = 29% Rec=136% Gedopeerd afvalwater: x=520 µg/l CV <sub>R</sub> = 50% Rec=100% <b>Destillatie +CFA</b> Gedopeerd ultra puur water: x=35 µg/l CV <sub>R</sub> = 11% Rec=97% Gedopeerd ultra puur water: x=66 µg/l CV <sub>R</sub> = 5.9% Rec=86% Gedopeerd oppervlaktewater: x=56 µg/l CV <sub>R</sub> = 14% Rec=106% Gedopeerd oppervlaktewater: x=365 µg/l CV <sub>R</sub> = 3.7% Rec=102% Gedopeerd oppervlaktewater: x=42 µg/l CV <sub>R</sub> = 13% Rec=88% Gedopeerd oppervlaktewater: x=562 µg/l CV <sub>R</sub> = 6.4% Rec=84% Gedopeerd afvalwater: x=117 µg/l CV <sub>R</sub> = 81% Rec=107% Gedopeerd afvalwater: x=573 µg/l CV <sub>R</sub> = 26% Rec=99% Gedopeerd afvalwater: x=125 µg/l CV <sub>R</sub> = 75% Rec=102% Gedopeerd afvalwater: x=463 µg/l CV <sub>R</sub> = 21% Rec=89%

<sup>(1)</sup> CFA: continue doorstroomanalyse; FIA: doorstroominjectiesysteem; Validatiegegevens (x: gemiddelde, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

## 7.6 Fluoride

Analytisch gezien onderscheiden we de *opgeloste fluoriden* en de *totaal anorganisch gebonden fluoriden*. Deze parameters zijn operationeel gedefinieerd. Afhankelijk van de toegepaste methode kan een andere fractie bepaald worden. Voor meer duiding van de verschillende fracties wordt verwezen naar paragraaf 3.2 op pagina 18. Het al dan niet toepassen van een digestie en/of destillatiestap zal bepalen welke fluoride fractie bepaald wordt. De uiteindelijke analytische fluoride bepaling wordt uitgevoerd met ionen chromatografie, ion selectieve elektrode of een doorstroomanalyzesysteem met potentiometrische detectie. In WAC/III/C/022 is eveneens de doorstroomanalyse methode beschreven met spectrofotometrische bepaling waarbij een destillatie bij 150°C in een H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oplossing wordt uitgevoerd om interferenten te verwijderen.

### 7.6.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

Bepaling van	Aanbevolen minimaal volume	Materiaal van het recipiënt	Opmerking	Bewaringsvoorzorgen en -termijn

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en –termijn</i>
Fluoride	50 ml	P (niet PTFE)		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand

<sup>(1)</sup>P: plastic

### 7.6.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 24 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van fluoride in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 24: Interferenties voor fluoride**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
DIN 38405-D4	Complexvorming met oa. $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ en $\text{Al}^{3+}$ Stabiël Boor-fluoride complexen
ISO 10359-1:1992 (ISE)	pH tussen 5 -7 nodig om vorming van HF onder zure condities te vermijden Complexvorming met oa. $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ en $\text{Al}^{3+}$ Stabiël Boor-fluoride complexen
ISO 10359-2:1994 (ISE na digestie/destillatie)	Idem ISO 10359-1, elimineren door destillatie
ISO 10304-1:2007 (IC)	Organische en anorganische zuren; Metalen kunnen interfereren, eventueel verwijderen van speciale kationenuitwisselaar; pH wijzigingen kunnen neerslagvorming veroorzaken, aanpassing van de pH van het monster aan de pH van het eluens kan dit vermijden; Vaste deeltjes en organische verbindingen verkorten de levensduur van de scheidingskolom.
NEN 6589:2005 (FIA en CFA met ISE)	-

### 7.6.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 25 wordt voor de parameter fluoride de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Hierbij dient opgemerkt te worden dat de validatiegegevens van ISO 10359-1 zijn overgenomen van DIN 38405-D4 niettegenstaande verschillende buffers werden gebruikt. Gezien het belang van het type buffer bij de decomplexatie van de aanwezige fluoride verbindingen, kan gesteld worden dat verschillende validatieresultaten kunnen bekomen worden. Bijkomende experimenten in het VITO laboratorium hebben dit aangetoond. Voor meer duiding hieromtrent wordt verwezen naar paragraaf 8.6.2 op pagina 106.

**Tabel 25: Prestatiekenmerken voor fluoride**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens <sup>(1)</sup></i>
--------------------	-----------------	-----------------------------------	---

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
DIN 38405-D4	ISE met buffer pH 5.8 bestaande uit natriumcitraat (300 g), CDTA (22 g) <sup>iv</sup> en NaCl (60g) in 1000 ml	Werkgebied: 0.2 tot 2000 mg/l	Drinkwater: x=0.283 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.4% Drinkwater + F <sup>-</sup> : x=2.596 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.5% Drinkwater + F <sup>-</sup> + 15 mg Al + 100 mg Mg + 500 mg Ca <sup>2+</sup> : x=4.340 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.3% Gedestilleerd water + F <sup>-</sup> + 100 mg Fe + 15 mg Al + 100 mg Mg + 500 mg Ca <sup>2+</sup> : x=0.531mg/l CV <sub>R</sub> = 2.2% Rec=89% Gedestilleerd water + F <sup>-</sup> + 100 mg Fe + 15 mg Al + 100 mg Mg + 500 mg Ca <sup>2+</sup> : x=6.864 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.0% Rec=80% Gedestilleerd water + F <sup>-</sup> + 100 mg Fe + 15 mg Al + 100 mg Mg + 500 mg Ca <sup>2+</sup> : x=46.4 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.4% Rec=77%
ISO 10359-1:1992	ISE met buffer pH 5.2 bestaande uit NaCl (58 g), ijsazijn (57 ml), NaOH (150 ml) en CDTA <sup>iv</sup> (4g)	Werkgebied: 0.2 tot 2000 mg/l Bij additie van F: concentratie kan verlagen tot 0.02 mg/l	Zelfde validatiegegevens als van DIN 37405-D4
ISO 10659-2:1994	ISE na digestie en destillatie	Werkgebied: 0.2 tot 2000 mg/l	Gedopeerd industrieel afvalwater: x=0.667mg/l CV <sub>R</sub> = 3.9% Rec=111% x=5.63 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.1% Rec=94% x=55.5 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.2% Rec=93%
ISO 10304-1:2007	IC	Werkgebied: 0.01 tot 10 mg/l	Synthetische standaard: c=1 mg/l CV <sub>R</sub> = 6.7% Rec=103% Gedopeerd drinkwater: c=2.1 mg/l CV <sub>R</sub> = 9.1% Rec=98%
NEN 6589:2005	FIA en CFA met potentiometrische detectie	Werkgebied: 0.02 mg/l – 0.5 mg/l 0.2 mg/l – 2 mg/l	Validatiegegevens bekomen uit enquêtering: Regenwater + spike F <sup>-</sup> : x=0.5 mg/l CV <sub>R</sub> = 5% Grondwater + spike F <sup>-</sup> : x=0.62 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.1% Rec=99-101% Oppervlaktewater + spike F <sup>-</sup> : x=0.74 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.7% Rec=88-97% Drinkwater + spike F <sup>-</sup> : x=0.62 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.7% Rec=98-99% Eluaat + spike NaF: x=0.95 mg/l CV <sub>R</sub> = 5% Rec=95% Eluaat + spike NaF: x=3.9 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.6% Rec=98% Eluaat + spike NaF: x=4.1 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.2% Rec=102%

<sup>(1)</sup> CFA: continue doorstroomanalyse; FIA: doorstroominjectiesysteem; validatiegegevens (X: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

## 7.7 Kjehtdal-N

<sup>iv</sup> CDTA: 1,2-cyclohexaandiamine tetra-azijnzuur

Kjeldahl-N omvat het gehalte aan organische stikstof en ammonium stikstof in het monster bepaald na mineralisatie. Het bevat geen nitraat en nitriet, en ook niet alle organisch gebonden stikstof. Organische stikstofverbindingen zoals azide, azine, azo, hydrazon, nitroso, oxime of semicarbazon worden niet kwantitatief bepaald evenals heterocyclische stikstofverbindingen. In deze paragraaf wordt voornamelijk aandacht besteed aan het mineralisatieproces beschreven in de verschillende normmethoden.

Voor de uiteindelijke analytische bepaling van ammonium wordt verwezen naar de analysemethoden voor ammonium beschreven in paragraaf 7.1 op pagina 58.

### 7.7.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en -termijn</i>
Kjeldahl stikstof	60 ml	P of G		- aanzuren met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tot pH 1-2, gekoeld (1 - 5°C) in het donker, 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand

<sup>(1)</sup>P: plastic

### 7.7.2 Interferenties/destructiemethoden

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 26 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van Kjeldahl-N in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 26: Interferenties voor Kjeldahl-N**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
ISO 5663-1984	Aanwezigheid van nitraat en nitriet kan positieve en negatieve interferentie veroorzaken. Reductie tot ammonium leidt tot positieve interferentie. Nitraat en nitriet kunnen met ammonium ammoniumzouten vormen welke worden afgebroken tijdens de mineralisatie, en resulteren in de vorming van N in de gasvorm wat leidt tot lagere resultaten. Foutieve lage resultaten kunnen bekomen worden indien de mineralisatie te lang wordt uitgevoerd.
NEN 6645:2004 (Doorstroomanalyse)	-

### 7.7.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 27 wordt voor de parameter Kjeldahl-N de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheids grenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

**Tabel 27: Prestatiekenmerken voor Kjeldahl-N**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
ISO 5663:1984	Destructie+destillatie +titratie	AG: 1 mg/l Werkgebied: tot 10 mg (Bij 10 ml testportie = 1000 mg N/l)	Urea oplossing: c=2 mg/l CV <sub>r</sub> = 1.3% Urea oplossing: c=50 mg/l CV <sub>r</sub> = 0.6% Urea oplossing: c=150 mg/l CV <sub>r</sub> = 1.8% Afvalwater: x=79 mg/l CV <sub>r</sub> = 0.9% Chemisch afval: x=16 mg/l CV <sub>r</sub> = 1.2% Chemisch afval: x=62 mg/l CV <sub>r</sub> = 0.8%
NEN 6645:2004	Doorstroomanalyse	Werkgebied: Bij volume 15 ml: 0.05 - 5 mg/l 0.2 - 20 mg/l 0.5 - 50 mg/l Bij volume 5 ml: 5 - 15 mg/l 20 - 50 mg/l 50 - 150 mg/l	-

<sup>(1)</sup> Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV<sub>r</sub>: herhaalbaarheidsvariatiecoëfficiënt)

## 7.8 Nitraat (en totaal geoxideerde stikstof)

De analysetechnieken beschreven in de normmethoden voor de bepaling van nitraat in water zijn ionenchromatografie, manuele spectrometrie, doorstroomanalysestelsel met fotometrische detectie, en een discreet analyser met spectrofotometrische detectie.

Onder totaal geoxideerde stikstof wordt de som van nitraat en nitriet verstaan. Bij een aantal methoden wordt nitraat gereduceerd tot nitriet en vervolgens wordt het nitrietgehalte bepaald. Om het uiteindelijke nitraatgehalte te berekenen wordt het nitrietgehalte in vermindering gebracht.

### 7.8.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en –termijn</i>
Nitraat	25 ml	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 24 uur - in diepvries (-20°C), 1 maand - aanzuren met HCl tot pH 1-2, 7 dagen

<sup>(1)</sup>P: plastic, G: glas

Conservering zoals beschreven in ISO 13395:

Indien alleen nitriet/nitraat-N moet bepaald worden, of nitraat in monsters met nitriet-N onder het resp. nitriet/nitraat-N werkgebied, mogen de monsters aangezuurd worden met HCl tot pH 2, bewaring bij 2-5°C, analyse binnen 24 uur.

Als een uitzondering kunnen de monsters bewaard worden bij -20°C gedurende 8 dagen, mits de toepasbaarheid van deze conservering vooraf is gecontroleerd.

### 7.8.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 28 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van nitraat in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 28: Interferenties voor nitraat**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
ISO 10304-1:2007 (IC)	Organische en anorganische zuren; Metalen kunnen interfereren, eventueel verwijderen van speciale kationenuitwisselaar; pH wijzigingen kunnen neerslagvorming veroorzaken, aanpassing van de pH van het monster aan de pH van het eluens kan dit vermijden; Vaste deeltjes en organische verbindingen verkorten de levensduur van de scheidingskolom.
ISO 13395:1996 (Doorstroomanalyse)	Storingen van algemene aard: deeltjes in het monster kunnen leiden tot verstopping van de transportleidingen en zullen de fotometrische meting storen. Grotere deeltjes (>0,1mm) kunnen door membraanfiltratie verwijderd worden, kleinere deeltjes door dialyse. Om storende organische matrix (verbindingen met een hogere molaire massa) te verwijderen, mag het monster worden gedialyseerd, indien noodzakelijk in een onlineproces. Als alternatief kan het monster door actieve kool worden gefiltreerd, mits veranderingen van de massaconcentratie van nitriet of nitraat in het monster kunnen worden uitgesloten. Verdun monsters met een totale zoutconcentratie groter dan 30 g/l. Storingen bij de reductie van nitraat tot nitriet: indien het monster na de bijmenging van de bufferoplossing niet een pH van 6,5 tot 7,5 bereikt. Dit kan gebeuren bij sterk zure, basische of gebufferde monsters. Storingen bij de vorming van de azo-kleurstof: oppervlakte actieve stoffen met concentraties groter dan 10 mg/l. Deze storing kan door dialyse van het monster worden voorkomen, indien noodzakelijk in het on-line proces.
ISO 7890-3:1988 (Spectrometrie)	Chloride, o-fosfaat, magnesium en mangaan(II)-ionen
NEN 6604:2007 (Discrete analyser)	Nitriet Sulfide > 10 mg/l

### 7.8.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 29 wordt voor nitraat de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

Tabel 29: Prestatiekenmerken voor nitraat

Normmethode	Techniek	Aantoomb.grens/ werkgebied	Validatiegegevens <sup>(1)</sup>
ISO 10304-1:2007	Ionenchromatografie	Werkgebied: 0.1 mg/l tot 50 mg/l	Synthetische standaard: c=25 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.1% Rec=103% Drinkwater: x=5.4 mg/l CV <sub>R</sub> = 7.7% Gedopeerd drinkwater: c=15 mg/l CV <sub>R</sub> = 18 % Rec=93% Oppervlaktewater: x=11 mg/l CV <sub>R</sub> = 19% Industrieel afvalwater: x=3.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 23% Huishoudelijk afvalwater: x=1.4 mg/l CV <sub>R</sub> = 9.0% Huishoudelijk afvalwater: x=2.7 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.8% Industrieel afvalwater: x=14 mg/l CV <sub>R</sub> = 29% (Bijkomende data: zie norm)
ISO 13395:1996	Doorstroomanalyse (CFA en FIA)	Werkgebied: 0.2 mg/l tot 20 mg/l nitriet/nitraat-N	<b>CFA + fotometrische detectie:</b> Drinkwater: x=3.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.0% Rec=103% x=3.9 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.2% Rec=104% x=6.2 mg/l CV <sub>R</sub> = 6.3% Rec=102% x=13 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.7% Rec=103% Industrieel afvalwater: x=0.58mg/l CV <sub>R</sub> = 20% Rec=109% x=1.1 mg/l CV <sub>R</sub> = 10% Rec=102% x=3.4 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.1% Rec=103% x=10 mg/l CV <sub>R</sub> = 6.3% Rec=103% Standaardoplossing: x=0.52 mg/l CV <sub>R</sub> = 8.8% Rec=98% x=1.1 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.0% Rec=97% x=3.2 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.1% Rec=98% x=10 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.6% Rec=101% <b>FIA + fotometrische detectie:</b> Drinkwater: x=3.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.5% Rec=102% x=3.9 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.7% Rec=103% x=6.2 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.1% Rec=103% x=13 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.7% Rec=101% Industrieel afvalwater:

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoomb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
			x=0.55mg/l CV <sub>R</sub> = 9.1% Rec=104% x=1.1 mg/l CV <sub>R</sub> = 7.3% Rec=102% x=3.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 7.8% Rec=99% x=10 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.6% Rec=101% Standaardoplossing: x=0.53 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.4% Rec=101% x=1.1 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.3% Rec=101% x=3.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.6% Rec=99% x=10 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.9% Rec=101%
ISO 7890-3:1988	Spectrometrie	Bij 25 ml en 40 mm optische weglengte:  AG: 0.003-0.013 mg/l Werkgebied tot 0.2 mg/l	Standaardoplossing: x=0.2 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.5 - 5.5% Rivierwater: x=4.4 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.5 - 11% Rivierwater: x=9.18 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.7 - 11% Rivierwater: x=10 mg/l CV <sub>R</sub> = 0.6 - 1.2%
NEN 6604:2007	Discrete analyser	Werkgebied: 0.1 mg/l tot 6 mg/l AG: Bij oppervlaktewater: 0.05 mg N/l Bij effluent: 0.5 mg N/l	Geaddeerd oppervlaktewater: x=3.37mg N/l CV <sub>R</sub> = 9% Rec=103% Geaddeerd effluent: x=3.04mg N/l CV <sub>R</sub> = 10% Rec=93%

<sup>(1)</sup> CFA: continue doorstroomanalyse; FIA: doorstroominjectiesysteem; Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

## 7.9 Nitriet

De analysetechnieken beschreven in de normmethoden voor de bepaling van nitriet in water zijn ionenchromatografie, manuele spectrometrie, doorstroomanalysestelsel met fotometrische detectie, en een discreet analyser met spectrofotometrische detectie.

### 7.9.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en -termijn</i>
Nitriet	25 ml	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 24 uur - in diepvries (-20°C), 1 maand

<sup>(1)</sup>P: plastic, G: glas



Conservering zoals beschreven in ISO 13395:

Indien alleen nitriet moet bepaald, dient het monster direct geanalyseerd te worden.

### 7.9.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 30 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van nitriet in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 30: Interferenties voor nitriet**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
ISO 10304-1:2007 (IC)	Organische en anorganische zuren; Metalen kunnen interfereren, eventueel verwijderen van speciale kationenuitwisselaar; pH wijzigingen kunnen neerslagvorming veroorzaken, aanpassing van de pH van het monster aan de pH van het eluens kan dit vermijden; Vaste deeltjes en organische verbindingen verkorten de levensduur van de scheidingskolom.
ISO 13395:1996 (Doorstroomanalyse)	Storingen van algemene aard: Nitriet kan niet worden gestabiliseerd en moet onmiddellijk gemeten worden. Deeltjes in het monster kunnen leiden tot verstopping van de transportleidingen en zullen de fotometrische meting storen. Grotere deeltjes (>0,1mm) kunnen door membraanfiltratie verwijderd worden, kleinere deeltjes door dialyse. Om storende organische matrix (verbindingen met een hogere molaire massa) te verwijderen, mag het monster worden gedialyseerd, indien noodzakelijk in een onlineproces. Als alternatief kan het monster door actieve kool worden gefiltreerd, mits veranderingen van de massaconcentratie van nitriet of nitraat in het monster kunnen worden uitgesloten. Verdun monsters met een totale zoutconcentratie groter dan 30 g/l. Storingen bij de reductie van nitraat tot nitriet: indien het monster na de bijmenging van de bufferoplossing niet een pH van 6,5 tot 7,5 bereikt. Dit kan gebeuren bij sterk zure, basische of gebufferde monsters. Storingen bij de vorming van de azo-kleurstof: oppervlakte actieve stoffen met concentraties groter dan 10 mg/l. Deze storing kan door dialyse van het monster worden voorkomen, indien noodzakelijk in het on-line proces.
ISO 6777:1984 (Spectrometrie)	Hoge alkalische monsters Belangrijkste interferenten: chloramine, chlorine, thiosulfaat, natrium polyfosfaat en Fe(III)
NEN 6604:2007 (Discrete analyser)	Nitriet Sulfide > 10 mg/l

### 7.9.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 31 wordt voor nitriet de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

**Tabel 31: Prestatiekenmerken voor nitriet**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens<sup>(1)</sup></i>
--------------------	-----------------	---------------------------------------	--

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
ISO 10304-1:1992	Ionenchromatografie	Werkgebied: 0.05 mg/l tot 20 mg/l (NO <sub>2</sub> )	Synthetische standaard: c=2.0 mg/l CV <sub>R</sub> = 8.5% Rec=106% Gedopeerd drinkwater: c=3.8 mg/l CV <sub>R</sub> = 8.0 % Rec=111% Huishoudelijk afvalwater: x=24 mg/l CV <sub>R</sub> = 12% Huishoudelijk afvalwater: x=5.0 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.3% Industrieel afvalwater: x=0.88 mg/l CV <sub>R</sub> = 25% Industrieel afvalwater: x=83 mg/l CV <sub>R</sub> = 6.0% (Bijkomende data: zie norm)
ISO 13395:1996	Doorstroomanalyse (CFA en FIA)	Werkgebied: 0.01 mg/l tot 1 mg/l nitriet-N	<b>CFA + fotometrische detectie:</b> Drinkwater: x=0.03 mg/l CV <sub>R</sub> = 8.4% Rec=102% x=0.09 mg/l CV <sub>R</sub> = 6.1% Rec=102% x=0.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 12% Rec=102% x=0.9 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.9% Rec=101% Industrieel afvalwater: x=0.04 mg/l CV <sub>R</sub> = 11% Rec=117% x=0.1 mg/l CV <sub>R</sub> = 14% Rec=115% x=0.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 7.2% Rec=109% x=0.97mg/l CV <sub>R</sub> = 9.7% Rec=108% Standaardoplossing: x=0.03 mg/l CV <sub>R</sub> = 8.2% Rec=102% x=0.09 mg/l CV <sub>R</sub> = 8.5% Rec=100% x=0.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 9.7% Rec=102% x=0.9 mg/l CV <sub>R</sub> = 6.1% Rec=101% <b>FIA + fotometrische detectie:</b> Drinkwater: x=0.03 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.4% Rec=101% x=0.09 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.7% Rec=99% x=0.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.0% Rec=100% x=0.9 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.8% Rec=100% Industrieel afvalwater: x=0.03 mg/l CV <sub>R</sub> = 14% Rec=109% x=0.09 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.9% Rec=102% x=0.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 8.5% Rec=99% x=0.9 mg/l CV <sub>R</sub> = 9.3% Rec=101% Standaardoplossing: x=0.03 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.9% Rec=101% x=0.09 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.7% Rec=101% x=0.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.7% Rec=101% x=0.9 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.1% Rec=10%
ISO 6777:1984	Spectrometrie	Bij 40 ml en 40 mm optische weglengte:  AG: 0.001-0.002 mg/l Werkgebied tot 0.25 mg/l	Standaardoplossing: x=0.04 mg/l CV <sub>R</sub> = 0.5 - 4.5% Standaardoplossing: x=1.6 mg/l CV <sub>R</sub> = 0.4 - 2.5% Afvalwater: x=1.01 mg/l CV <sub>R</sub> = 0.4 - 2% zeewater:

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
			x=0.2 mg/l CV <sub>R</sub> = 0.5 - 2% Rivierwater: x=0.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 0.7 - 4%
NEN 6604:2007	Discrete analyser	Werkgebied: 0.01 mg N/l tot 0.6 mg N/l AG: Bij oppervlaktewater: 0.01 mg N/l Bij effluent: 0.05mg N/l	Geaddeerd oppervlaktewater: x=0.29 mg N/l CV <sub>R</sub> = 6% Rec=104% Geaddeerd effluent: x= 0.28 mg N/l CV <sub>R</sub> = 7% Rec=100%

<sup>(1)</sup> CFA: continue doorstroomanalyse; FIA: doorstroominjectiesysteem; Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

## 7.10 Ortho-fosfaat

Analytisch gezien kan *totale fosfor* zowel voor de opgeloste als de gesuspendeerde fractie, opgedeeld worden in 3 chemische types: reactieve, zuur-hydrolyseerbare en organische fosfor. Afhankelijk van de toegepaste analytische methode kan een andere fractie bepaald worden. Voor meer duiding van de verschillende fracties wordt verwezen naar paragraaf 3.3 op pagina 21. Bij de uiteindelijke analytische bepaling wordt de fosforfractie steeds als ortho-fosfaat gemeten, enkel de voorafgaandelijk conservering en/of destructie zal leiden tot het bepalen van een andere fosforfractie.

De analysetechnieken beschreven in de normmethoden voor de bepaling van ortho-fosfaat in water zijn spectrometrie, ionenchromatografie, doorstroomanalysesysteem met fotometrische detectie, en een discreet analyser met spectrofotometrische detectie.

### 7.10.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven. Afhankelijk van de te bepalen ortho-fosfaat fractie (opgelost of totaal) dient een verschillende conservering te worden uitgevoerd.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en -termijn</i>
Ortho-fosfaat (opgelost)	25 ml	P of G	Filtratie ter plaatse Voor analyse, oxiderende stoffen verwijderen door toevoeging van ijzer(II)sulfaat of natriumarseniet	- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand
Ortho-fosfaat	25 ml	P of G		- aanzuren met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tot pH 1-

Bepaling van	Aanbevolen minimaal volume	Materiaal van het recipiënt	Opmerking	Bewaringsvoorzorgen en –termijn
(totaal)				2, 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand

<sup>(1)</sup>P: plastic, G: glas

Conservering zoals beschreven in ISO 15681:

Indien filtratie vereist is, worden de monsters voor de bepaling van ortho-fosfaat onmiddellijk na staalname gefiltreerd en bewaard bij 4°C ± 2°C. Maximale bewaringstijd: 24 uur.

Monsters voor de bepaling van totaal P worden bewaard in diepvries (-18°C) of door toevoeging van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tot pH 2, onmiddellijk na staalname. Maximale bewaringstijd: 1 maand.

### 7.10.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 32 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van ortho-fosfaat in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 32: Interferenties voor ortho-fosfaat**

Normmethode en techniek	Interferentie
ISO 6878:2004 (Spectrometrie)	Silicaat > 5 mg/l Arsenaat Sulfidic zwavel > 2 mg/l Fluoride > 70 mg/l Transitiemetalen (Fe, Cr(III), Cr(VI), Cu) Nitriet (afbreken met sulfaminezuur)
ISO 10304-1:2007 (IC)	Organische en anorganische zuren; Metalen kunnen interfereren, eventueel verwijderen van speciale kationenuitwisselaar; pH wijzigingen kunnen neerslagvorming veroorzaken, aanpassing van de pH van het monster aan de pH van het eluens kan dit vermijden; Vaste deeltjes en organische verbindingen verkorten de levensduur van de scheidingskolom.
ISO 15681-1:2003 (Doorstroomanalyse – FIA)	Arsenaat, silicaat Fluoride > 50 mg/l Nitriet > 5 mg/l Oxiderende bestanddelen Bij totaal P: geen interferentie van silicaat, nitriet, fluoride en ijzer (omwille van ontsluiting). Efficiëntie van de ontsluiting kan beïnvloed worden als COD 10 maal meer bedraagt dan de hoogste kalibratiestandaard.
ISO 15681-2:2003 (Doorstroomanalyse – CFA)	Arsenaat, silicaat Fluoride > 50 mg/l Nitriet > 5 mg/l Oxiderende bestanddelen
NEN6604:2007 (Discrete analyse)	Arsenaat, silicaat Chroom, ijzer Nitriet, nitraat, sulfide, fluoride Oxiderende bestanddelen

### 7.10.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 33 wordt voor ortho-fosfaat de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

**Tabel 33: Prestatiekenmerken voor ortho-fosfaat**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
ISO 6878:2004	Spectrometrie	Werkgebied: 0.005 mg/l tot 0.8 mg P/l	<p><b>o-fosfaat</b>            Monster o-fosfaat/polyfosfaat:  <math>x=0.058</math> mg/l <math>CV_R= 19\%</math>            Monster o-fosfaat:  <math>x=0.313</math> mg/l <math>CV_R= 10\%</math>            Monster o-fosfaat/arsenaat/polyfosfaat  <math>x=0.192</math> mg/l <math>CV_R= 18\%</math>            Monster o-fosfaat/arsenaat:  <math>x=0.101</math> mg/l <math>CV_R= 22\%</math></p> <p><b>Hydrolyseerbaar o-fosfaat + o-fosfaat</b>            Monster polyfosfaat:  <math>x=0.179</math> mg/l <math>CV_R= 25\%</math>            Monster polyfosfaat/org.gebonden P:  <math>x=0.175</math> mg/l <math>CV_R= 15\%</math></p> <p><b>Totaal fosfor na ontsluiting</b>            Monster org.gebonden P/indigosulfaat  <math>x=0.069</math> mg/l <math>CV_R= 12\%</math>            Monster org.gebonden P/floroglucine  <math>x=0.438</math> mg/l <math>CV_R= 8.4\%</math></p>
ISO 10304-1:2007	Ionenchromatografie	Werkgebied: 0.1 mg/l tot 20 mg PO <sub>4</sub> /l	<p>Synthetische standaard:  <math>c=2.7</math> mg/l <math>CV_R= 31\%</math> Rec=90%            Gedopeerd drinkwater:  <math>c=1.6</math> mg/l <math>CV_R= 37\%</math> Rec=81%            Huishoudelijk afvalwater:  <math>x=7.4</math> mg/l <math>CV_R= 12\%</math>            Huishoudelijk afvalwater:  <math>x=10</math> mg/l <math>CV_R= 20\%</math>            Industrieel afvalwater:  <math>x=4.5</math> mg/l <math>CV_R= 19\%</math>            Industrieel afvalwater:  <math>x=14</math> mg/l <math>CV_R= 7.7\%</math>            (Bijkomende data: zie norm)</p>
ISO 15681-1:2003	Doorstroomanalyse (FIA)	Werkgebied: o-PO <sub>4</sub> : 0.01 tot 1 mg P/l Tot.PO <sub>4</sub> : 0.1 tot 10 mg P/l	<p><b>Ortho-fosfaat-P (SnCl<sub>2</sub> reductie)</b>            Drinkwater:  <math>x=74</math> µg/l <math>CV_R= 7.4\%</math>            Oppervlaktewater:  <math>x=477</math> µg/l <math>CV_R= 2.8\%</math>            Afvalwater:  <math>x=510</math> µg/l <math>CV_R= 9.6\%</math>            Oppervlaktewater:  <math>x=322</math> µg/l <math>CV_R= 21\%</math></p> <p><b>Ortho-fosfaat-P (SnCl<sub>2</sub> + ascorbinezuur reductie)</b>            Drinkwater:</p>

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
			<p>x=72 µg/l CV<sub>R</sub>= 9.6%</p> <p>Oppervlaktewater: x=478 µg/l CV<sub>R</sub>= 4.0%</p> <p>Afvalwater: x=513 µg/l CV<sub>R</sub>= 11%</p> <p>Oppervlaktewater: x=333 µg/l CV<sub>R</sub>= 25%</p> <p><b>Totaal-P (manuele digestie - SnCl<sub>2</sub> reductie)</b></p> <p>Drinkwater: x=265 µg/l CV<sub>R</sub>= 4.9%</p> <p>Oppervlaktewater: x=499 µg/l CV<sub>R</sub>= 2.9%</p> <p>Afvalwater: x=4290 µg/l CV<sub>R</sub>= 2.0%</p> <p>Oppervlaktewater: x=3200 µg/l CV<sub>R</sub>= 3.4%</p> <p><b>Totaal-P (manuele+geïntegreerde UV digestie, SnCl<sub>2</sub> + ascorbinezuur reductie)</b></p> <p>Drinkwater: x=245 µg/l CV<sub>R</sub>= 21%</p> <p>Oppervlaktewater: x=499 µg/l CV<sub>R</sub>= 4.1%</p> <p>Afvalwater: x=4130 µg/l CV<sub>R</sub>= 7.5%</p> <p>Oppervlaktewater: x=3170 µg/l CV<sub>R</sub>= 5.7%</p>
ISO 15681-2:2003	Doorstroomanalyse (CFA)	<p>Werkgebied: o-PO<sub>4</sub>: 0.01 tot 1 mg P/l Tot.PO<sub>4</sub>: 0.1 tot 10 mg P/l</p>	<p><b>Ortho-fosfaat-P (ascorbinezuur reductie)</b></p> <p>Drinkwater: x=77 µg/l CV<sub>R</sub>= 16%</p> <p>Oppervlaktewater: x=450 µg/l CV<sub>R</sub>= 7.4%</p> <p>Afvalwater: x=526 µg/l CV<sub>R</sub>= 14%</p> <p>Oppervlaktewater: x=280 µg/l CV<sub>R</sub>= 7.0%</p> <p><b>Totaal-P (manuele+geïntegreerde UV digestie, ascorbinezuur reductie)</b></p> <p>Drinkwater: x=249 µg/l CV<sub>R</sub>= 11%</p> <p>Oppervlaktewater: x=488 µg/l CV<sub>R</sub>= 7.1%</p> <p>Afvalwater: x=4220 µg/l CV<sub>R</sub>= 14%</p> <p>Oppervlaktewater: x=3150 µg/l CV<sub>R</sub>= 5.4%</p>
NEN 6604:2007	Discrete analyser	<p>Werkgebied: 0.01 tot 1 mg P/l AG: Bij oppervlaktewater: 0.005 mg P/l</p>	<p>Geaddeerd oppervlaktewater: x=0.102 mg P/l CV<sub>R</sub>= 8% Rec=102%</p> <p>Geaddeerd effluent: x=0.477 mg P/l CV<sub>R</sub>= 10% Rec=95%</p>

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
		Bij effluent: 0.05 mg P/l	

<sup>(1)</sup> CFA: continue doorstroomanalyse; FIA: doorstroominjectiesysteem; Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

## 7.11 Silicaten

Voor de bepaling van de silicaten zijn verschillende methoden toepasbaar. Silicaten kunnen bepaald worden met ICP-AES of ICP-MS. Bij toepassing van deze methode wordt het gehalte aan *totaal silicaten* bepaald. Daarnaast is het mogelijk om spectrofotometrische technieken toe te passen waarbij dan het gehalte aan *molybdaat-reactieve silicaten* wordt bepaald. Voor meer duiding wordt verwezen naar paragraaf 3.4 op pagina 28.

In deze paragraaf zijn enkel de spectrofotometrische technieken met een doorstroomanalyse-systeem en een discrete analyser beschreven.

### 7.11.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en –termijn</i>
Silicaat	25 ml	P		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand

<sup>(1)</sup>P: plastic

Conservering zoals beschreven in ISO 16264:

Filtreer de monsters onmiddellijk na staalname met membraanfilter. Analyseer de monsters zo snel mogelijk. Indien noodzakelijk, bewaar de monsters bij 4 – 25°C. Geen bewaring beneden 4°C om de vorming van polysilicaten te vermijden. Maximale bewaringstijd: 24 uur.

### 7.11.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 34 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van silicaten in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 34: Interferenties voor silicaten**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
ISO 16264:2002 (FIA en CFA)	Interferentie van tannine, grote hoeveelheden ijzer, sulfiden en fosfaten. Behandeling met oxaalzuur reduceert interferentie van tannine en elimineert deze van fosfaat indien conc. < 20 mg/l. Indien aluminium ionen aanwezig in het water, daalt efficiëntie van oxaalzuur additie. Dan voorafgaandelijk natriumcyanide toevoegen. Indien fluoride conc.> 150 mg/l, boorzuur toevoegen

	Hoge conc. aan oxiderende stoffen, vernietigen door natriumsulfiet oplossing toe te voegen.
NEN 6604 (Discrete analyser)	Fosfaat, reageert met molybdaat, verwijderen door toevoeging van oxaalzuur. Arseen, germanium en nitriet

### 7.11.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 35 wordt voor silicaten de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

**Tabel 35: Prestatiekenmerken voor silicaten**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens <sup>(1)</sup></i>
ISO 16264:2002	FIA en CFA	Werkgebied: 0.2 mg/l tot 2.0 mg SiO <sub>2</sub> /l (aanpasbaar bv. naar 0.02 mg/l tot 0.2 mg/l)	<b>FIA</b> Drinkwater: x=12.8 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.4% Rec=75% Oppervlaktewater: x=2.82 mg/l CV <sub>R</sub> = 7.6% Rec=97% Afwalwater: x=19.4 mg/l CV <sub>R</sub> = 7.6% Rec=97% <b>CFA</b> Drinkwater: x=15.1 mg/l CV <sub>R</sub> = 7.4% Rec=89% Oppervlaktewater: x=2.19 mg/l CV <sub>R</sub> = 26% Rec=76% Afwalwater: x=21.1mg/l CV <sub>R</sub> = 8.3% Rec=105% <b>FIA+CFA</b> Drinkwater: x=13.8 mg/l CV <sub>R</sub> = 8.3% Rec=81% Oppervlaktewater: x=2.52 mg/l CV <sub>R</sub> = 21% Rec=87% Afwalwater: x=20.0mg/l CV <sub>R</sub> = 5.0% Rec=100%
NEN 6604:2007	Discrete analyser	Werkgebied: 0.05 mg/l tot 6 mg SiO <sub>2</sub> /l AG: Bij oppervlaktewater: 0.05 mg Si/l Bij effluent: 0.1 mg Si/l	Geaddeerd oppervlaktewater: x=1.79 mg Si/l CV <sub>R</sub> = 6% Rec=94% Geaddeerd effluent: x=1.66 mg Si/l CV <sub>R</sub> = 10% Rec=87%

<sup>(1)</sup> CFA: continue doorstroomanalyse; Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)



## 7.12 Sulfaat

De analysetechnieken beschreven in de normmethoden voor de bepaling van sulfaat in water zijn ionenchromatografie, doorstroomanalysestelsel met fotometrische detectie, en een discreet analyser met turbidimetrische detectie.

### 7.12.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en –termijn</i>
Sulfaat	25 ml	P of G		- gekoeld (1 – 5°C), 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand

<sup>(1)</sup>P: plastic, G: glas

### 7.12.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 36 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van sulfaat in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 36: Interferenties voor sulfaat**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
ISO 10304-1:2007 (IC)	Organische en anorganische zuren; Metalen kunnen interfereren, eventueel verwijderen van speciale kationenuitwisselaar; Sulfiet kan resulteren in een positieve bias voor sulfaat; pH wijzigingen kunnen neerslagvorming veroorzaken, aanpassing van de pH van het monster aan de pH van het eluens kan dit vermijden; Vaste deeltjes en organische verbindingen verkorten de levensduur van de scheidingskolom.
ISO 22743:2006 (Doorstroomanalyse)	Ca, Mg, Fe en Al (behandeling met kationenuitwisselaar nodig), Sulfide, sulfiet, fosfaat en looizuur: positieve bias
NEN 6604:2006 (Discrete analyser)	Hoge concentraties carbonaat, bicarbonaat en chloride, Gekleurde en troebele oplossingen

### 7.12.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 37 wordt voor sulfaat de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

**Tabel 37: Prestatiekenmerken voor sulfaat**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoomb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
ISO 10304-1:2007	Ionenchromatografie	Werkgebied: 0.1 mg/l tot 100 mg/l	Synthetische standaard: c=20 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.9% Rec=100% Drinkwater: x=75 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.2% Gedopeerd drinkwater: c=85 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.8% Rec=97% Oppervlaktewater: x=27 mg/l CV <sub>R</sub> = 7.6% Industrieel afvalwater: x=792 mg/l CV <sub>R</sub> = 6.1% Huishoudelijk afvalwater: x=180 mg/l CV <sub>R</sub> = 2.8% Huishoudelijk afvalwater: x=89 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.4% Industrieel afvalwater: x=735 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.4%
ISO 22743:2006	Doorstroomanalyse (CFA)	Werkgebied: 30 mg/l tot 300 mg/	Drinkwater: x=281 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.8% Rec=96% Oppervlaktewater: x=188mg/l CV <sub>R</sub> = 3.5 % Rec=100% Afvalwater: x=63 mg/l CV <sub>R</sub> = 6.6% Rec=95%
NEN 6604:2007	Discrete analyser	Werkgebied: 5 mg/l tot 200 mg/l AG: Bij oppervlaktewater: 1 mg/l Bij effluent: 5 mg Si/l	Geaddeerd oppervlaktewater: x=99.7 mg/l CV <sub>R</sub> = 6% Rec=100% Geaddeerd effluent: x=93 mg/l CV <sub>R</sub> = 8% Rec=93%

<sup>(1)</sup> CFA: continue doorstroomanalyse; Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

## 7.13 Sulfiden

Analytisch gezien onderscheiden we de *opgeloste sulfiden* en de *in zuur milieu oplosbare sulfiden*. Deze parameters zijn operationeel gedefinieerd. Afhankelijk van de toegepaste methode kan een andere fractie bepaald worden. Voor meer duiding van de verschillende fracties wordt verwezen naar paragraaf 3.7 op pagina 35. Het al dan niet toepassen van een destillatie bij 90-95°C onder constant roeren zal bepalen welke sulfide fractie bepaald wordt. De uiteindelijke analytische sulfide bepaling kan uitgevoerd worden met de ion selectieve elektrode of fotometrisch.

### 7.13.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en –termijn</i>
Sulfiden	150 ml (Volledig gevuld om lucht te elimineren)	P		- toevoegen van 2 ml 10 m/m% zinkacetaat, gekoeld (1 – 5°C), 1 week

<sup>(1)</sup>P: plastic

Conservering zoals beschreven in ISO 13358:

Conserveren met zinkacetaat, bewaren bij 4°C, analyse binnen 3 dagen.

### 7.13.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 38 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van sulfide in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 38: Interferenties voor sulfide**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
ISO 10530:1992 (Fotometrie)	Cyanide vanaf 2 mg/l; iodide vanaf 20 mg/l; thiosulfaat vanaf 900 mg/l; Thiocyanaat vanaf 900 mg/l; sulfiet vanaf 700 mg/l; Geen interferentie indien carbon disulfide <10 mg/l en ethyl mercaptan <1 mg/l; Sulfide fractie van polysulfide is onvolledig; Indien geen filtratie kan uitgevoerd worden, wordt sulfide gemeten na vrijzetting bij pH 4 onder een N <sub>2</sub> stroom.
ISO 13358:1997 (Vrijzetten onder N <sub>2</sub> -stroom bij pH 4 + fotometrie)	Cyanide vanaf 2 mg/l; iodide vanaf 20 mg/l; thiosulfaat vanaf 900 mg/l; Thiocyanaat vanaf 900 mg/l; sulfiet vanaf 700 mg/l; Geen interferentie indien carbon disulfide <10 mg/l en ethyl mercaptan <1 mg/l; Sulfide fractie van polysulfide is onvolledig.
NEN6608:1996 (Fotometrie, al dan niet na destillatie met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Bepaling van opgeloste sulfide: storing door sulfiet en thiosulfaat bij SO <sub>2</sub> -gehalten > 10 mg/l en bij S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -gehalten > 10 mg/l; storing door natriumhydrosulfiet Bepaling van totaal sulfide: storing door sulfiet, thiosulfaat en hydrosulfiet Fotometrische bepaling: storing indien meer dan 1 mg jodide in oplossing

### 7.13.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 39 wordt voor de parameter sulfide de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

**Tabel 39: Prestatiekenmerken voor sulfide**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
ISO 10530:1992	Fotometrie	Werkgebied: 0.04 tot 1.5 mg/l	Standaard 1 mg/l: c=1.0 mg/l CV <sub>R</sub> = 1.8% Rec=115%
ISO 13358:1997	Vrijzetten onder N <sub>2</sub> -stroom bij pH 4 + fotometrie	Werkgebied: 0.2 tot 2000 mg/l	Huishoudelijk afvalwater: x=0.959mg/l CV <sub>R</sub> = 5.3% Rec=99% Industrieel afvalwater x=1.24 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.9% Rec=101% Opm. Matrix invloeden werden niet meegenomen en deze leveren een significante bijdrage in de meetspreiding.
NEN 6608:1996	Fotometrie, al dan niet na destillatie met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Werkgebied: 0.1 tot 2 mg/l	

<sup>(1)</sup> Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

## 7.14 Totale stikstof

Het gehalte aan totale stikstof kan berekend worden uit de som van Kjeldahl-N en nitriet en nitraat. Voor de bepaling van deze parameters wordt verwezen naar de betreffende de analysemethoden beschreven in paragraaf 7.7 op pagina 73 (Kjeldahl-N), in paragraaf 7.8 op pagina 75 (nitraat) en in paragraaf 7.9 op pagina 78 (nitriet).

De rechtstreekse bepaling van totale stikstof in water wordt hieronder beschreven.

### 7.14.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en –termijn</i>
Totale stikstof	100 ml	P of G		- aanzuren met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> tot pH 1-2, 1 maand - in diepvries (-20°C), 1 maand

<sup>(1)</sup>P: plastic, G: glas

Conservering zoals beschreven in ISO 11905-1:

Analyse zo snel mogelijk, bewaring bij 2-5°C, max. bewaringstijd: 48 uur.

Aanzuren met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tot pH 2, maximale bewaringstijd: 8 dagen.

Conservering zoals beschreven in ISO/TR 11905-2:

Aanzuren met HCl tot pH < 2, koel bewaren 4 ± 2°C, maximale bewaringstijd: 8 dagen. Als alternatief mogen kleinere volumes (50 – 100 ml) bij -15°C tot -20°C bewaard worden gedurende 14 dagen.

Conservering zoals beschreven in ISO/CD 29441:

Aanzuren met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tot pH 2. Bewaar de monsters minstens 12 uur om N gebonden aan deeltjes op te lossen en af te breken, bewaren bij 2°C tot 8°C, maximale bewaringstijd: 1 maand.

Als uitzondering mogen de monsters bewaard worden in de diepvries bij -20°C gedurende 8 dagen, mits de toepasbaarheid van deze conservering vooraf is gecontroleerd.

### 7.14.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 40 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van totaal stikstof in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 40: Interferenties voor totaal stikstof**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
ISO 11905-1:1997 (peroxodisulfaat digestie +doorstroomanalyse)	Organisch materiaal (reageert ook met peroxodisulfaat). Indien meer dan 40 mg/l organisch materiaal, uitgedrukt als C en gemeten als TOC, of 120 mg/l, uitgedrukt als O <sub>2</sub> en gemeten als COD, monster verdunnen. Onvolledige rendementen voor een aantal organische stikstofverbindingen
ISO/TR 11905-2:1997 (Verbranding+ Chemiluminescentie)	Significante TOC concentraties Onvolledige rendementen voor een aantal organische stikstofverbindingen Indien door het aanwezige gehalte aan stoffen in suspensie, duplo analyses resulteren in afwijkingen van meer dan 10%, monster filtreren over 0.45µm filter en rapporteren als opgeloste totale stikstof.
NBN EN 12260:2003	Idem ISO/TR 11905-2:1997
ISO/CD 29441 Inline UV-digestie + CFA/FIA	Extremes pH waarden en monsters met een hoge buffercapaciteit Organisch materiaal - Indien meer dan 100 mg/l TOC, kan verlaagd rendement bekomen worden. In alkalisch medium kunnen hydroxiden gevormd worden welke interfereren bij de UV digestie. Bij FIA: troebele en gekleurde monsters

### 7.14.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 41 wordt voor totaal stikstof de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheidsgrenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit interlaboratorium ringtesten.

**Tabel 41: Prestatiekenmerken voor totaal stikstof**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens<sup>(1)</sup></i>
ISO 11905-1:1997	Peroxodisulfaat digestie +doorstroomanalyse	AG: 0.02 mg/l Werkgebied: afh. van testportie, max. 5 mg N/l bij 50 ml Testportie aanpassen zodat TOC < 40 mg C of COD < 120 mg O <sub>2</sub>	Standaard 2 mg/l: x=1.99mg/l CV <sub>R</sub> = 3.6% Rec=100% Standaard 100 mg/l: x=99.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.7% Rec=99% Afvalwater: x=7.4 mg/l CV <sub>R</sub> = 7.2% Afvalwater+spike 8 mg/l: x=15 mg/l CV <sub>R</sub> = 3.9% Rec=96%

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
			Effluent: x=7.18 mg/l CV <sub>R</sub> = 6.4% Effluent+spike 10 mg/l: x=16.9 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.3% Rec=98% Rivierwater: x=7.22 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.0% Rivierwater+spike 15 mg/l: x=22.2 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.1% Rec=99%
ISO/TR 11905-2:1997	Verbranding+ chemiluminescentie	AG: 0.5 mg/l Werkgebied: afh. van testportie, max. 200 mg N/l	Oppervlaktewater: x=10.3 mg/l CV <sub>R</sub> = 7.9% Huishoudelijk effluent (B): x=23.7 mg/l CV <sub>R</sub> = 9.1% Synthetisch mengsel (C): x=124 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.6% Industrieel effluent: x=213 mg/l CV <sub>R</sub> = 5.0% Industrieel afvalwater (verdund): x=64.2 mg/l CV <sub>R</sub> = 6.2% Mengsel van B en C: x=65.5 mg/l CV <sub>R</sub> = 4.0%
NBN EN 12260:2003	Verbranding+ chemiluminescentie	Idem ISO/TR 11905- 2:1997	Idem ISO/TR 11905-2:1997

<sup>(1)</sup> Validatiegegevens (x: gemiddelde, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

## 7.15 Vrije chloor/totaal chloor

De analysetechnieken beschreven in de normmethoden voor de bepaling van vrije chloor/totaal chloor in water zijn colorimetrische en een titrimetrische methoden. Gezien de analyses van de vrije en totale chloor te velde wordt uitgevoerd, heeft de colorimetrische methode de voorkeur. Voor meer duiding over de verschillende fractie van chloor wordt verwezen naar paragraaf 3.8 op pagina 39.

### 7.15.1 Conservering

Hieronder worden volgens ISO 5667-3:2003 de richtlijnen voor de conservering en de behandeling van watermonsters beschreven.

<i>Bepaling van</i>	<i>Aanbevolen minimaal volume</i>	<i>Materiaal van het recipiënt</i>	<i>Opmerking</i>	<i>Bewaringsvoorzorgen en -termijn</i>
Vrije chloor/ Totaal chloor		P of G	Analyse ter plaatse, binnen 5 min na monsternamen	- 5 min

<sup>(1)</sup>P: plastic, G: glas

### 7.15.2 Interferenties

Afhankelijk van de toegepaste techniek kunnen diverse interferenties optreden. In Tabel 42 is een overzicht gegeven van de belangrijkste interferenties die kunnen optreden bij de bepaling van vrije/totaal chloor in functie van de analysemethode en welke beschreven zijn in de verschillende normmethoden.

**Tabel 42: Interferenties voor vrije chloor/totaal chloor**

<i>Normmethode en techniek</i>	<i>Interferentie</i>
ISO 7393-1:1985	Chloordioxide Andere oxiderende stoffen Broom, jood, broomamines, jodoamines, ozon, waterstofperoxide, chromaat, geoxideerd mangaan, nitriet, ijzer(III) en koper-ionen.
ISO 7393-2:1985	Idem ISO 7393-1

### 7.15.3 Prestatiekenmerken

In Tabel 43 wordt voor vrije/totaal chloor de beschikbare Europese en Internationale normmethoden beschreven, alsook de bijhorende aantoonbaarheids grenzen/werkgebieden en validatiegegevens. Deze validatiegegevens werden bekomen uit een interlaboratorium ringtest, maar zijn omwille van de houdbaarheid van het monster beperkt dat zuiver water monsters gedopeerd met natriumhypochloriet. Bijgevolg is de chloor aanwezig onder de vorm van vrije chloor.

**Tabel 43: Prestatiekenmerken voor vrije chloor**

<i>Normmethode</i>	<i>Techniek</i>	<i>Aantoonb.grens/ werkgebied</i>	<i>Validatiegegevens</i> <sup>(1)</sup>
ISO 7393-1:1985	Titrimetrie	Werkgebied: 0.03 – 5 mg/l	<b>Zuiver water+hypochloriet</b> x=0.82 mg/l CV <sub>R</sub> = 11% Rec=103% x=1.17 mg/l CV <sub>R</sub> = 7% Rec=106%
ISO 7393-2:1985	Colorimetrie	Werkgebied: 0.03 – 5 mg/l	<b>Zuiver water+hypochloriet</b> x=0.48 mg/l CV <sub>R</sub> = 27% Rec=96% x=0.79 mg/l CV <sub>R</sub> = 37% Rec=99% x=1.15 mg/l CV <sub>R</sub> = 34% Rec=105% x=1.41 mg/l CV <sub>R</sub> = 27% Rec=109%

<sup>(1)</sup> Validatiegegevens (x: gemiddelde, c: theoretische concentratie, CV<sub>R</sub>: reproduceerbaarheid variatiecoëfficiënt)

### 7.16 Validatiegegevens discrete analyser (conform NEN 6604)

In verschillende laboratoria wordt het discreet analysesysteem ingezet voor de bepaling van anionen en kationen in water. Met de discrete analyser kunnen verschillende parameters gemeten worden waarbij de analyses gebaseerd zijn op spectrofotometrische of turbidimetrische bepalingen, welke vergelijkbaar zijn met de handmatige methoden of met de doorstroomanalysemethoden. Bij een discrete analyser wordt met weinig monstervolume gewerkt en is het gebruik van reagentia beperkt. Op Internationaal en Europees niveau is

momenteel nog geen normmethode ter beschikking, in Nederland is een genormeerde methode NEN6604 uitgeschreven. Een beschrijving van de normmethode is terug te vinden in paragraaf 6 op pagina 55. De validatie van deze normmethode is in 2007 afgerond en de definitieve norm werd in 2007 goedgekeurd en gepubliceerd.

Een aanvullende evaluatie (gebruikmakend van experimentele gegevens) werd uitgevoerd op basis van de validatiegegevens van 4 erkende Vlaamse laboratoria die deze techniek in huis hebben. De gegevens werden gebundeld en getoetst aan de wettelijk eisen.

De toegepaste methoden zijn conform NEN6604 mits volgende opmerkingen:

- storingen door kleur of troebeling worden ondervangen door gebruik te maken van een sample blank zoals beschreven in bijlage A.2 van NEN6604;
- de reagentia worden kant en klaar aangekocht bij de leverancier van het toestel;
- meetbereiken worden geselecteerd op basis van relevantie van concentratie analysemonsters;
- kalibraties worden gecontroleerd met onafhankelijke controlestandaarden.

In Tabel 44, Tabel 45 en Tabel 46 zijn de beschikbare gegevens samengebundeld voor respectievelijk drinkwater, oppervlaktewater en afvalwater.

**Tabel 44: Prestatiekenmerken discreet analyser voor drinkwater**

Parameter	Eis Aantoonb.grens <sup>(1)</sup>	Labonr	Bepalingsgrens mg/l	Bias %	CV <sub>R</sub> %
Ammonium	0.05 mg NH <sub>4</sub> /l	1	0.04 mg NH <sub>4</sub> /l	-4.0	1.7
		2	0.06 mg NH <sub>4</sub> /l	-	-
Chloride	25 mg Cl/l	1	2.0 mg Cl/l	-5.8	2.1
		2	1.0 mg Cl/l	-	-
o-Fosfaat	-	1	0.02 mg P/l	-1.0	2.4
		2	0.05 mg P/l	-	-
Nitraat	5 mg NO <sub>3</sub> /l	1	0.35 mg NO <sub>3</sub> /l	7.0	6.1
Nitriet	0.01 mg NO <sub>2</sub> /l	1	0.014 mg NO <sub>2</sub> /l	2.0	7.0
		2	0.06 mg NO <sub>2</sub> /l	-	-
Sulfaat	15 mg SO <sub>4</sub> /l	1	1.43 mg SO <sub>4</sub> /l	-5.0	1.2
		2	4.0 mg SO <sub>4</sub> /l	-	-

<sup>(1)</sup> Eis aantoonbaarheidsgrens zoals opgenomen Besluit van de Vlaamse regering houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie, Belgisch Staatsblad, 13 december 2002.<sup>2</sup> De vereiste precisie en juistheid is voor deze parameters telkens 10%.

De vereiste prestatiekenmerken voor drinkwater zijn haalbaar met de beschreven techniek.

**Tabel 45: Prestatiekenmerken discreet analyser voor oppervlaktewater**

Parameter	Eis Aantoonb.grens <sup>(1)</sup>	Labonr.	Bepalingsgrens mg/l	Bias %	CV <sub>R</sub> %
Ammonium-N	0.1 mg N/l	3	0.17 mg N/l	-2.1	3.7
		2	0.05 mg N/l	-0.37	2.1
		2	-	-1.6	3.0
Chloride	20 mg Cl/l	3	3.04 mg Cl/l	-1.6	6.3



Parameter	Eis Aantoonb.grens <sup>(1)</sup>	Labonr.	Bepalingsgrens mg/l	Bias %	CV <sub>R</sub> %
Laag bereik tot 100 mg Cl/l		2	1.0 mg Cl/l	0.37	1.5
Hoog bereik tot 400mg Cl/l		2	1.0 mg Cl/l	-1.8	0.82
o-Fosfaat	0.005 mg P/l	3	0.01 mg P/l	-1.4	8.9
		2	<b>0.014 mg P/l</b>	0.58	0.32
Nitraat-N	-	3	0.47 mg N/l	2.4	6.1
Nitriet-N	-	3	0.006 mg N/l	-1.6	7.3
		2	0.02 mg N/l	-0.08	3.0
Sulfaat	15 mg SO <sub>4</sub> /l	3	1.22 mg SO <sub>4</sub> /l	5.6	10
		2	2.3 mg SO <sub>4</sub> /l	-4.4	2.3

<sup>(1)</sup> Eis aantoonbaarheidsgrens zijn afkomstig uit Vlare II, 12<sup>de</sup> uitgave 2005, bijlage 2.3.1: Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater.<sup>3</sup>

De vereiste prestatiekenmerken voor oppervlaktewater zijn haalbaar met de beschreven techniek.

**Tabel 46: Prestatiekenmerken discreet analyser voor afvalwater**

Parameter	Eis Rapporteergrens <sup>(1)</sup>	Labonr.	Bepalingsgrens mg/l	Bias %	CV <sub>R</sub> %
Ammonium	0.1 mg NH <sub>4</sub> /l	1	<b>0.19 mg NH<sub>4</sub>/l</b>	-7.0	4.2
Laag bereik tot 2mg N/l		2	-	-2.49	0.98
Hoog bereik tot 50 mg N/l		2	-	3.33	2.2
Bereik van 0.4 tot 50 mg N/l		4	<b>0.46 mg NH<sub>4</sub>/l</b>	-31 <sup>(2)</sup>	15 <sup>(2)</sup>
		4		10 <sup>(3)</sup>	2.3 <sup>(3)</sup>
Chloride	25 mg Cl/l	1	2.3 mg Cl/l	0.0	5.2
Laag bereik tot 100mg Cl/l		2	1 mg Cl/l	-2.7	1.2
Hoog bereik tot 400mg Cl/l		2	5 mg Cl/l	1.3	0.31
		4	0.64 mg Cl/l	-2.6	≤ 7%
o-Fosfaat	10 mg P/l	1	0.03 mg P/l	-1.2	4.8
		2	0.05 mg P/l	0.4	2.5
		4	0.06 mg P/l	1.0	3.9
Nitraat	0.5 mg NO <sub>3</sub> /l	1	<b>0.6 mg NO<sub>3</sub>/l</b>	9.0	3.8
Nitriet	0.2 mg NO <sub>2</sub> /l	1	0.049 mg NO <sub>2</sub> /l	0.0	8.0
		2	0.06 mg NO <sub>2</sub> /l	1.0	1.4
		4	< 0.02 mg NO <sub>2</sub> /l	-4.5	-
Sulfaat	25 mg SO <sub>4</sub> /l	1	3.84 mg SO <sub>4</sub> /l	-5.0	2.2
		2	3.5 mg SO <sub>4</sub> /l	-5.4	2.2
		4	1 mg SO <sub>4</sub> /l	5.6	4.0

(1) Eis rapporteergrens zijn afkomstig uit Vlare II. Per sector legt Bijlage 5.3.2. van Vlare II sectorale lozingsvoorwaarden op voor bedrijfsafvalwater. Voor de parameters uit Bijlage 4.2.5.2. worden over alle sectoren heen de strengste lozingsvoorwaarden voor lozingen in oppervlaktewater uit Bijlage 5.3.2. overgenomen.<sup>3</sup> De vereiste precisie voor deze parameters bedraagt 20% en de juistheid 10%.

(2) Bij een concentratieniveau van 0.24 mg NH<sub>4</sub>/l

(3) Bij een concentratieniveau van 3.03 mg NH<sub>4</sub>/l

Bij toetsing van deze prestatiekenmerken aan de wettelijke eisen kan gesteld worden dat voor de parameter ammonium en nitraat in afvalwater de bepalingsgrens een kritische factor is en deze dient geoptimaliseerd te worden. De vereisten wat betreft juistheid en precisie zijn gesitueerd binnen de toegelaten criteria.

## 8 VERGELIJKBAARHEID ANALYSEMETHODEN

Voor de bepaling van anionen en kationen omvatten de huidige internationaal aanbevolen methoden zowel vloeistofionchromatografie als spectrofotometrische bepalingmethoden. De laatste jaren wordt op instrumenteel vlak een overgang gezien van doorstroomanalysemethoden naar geautomatiseerde fotometrische analyses (discreet analysesysteem). In sommige gevallen worden ook analytische kit-systemen gebruikt (varianten i.f.v. concentratieniveaus), waarbij duidelijke richtlijnen over al dan niet toepasbaarheid in het kader van de erkenningen ontbreken. De variatie in uitvoeringsmethode heeft dus zowel betrekking op het instrument type en doorgevoerde automatisatie (spectrofotometer, doorstroom-analysemethode, discrete analyser, analytisch kit-systeem) als op de voorbehandeling (filtratie, destillatie, reagentia, buffers) en de hoeveelheid monster ( $\mu\text{l}$  tot ml).

Om deze reden werden op een beperkt aantal type waters vergelijkende analyses uitgevoerd voor de bepaling van diverse parameters. De bedoeling was om verschillende gestandaardiseerde methoden zoals beschreven in de ISO normen onderling te vergelijken en te toetsen aan niet genormeerde alternatieve methoden zoals het gebruik van testkits. Gezien de beperkte dataset was het niet de intentie om een gelijkwaardigheidsstudie uit te voeren, maar inzetbaarheid/knelpunten/aandachtspunten bij toepassing van verschillende technieken in kaart te brengen.

In het kort worden eerst de verschillende analyse instrumenten (technisch) besproken in de daaropvolgende paragrafen worden per parameter de vergelijkende analyses toegelicht.

*Ionenchromatografie* (ISO 10304-1) kan ingezet worden voor de simultaan bepaling van de opgeloste anionen chloride, fluoride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat. Voorafgaandelijk aan de analyse wordt de analyseportie gefiltreerd over een  $0.45 \mu\text{m}$  membraan filter om aanwezige deeltjes te verwijderen. Een testportie van  $\pm 10 \mu\text{l}$  wordt geïnjecteerd in een stroom van eluens (mobiele fase, bv. carbonaat/bicarbonaat) en over een ionenuitwisselaar (stationaire fase) geleid. De te meten anionen worden gescheiden op basis van hun relatieve affiniteit voor de sterk basische anionuitwisselaar met lage capaciteit (beschermings- en scheidingskolom). De gescheiden anionen worden door een suppressor geleid en omgezet naar hun sterk geleidende zure vorm. Het eluens wordt hierbij omgezet naar een zwak geleidend zuur. De gescheiden anionen in hun zure vorm worden conductometrisch en/of fotometrisch (UV) bepaald. Identificatie van de aanwezige anionen in een geanalyseerd watermonster is mogelijk door vergelijking van de verschillende retentietijden met deze bekomen voor standaardoplossingen. Kwantitatieve analyse is mogelijk door berekening van de piekoppervlakten (of hoogten). Interferenten worden deels ondervangen door het gebruik van een voorkolom en een geschikte scheidingskolom. Afhankelijk van de operationele instellingen bedraagt de analyseduur voor een simultane bepaling van de zes anionen tussen de 15 – 30 minuten.

Een *doorstroomanalyzesysteem*<sup>v</sup> is opgebouwd uit verschillende modules waardoor het mogelijk is om geautomatiseerde (veelal) spectrofotometrische analyses uit te voeren. Een testportie (ml) wordt automatisch gedoseerd en doorheen een doorstroomanalyzesysteem geleid. Deze systemen zijn voorzien van een dialysemembraan waardoor aanwezige storende

---

<sup>v</sup> Diverse normmethoden zijn ter beschikking waarbij de parameters worden bepaald met de doorstroomanalysemethode.

deeltjes uit de vloeistofstroom kunnen worden verwijderd. De analyten in het monster worden vervolgens gemengd met diverse reagentia (bv. buffer, kleurreagens, destructievloeistof). Voor een juiste beschrijving van het principe van de methodes per parameter wordt verwezen naar § 5. Afhankelijk van de te bepalen parameter kan het systeem verder uitgerust worden met diverse modules om interferenten te elimineren/reduceren (destillatie (fluoride), kationenuitwisselaar (sulfaat)) of parameters te oxideren/reduceren (cadmium reductie kolom (nitraat), UV-destructie (totaal stikstof)). Het uiteindelijke reactieproduct wordt bepaald in een doorstroomdetector (fotometer). Simultane bepaling van meerdere parameters in één monster is operationeel mogelijk. Nadeel van deze methode is het hoge verbruik aan reagentia in vergelijking met een discreet analysesysteem.

Het *discreet analysesysteem* (NEN6604) is een geautomatiseerde methode voor fotometrische bepalingen. Met één apparaat kan een groot aantal verschillende parameters worden bepaald, waarbij per monster kan worden aangegeven welke parameters moeten worden bepaald. Door het werken met kleine testporties ( $\mu\text{l}$ ) is minder monstermateriaal en reagens nodig. De kleurreacties vinden plaats in reactiecellen, zoals kuvetten, die zich in een incubator bevinden. Voor elke bepaling wordt een afzonderlijke reactiecel voorzien. De standaardincubatietemperatuur is  $37^{\circ}\text{C}$ . Vooraf ingesteld volumes van het monster en de reagentia worden in een vaste volgorde in de cellen gepipetteerd en gemengd. Na verloop van de incubatietijd wordt de extinctie van de oplossing gemeten bij de geschikte golflengte. Bij deze systemen bestaan er geen mogelijkheden om interferenten technisch te ondervangen in vergelijking met het doorstroomanalysesysteem. Storingen door eigen kleur kunnen gecompenseerd worden door de extinctie te meten voor de toevoeging van het kleurvormende reagens (sample-blanking) of door gebruik te maken van een compenserende oplossing (meetoplossing zonder kleurvormende verbinding).

Naast de analyses met de traditionele laboratoriumsystemen groeit meer en meer de vraag naar de inzetbaarheid van *testkitsystemen* voor het screenen/monitoringen van welbepaalde parameters in water, eventueel te velde. Deze technieken hebben als voordeel dat ze eenvoudig zijn in gebruik en snel analyseresultaten opleveren. Diverse type van testkits zijn op de markt gaande van zeer eenvoudige visuele testen tot de fotometrische testen. Voor vergelijkbaarheid met de laboratoriumsystemen en analyses met hogere kwaliteitseisen komen voornamelijk de kuvettentesten voor fotometrische analyses in aanmerking. Het principe van de kuvettentesten is grotendeels gebaseerd op dezelfde kleurreacties als deze beschreven in Internationale normmethoden. Een UV-VIS spectrometer voorzien van software met voorgeprogrammeerde kalibratieprogramma's voor de te analyseren parameters wordt hiervoor doorgaans gebruikt. De spectrofotometer heeft een eenvoudige configuratie zonder specifieke modules voor het ondervangen van mogelijk aanwezige deeltjes of van interferenten. Gekleurde en troebele oplossingen kunnen bijgevolg resulteren in afwijkende waarden t.o.v. de werkelijke waarde van de te analyseren parameter.

De reactiebuisjes van de kuvettentest (Hach LANGE) zijn voorzien van voorgedoseerde en direct bruikbare reagentia. Na toevoegen van het analysemonster (en eventueel na destructie) kan de te bepalen component spectrofotometrisch bepaald worden. Voor deze metingen dienen geen kalibratiecurven opgesteld te worden. De kuvetten zijn voorzien van een barcode waardoor de fotometer in staat is om het geschikte voorgeprogrammeerde kalibratieprogramma te selecteren voor het bepalen van de component. Op basis van een controlemonster (QC) kan de kalibratie gecontroleerd worden.

Voor de bepaling van anionen en kationen omvatten de huidige internationaal aanbevolen methoden zowel vloeistofionchromatografie als spectrofotometrische bepalingsmethoden. Op basis van de reeds beschikbare gegevens uit de Internationale/Europese normmethoden (§ 5), uit de prestatiekenmerken (§ 7), uit de literatuur (§ 3) en reeds uitgevoerde VITO studies werd voor een aantal parameters een nood gevoeld om de verschillende gestandaardiseerde methoden zoals beschreven in de ISO normen onderling te vergelijken en te toetsen aan niet genormeerde alternatieve methoden zoals het gebruik van testkits. Gezien de beperkte dataset was het niet de intentie om een gelijkwaardigheidsstudie uit te voeren, maar inzetbaarheid/knelpunten/aandachtspunten bij toepassing van verschillende technieken in kaart te brengen. Volgende bijkomende experimentele validatietesten werden hierbij uitgevoerd:

- Op een beperkt aantal grond-, oppervlakte- en afvalwaters werden vergelijkende analyses uitgevoerd voor de bepaling van ammonium, totale N, fosfaat, nitraat, fluoride, chloride en sulfaat. De laboratoriummeettechnieken die werden ingezet bij deze vergelijkende studie zijn ionenchromatografie (ISO 10304-1), het doorstroomanalysestelsel (verschillende ISO normen beschikbaar) en de ion-selectieve elektrode voor fluoride. Voorafgaandelijk aan de analyse met ionenchromatografie werd het monster steeds gefiltreerd over 0.45 µm filter. Bij het doorstroomanalysestelsel werd er geen voorafgaandelijke filtratie uitgevoerd (tenzij anders vermeld), maar voor al de gemeten parameters is het beschikbare systeem voorzien van een dialysemembraan waardoor mogelijke interferentie van kleine deeltjes kunnen ondervangen worden. Bij toepassing van de testkits werden de monsters als dusdanig geanalyseerd, zonder enige voorbehandeling/filtratie.
- Bij de fluoride bepaling werd de invloed van de interferenten (Al, Fe, Ca, Mg) op de uiteindelijke bepaling onderzocht. Hierbij werd nagegaan in hoeverre de verschillende technieken (ion selectieve elektrode, doorstroomanalysestelsel) de mogelijkheid hadden om deze interferenties te onderdrukken. Bij de ISE meting werd specifieke aandacht besteed aan de gebruikte buffer (verschillende buffer bij ISO 10359 – DIN 37405-D4).
- Voor de bepaling van totaal fosfor werd de inzetbaarheid van ICP-AES en ICP-MS geëvalueerd, alsook de analyse van textielafvalwaters met verschillende methoden. Deze laatste type afvalwaters bevatten moeilijk afbreekbare fosforverbindingen waardoor er een onderschatting van de werkelijke waarde kan optreden bij toepassing van de ISO 6878 normmethode. Deze methode omvat een destructie met peroxodisulfaat bij kooktemperatuur gevolgd door een spectrofotometrische bepaling. Ter vergelijking werden de totaal fosfor bepalingen uitgevoerd met ICP-AES en HR-ICP-MS na aqua regia destructie.
- Voor de bepaling van Kjeldahl N volgens ISO 5663 wordt in de normmethode geen melding gemaakt van de toe te passen temperatuur (enkel kooktemperatuur en opvolging vorming witte dampen). Vergelijkende analyses werden uitgevoerd om de invloed van verschillende destructietemperaturen op het uiteindelijke resultaat te evalueren.
- De simultaan bepaling van Kjeldahl-N en totaal P volgens NEN 6645 werd geëvalueerd door het uitvoeren van vergelijkende analyses (VITO en VMM) op een aantal standaardoplossingen, 10 afvalwaters en 10 oppervlaktewaters volgens de referentiemeetmethoden en volgens NEN 6645.

## 8.1 Analysemethoden ammonium

Voor de bepaling van ammonium in watermonsters werden vergelijkende analyses uitgevoerd met volgende meettechnieken:

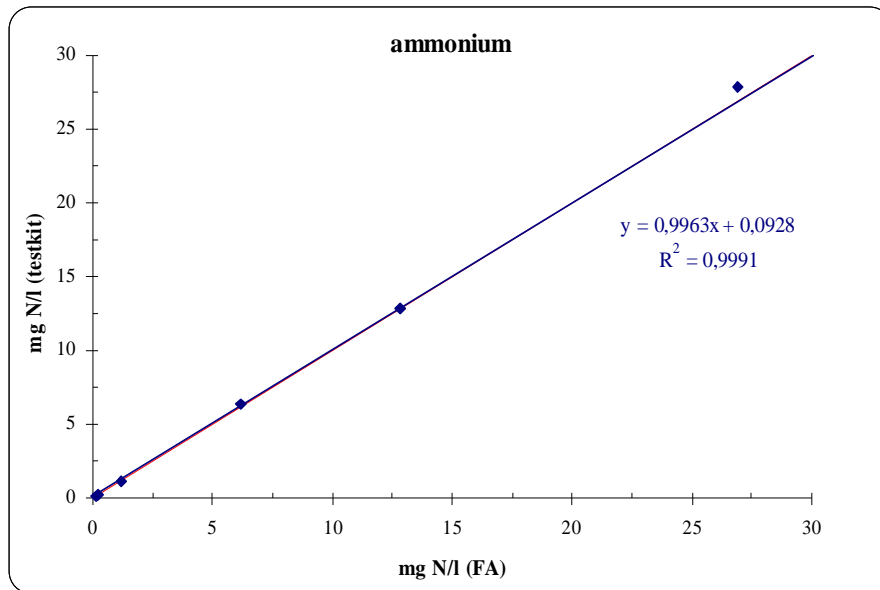
- het doorstroomanalysestelsel (FA) volgens ISO 11732 met een meetgebied tussen 0.1 – 0.5 mg N/l.
- de kuvettentest LCK 304 (testkit) met een meetgebied tussen 0.015 – 2.0 mg N/l. Deze methode is gebaseerd op ISO 7150-1 [Ammonium-ionen reageren bij een pH-waarde van 12.6 met hypochlorietionen en salicylaationen in verbinding met natriumnitroprusside als katalysator en vormen zo de stof indofenol-blauw].

Deze methode wordt ook toegepast bij de discrete analysers.

De monsters (5 afvalwaters (AW), 5 oppervlaktewaters (OW) en 5 grondwaters (GW)) werden steeds in duplo geanalyseerd onder reproduceerbaarheidscondities. De afvalwaters werden geïncubated bij waterzuiveringsinstallaties. Bij elke meetreeks werd een blanco en een QC (controlemonster) gemeten. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 47 en Figuur 9.

**Tabel 47: Vergelijkende ammonium analyses**

staalcode	type	resultaten (mg/l N)						Ratio FA/kit
		FA Meting 1	FA Meting 2	FA Gemidd	Testkit Meting 1	Testkit Meting 2	Testkit Gemidd.	
QC-conc.		0,301	0,298		0,792	0,762		
QC-rend.		97%	96%		102%	98%		
20074871	AW	6,22	6,1	<b>6,16</b>	6,34	6,45	<b>6,40</b>	0,96
20075085	AW	26,8	27,1	<b>27,0</b>	27,6	28,1	<b>27,8</b>	0,97
20075093	AW	12,85	12,8	<b>12,8</b>	12,7	12,9	<b>12,8</b>	1,00
20075240	AW	39,5	39,8	<b>39,7</b>	38,9	39,2	<b>39,0</b>	1,02
20075407	AW	1,18	1,19	<b>1,19</b>	1,08	1,08	<b>1,08</b>	1,10
20075668	OW	0,214	0,210	<b>0,212</b>	0,199	0,199	<b>0,199</b>	1,07
20075669	OW	<0.1	-	<b>&lt;0.1</b>	0,027	0,027	<b>0,027</b>	-
20075672	OW	<0.1	-	<b>&lt;0.1</b>	0,028	0,025	<b>0,027</b>	-
20075674	OW	<0.1	-	<b>&lt;0.1</b>	0,041	0,040	<b>0,041</b>	-
20075675	OW	0,151	0,137	<b>0,144</b>	0,154	0,153	<b>0,154</b>	0,94
20075670	GW	<0.1	-	<b>&lt;0.1</b>	0,018	0,019	<b>0,019</b>	-
20075673	GW	<0.1	-	<b>&lt;0.1</b>	0,036	0,033	<b>0,035</b>	-
20075676	GW	<0.1	-	<b>&lt;0.1</b>	0,019	0,021	<b>0,020</b>	-
20075678	GW	<0.1	-	<b>&lt;0.1</b>	0,019	0,017	<b>0,018</b>	-
20075680	GW	<0.1	-	<b>&lt;0.1</b>	0,022	0,019	<b>0,021</b>	-
							<b>Gemidd.</b>	1,01
							<b>%RSD</b>	5,7



**Figuur 9: Vergelijkende ammonium analyses**

De vergelijkende analyses tonen voor deze type monsters een grote mate van overeenstemming, onafhankelijk van het monstertype en/of het concentratieniveau. Bij vergelijking van de doorstroomanalyse resultaten met de testkit resultaten werd voor deze monsters een ratio FA/testkit bekomen van  $1.01 \pm 6\%$ .

## 8.2 Analysemethoden chloride

Voor de bepaling van chloride in watermonsters werden vergelijkende analyses uitgevoerd met volgende meettechnieken:

- ionenchromatografie volgens ISO 10304-1 met een meetgebied tussen 1 – 10 mg Cl/l.
- de kuvettentest LCK 311 (testkit) met een meetgebied tussen 1 – 70 mg Cl/l. Deze methodiek wordt ook toegepast in ISO 15682 (FA) [kwikthiocynaat ontstaat het nauwelijks gedissocieerde kwik(II)-chloride. Tegelijkertijd komt er een equivalente hoeveelheid thiocynaat-ionen vrij, die met ijzer(III)-zouten tot ijzer(III)-thiocynaat reageren].

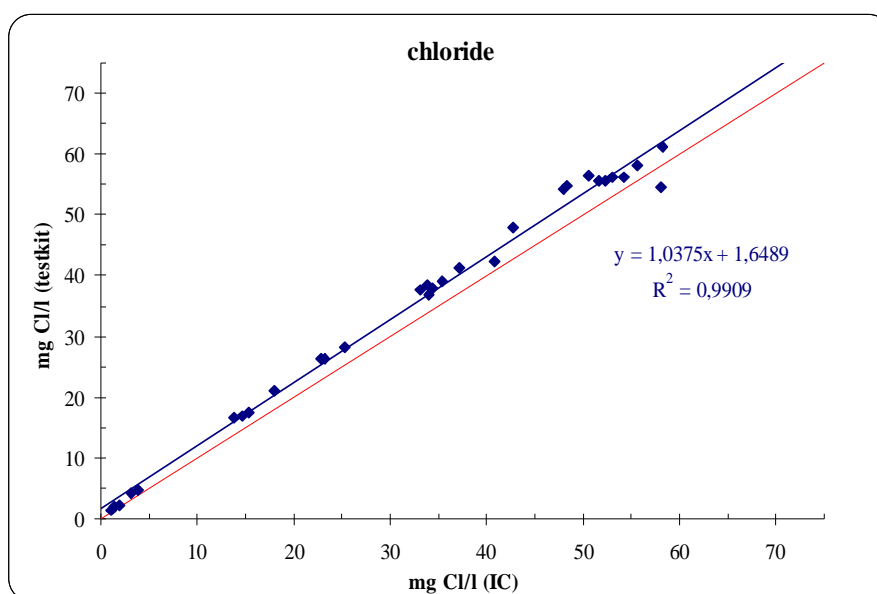
Deze methode wordt ook toegepast bij de discrete analysers.

Voor de bepaling van chloride werden 10 afvalwaters (AW), 10 oppervlaktewater (OW) en 10 grondwater (GW) geanalyseerd. De afvalwaters werden geïncubated bij waterzuiveringsinstallaties. Van de meeste monsters werden duplo analyses uitgevoerd onder reproduceerbaarheidscondities. Bij elke meetreeks werd een blanco en een QC (controlemonster) gemeten. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 48 en Figuur 10.

**Tabel 48: Vergelijkende chloride analyses**

staalcode	type	resultaten (mg/l)						Ratio IC/kit
		IC Meting 1	IC Meting 2	IC Gemidd	Testkit Meting 1	Testkit Meting 2	Testkit Gemidd.	
QC-conc.		6,85	6,98		11,1	11,5		
QC-rend.		98%	100%		111%	115%		
20074622	AW	55,6	-	<b>55,6</b>	58,2	-	<b>58,2</b>	0,96
20074811	AW	60,0	56,1	<b>58,1</b>	54,6	-	<b>54,6</b>	1,06

staalcode	type	resultaten (mg/l)						Ratio IC/kit
		IC Meting 1	IC Meting 2	IC Gemidd	Testkit Meting 1	Testkit Meting 2	Testkit Gemidd.	
20075088	AW	47,0	49,6	<b>48,3</b>	54,9	-	<b>54,9</b>	0,88
20075211	AW	53,0	53,2	<b>53,1</b>	56,1	-	<b>56,1</b>	0,95
20075239	AW	47,0	48,9	<b>48,0</b>	54,3	-	<b>54,3</b>	0,88
20074871	AW	53,4	55,2	<b>54,3</b>	55,4	57,2	<b>56,3</b>	0,96
20075085	AW	49,9	51,4	<b>50,7</b>	56,3	56,8	<b>56,6</b>	0,90
20075093	AW	52,6	50,8	<b>51,7</b>	55,1	56	<b>55,6</b>	0,93
20075240	AW	58,2	-	<b>58,2</b>	61,0	61,6	<b>61,3</b>	0,95
20075407	AW	52,7	52,1	<b>52,4</b>	55,3	55,9	<b>55,6</b>	0,94
20075241	OW	14,3	14,9	<b>14,6</b>	16,8	-	<b>16,8</b>	0,87
20075242	OW	16,0	14,8	<b>15,4</b>	17,4	-	<b>17,4</b>	0,89
20075245	OW	3,74	4,04	<b>3,89</b>	4,83	-	<b>4,83</b>	0,81
20075247	OW	34,1	34,0	<b>34,0</b>	36,8	-	<b>36,8</b>	0,92
20075248	OW	40,0	41,6	<b>40,8</b>	42,4	-	<b>42,4</b>	0,96
20075668	OW	17,7	18,2	<b>18,0</b>	20,7	21,1	<b>20,9</b>	0,86
20075669	OW	13,7	13,8	<b>13,8</b>	16,4	16,9	<b>16,7</b>	0,83
20075672	OW	3,2	3,24	<b>3,22</b>	3,94	4,51	<b>4,23</b>	0,76
20075674	OW	33,2	33,1	<b>33,15</b>	37,4	38,1	<b>37,8</b>	0,88
20075675	OW	43,5	42,1	<b>42,8</b>	47,6	48,3	<b>48,0</b>	0,89
20075243	GW	34,9	35,8	<b>35,4</b>	39,0	-	<b>39,0</b>	0,91
20075246	GW	1,10	1,14	<b>1,12</b>	1,45	-	<b>1,45</b>	0,77
20075253	GW	22,4	23,9	<b>23,2</b>	26,3	-	<b>26,3</b>	0,88
20075255	GW	1,90	1,82	<b>1,86</b>	2,15	-	<b>2,15</b>	0,87
20075256	GW	25,1	25,6	<b>25,4</b>	28,2	-	<b>28,2</b>	0,90
20075670	GW	34,2	34,5	<b>34,4</b>	37,6	38,2	<b>37,9</b>	0,91
20075673	GW	1,35	1,35	<b>1,35</b>	1,46	2,50	<b>1,98</b>	0,68
20075676	GW	36,5	37,8	<b>37,2</b>	40,6	41,6	<b>41,1</b>	0,90
20075678	GW	34,2	33,6	<b>33,9</b>	38,2	38,7	<b>38,5</b>	0,88
20075680	GW	23,1	22,6	<b>22,9</b>	25,5	27,2	<b>26,4</b>	0,87
							<b>Gemidd.</b>	0,89
							<b>%RSD</b>	8,0



**Figuur 10: Vergelijkende chloride analyses**



Bij vergelijking van de chloride resultaten bekomen met IC enerzijds en met de testkits anderzijds, zien we systematisch een overschatting van de resultaten bij het gebruik van testkits (ratio  $0.89 \pm 8.0\%$ ). Bij toetsing van de voorafgekalibreerde kalibratielijn met een controlemonster werden eveneens rendementen van 111% en 115% bekomen. Een aanwijsbare reden voor deze afwijkende resultaten is niet meteen voorhanden.

Mogelijke afwijkingen tussen beide methoden kunnen optreden indien bromide en jodiden in het monster aanwezig zijn. Bij ionenchromatografie wordt immers specifiek chloride gemeten vermits bromide en jodide ionchromatografisch gescheiden wordt. Bij de testkits daarentegen, alsook bij de doorstroomanalyse en titrimetrische methoden, worden al deze anionen (chloride, bromide en jodide) tegelijkertijd gemeten. Bijgevolg kan een overschatting van het chloride gehalte optreden.

Bij de uitgevoerde meting van het controlemonster (zuivere chloride standaard) alsook van de reële watermonsters werd geen bromide gedetecteerd.

### **8.3 Analysemethoden chroom(VI)**

Voor de bepaling van chroom(VI) zijn verschillende Internationale normmethoden beschreven. Een aandachtspunt bij de bepaling van chroom(VI) in afvalwater betreft het elimineren van interferenten. Meer duiding hieromtrent is opgenomen in paragraaf 7.3.2 op pagina 64.

### **8.4 Analysemethoden cyanide**

Voor de bepaling van totaal en vrije cyaniden in water zijn er experimentele validatiegegevens ter beschikking uit een voorgaande VITO studie.<sup>5</sup> Uit deze studie werd vastgelegd dat voor de bepaling van het totale cyanide gehalte enerzijds de doorstroomanalysemethode (WAC/III/D/036) mag uitgevoerd worden en anderzijds de fotometrische bepaling na manuele destillatie (WAC/III/D/037). Voor de bepaling van de vrije cyaniden mag enkel de doorstroomanalysemethode worden toegepast (WAC/III/C/030). Aandachtspunt bij de vrije cyanide bepaling is het afschermen van het analysemonster van licht om fotodecompositie van complex gebonden ijzer cyaniden te vermijden.

### **8.5 Analysemethoden fenolindex**

Voor de bepaling van de fenolindex wordt verwezen naar de normmethode ISO 14402. In deze normmethode wordt een destillatietemperatuur van 155°C toegepast. Onderzoek heeft uitgewezen dat bij deze temperatuur een positieve interferentie van Cl vanaf 500 mg/l optreedt. Verlaging van de temperatuur naar 125°C ondervangt deze interferentie. Bij consensus werd reeds binnen de werkgroepen afgesproken om de bepaling van de fenolindex uit te voeren bij 125°C (WAC/IV/B/001).

### **8.6 Analysemethoden fluoride**

Voor de bepaling van fluoride in water werd in dit rapport voornamelijk het accent gelegd op de bepaling van opgelost fluoride in water.

In het Voorstel van aanpassing van Bijlage 4.2.5.2. van Vlarem II mbt controle op de naleving van emissiegrenswaarden voor lozing van bedrijfsafvalwater zijn zowel “opgelost fluoride” als “totaal anorganisch gebonden fluoride” weerhouden als terminologie. Voor de bepaling van fluoride in afvalwater is een voorbehandeling nodig. In ISO 10359-2:1994 *Water quality -- Determination of fluoride -- Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and distillation* wordt zowel een digestiestap als een destillatiestap beschreven. In Standard Methods<sup>14</sup> wordt echter gesteld :

- “Distillation will separate fluoride from most water samples. some tightly bound fluoride, such as that in biological materials, may require digestion before distillation, but water samples seldom require such drastic treatment.”
- “Fluoroborates are widely used in industrial processes. Distill such samples...”

Met de huidige beschikbare gegevens is het niet mogelijk om op een wetenschappelijk onderbouwde manier de meest geschikte uitvoering van deze bepalingsmethode vast te leggen. Bijkomend experimenteel werk is noodzakelijk om na te gaan in hoeverre de (arbeidsintensieve) voorbehandeling wenselijk is voor de bepaling van totaal anorganisch gebonden fluoride.

### 8.6.1 Vergelijkende analyses van de fluoride bepaling

Voor de bepaling van fluoride in watermonsters werden vergelijkende analyses uitgevoerd met volgende meettechnieken:

- het doorstroomanalysestelsel (FA) volgens WAC/III/C/022 (Alizarin fluorineblauw methode) met een meetgebied tussen 0.2 – 1 mg/l.
- de kuvettentest LCK 323 (testkit) met een meetgebied tussen 0.1 – 1.5 mg/l. [Fluoride ionen reageren met zirconium tot een kleurloos zirconiumfluoridecomplex. Door dit complex verliest de aanwezige rode zirconium zijn kleur (=SPADNS methode)].
- ion selectieve elektrode volgens ISO 10359-1 (met gebruik van DIN 38405-D4 buffer) met een meetgebied van 0.1 – 10 mg/l

De geanalyseerde monsters (10 afvalwaters (AW), 10 oppervlaktewaters (OW) en 10 grondwaters (GW)) werden in duplo geanalyseerd onder reproduceerbaarheidscondities. De afvalwaters werden geïncubeerd bij waterzuiveringsinstallaties. Bij elke meetreeks werd een blanco en een QC (controlemonster) gemeten. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 49 en Figuur 11.

Bij de verschillende geanalyseerde monsters is de F concentratie zeer laag en gesitueerd tussen 0.1 en 0.2 mg/l. Niettegenstaande het meetgebied bij FA begint vanaf 0.2 mg/l werden de gemeten waarden tussen 0.1 en 0.2 mg/l gerapporteerd om deze te kunnen toetsen aan de ISE metingen. De beide meetmethoden geven bij deze monsters vergelijkbare analyseresultaten resulterend in een gemiddelde ratio van  $0.97 \pm 10\%$ .

De analyseresultaten bekomen met de testkits zijn niet bruikbaar. Alle resultaten geven een significante overschatting van de gemeten waarden. Bij analyse van een blanco monster worden meetwaarden van 0.342 en 0.146 mg F/l gemeten, terwijl bij toepassing van andere

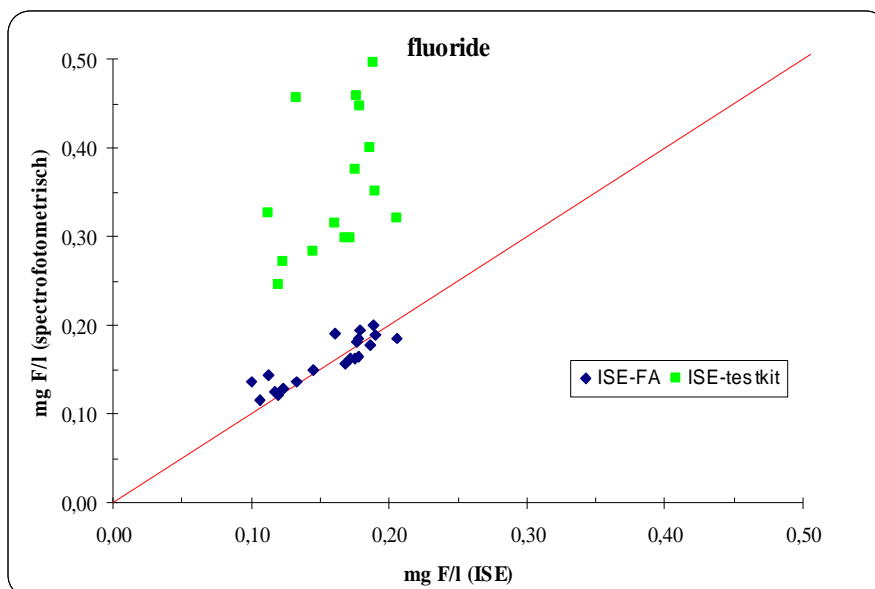
technieken deze een factor 10 lager liggen. Gezien het feit dat de gemeten blanco waarde ook geen constante is, is het niet mogelijk om hiervoor te corrigeren. Niettegenstaande een meetgebied tussen 0.1 en 1.5 mg/l gedefinieerd is, is het niet mogelijk om betrouwbare F analyses uit te voeren.

Tabel 49: Vergelijkende fluoride analyses

staalcode	type	resultaten (mg/l)							Ratio ISE/FA
		ISE** Meting 1	ISE Meting 2	ISE Gemidd	FA*	Testkit Meting 1	Testkit Meting 2	Testkit Gemidd.	
Blanco						0,342	0,146		
QC-conc.		1,59	1,58		<b>0,494</b>	1,09	1,11		
QC-rend.		106%	105%		<b>99%</b>	109%	111%		
20074622	AW	<0.1	-	<b>&lt;0.1</b>	<b>0,120</b>	1,50	-	<b>1,50</b>	-
20074811	AW	<0.1	-	<b>&lt;0.1</b>	<b>0,115</b>	1,67	-	<b>1,67</b>	-
20075088	AW	0,100	-	<b>0,100</b>	<b>0,135</b>	1,77	-	<b>1,77</b>	0,74
20075211	AW	0,178	-	<b>0,178</b>	<b>0,185</b>	0,965	-	<b>0,965</b>	0,96
20075239	AW	0,118	-	<b>0,118</b>	<b>0,125</b>	1,81	-	<b>1,81</b>	0,94
20074871	AW	0,081	-	<b>&lt; 0,1</b>	<b>&lt; 0,1</b>	1,834	1,86	<b>1,85</b>	-
20075085	AW	0,186	0,169	<b>0,178</b>	<b>0,165</b>	1,18	1,13	<b>1,16</b>	1,08
20075093	AW	0,110	0,102	<b>0,106</b>	<b>0,116</b>	2,04	2,20	<b>2,12</b>	0,91
20075240	AW	0,128	0,117	<b>0,123</b>	<b>0,127</b>	1,46	1,45	<b>1,46</b>	0,96
20075407	AW	0,069	-	<b>&lt; 0,1</b>	<b>&lt; 0,1</b>	0,303	0,312	<b>0,308</b>	-
20075241	OW	0,161	-	<b>0,161</b>	<b>0,190</b>	0,316	-	<b>0,316</b>	0,85
20075242	OW	0,177	-	<b>0,177</b>	<b>0,181</b>	0,458	-	<b>0,458</b>	0,98
20075245	OW	<0.1	-	<b>&lt; 0,1</b>	<b>0,115</b>	0,272	-	<b>0,272</b>	-
20075247	OW	0,179	-	<b>0,179</b>	<b>0,195</b>	0,447	-	<b>0,447</b>	0,92
20075248	OW	0,189	-	<b>0,189</b>	<b>0,200</b>	0,497	-	<b>0,497</b>	0,95
20075668	OW	0,224	0,187	<b>0,206</b>	<b>0,185</b>	0,319	0,322	<b>0,321</b>	1,11
20075669	OW	0,181	0,163	<b>0,172</b>	<b>0,163</b>	0,307	0,291	<b>0,299</b>	1,06
20075672	OW	0,063	-	<b>&lt; 0,1</b>	<b>&lt; 0,1</b>	0,141	0,110	<b>0,126</b>	-
20075674	OW	0,190	0,191	<b>0,191</b>	<b>0,189</b>	0,361	0,340	<b>0,351</b>	1,01
20075675	OW	0,186	-	<b>0,186</b>	<b>0,178</b>	0,408	0,391	<b>0,400</b>	1,04
20075243	GW	0,133	-	<b>0,133</b>	<b>0,136</b>	0,456	-	<b>0,456</b>	0,98
20075246	GW	<0.1	-	<b>&lt;0.1</b>	<b>0,105</b>	0,197	-	<b>0,197</b>	-
20075253	GW	<0.1	-	<b>&lt;0.1</b>	<b>0,113</b>	0,394	-	<b>0,394</b>	-
20075255	GW	0,18	-	<b>0,175</b>	<b>0,163</b>	0,375	-	<b>0,375</b>	1,07
20075256	GW	0,112	-	<b>0,112</b>	<b>0,143</b>	0,326	-	<b>0,326</b>	0,78
20075670	GW	0,123	-	<b>0,123</b>	<b>0,129</b>	0,328	0,217	<b>0,273</b>	0,95
20075673	GW	0,057	-	<b>&lt; 0,1</b>	<b>&lt; 0,1</b>	0,127	0,142	<b>0,135</b>	-
20075676	GW	0,144	0,146	<b>0,145</b>	<b>0,150</b>	0,279	0,288	<b>0,284</b>	0,97
20075678	GW	0,172	0,165	<b>0,169</b>	<b>0,157</b>	0,314	0,281	<b>0,298</b>	1,07
20075680	GW	0,124	0,115	<b>0,120</b>	<b>0,120</b>	0,242	0,247	<b>0,245</b>	1,00
								<b>Gemidd.</b>	0,97
								<b>%RSD</b>	10

\* Rapporteer grens < 0,2 mg/l

\*\* Rapporteer grens < 0,1 mg/l



**Figuur 11: Vergelijkende fluoride analyses**

### 8.6.2 Interferenten bij de bepaling van fluoride

Fluoride complexeert met kationen zoals  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  of  $\text{Fe}^{3+}$  in water ter vorming van slecht oplosbare verbindingen en complexen. Afhankelijk van de toegepaste methode worden verschillende procedures aangewend om het fluoridecomplex te decomplexeren (Bijkomende duiding zie paragraaf 3.2 op pagina 18). Bij de ion-selectieve elektrode (ISE) methode wordt TISAB (Total Ion Strength Adjustment Buffer) buffer toegevoegd als decomplexering reagens om de Al, Ca, Mg en Fe fluoride verbindingen vrij te maken, het  $\text{BF}_4^-$  wordt echter niet gedecomplexeerd. De samenstelling van deze TISAB buffer kan verschillend zijn waardoor mogelijks de aanwezige concentratie van de kationen bepalend zijn voor de uiteindelijke invloed op het fluoride gehalte.

Bij de spectrofotometrische methode met een doorstroomanalysesysteem worden de kationen gedecomplexeerd door een destillatie bij  $150^\circ\text{C}$  in een  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oplossing.

In Tabel 50 is een overzicht gegeven van de verschillende beschikbare normmethoden en de procedure welke beschreven wordt om de fluoride verbindingen te decomplexeren. Hierbij dient opgemerkt te worden dat de buffer gebruikt in de DIN methode voor ISE verschillend is van deze van ISO 10359-1. Echter de validatiegegevens van de DIN methode (waarbij monsters werden geanalyseerd gedopeerd met verschillende concentraties aan storende kationen) zijn overgenomen in de ISO methode. Gezien een verschillende concentratie aan decomplexerend agens in de buffer aanwezig is, kan aangenomen worden dat afwijkende resultaten worden bekomen.

**Tabel 50: Procedure eliminatie interferenten voor F bepaling i.f. methode**

Normmethode	Techniek	Procedure voor eliminatie interferentie
DIN 38405-D4	ISE	Buffer pH 5.8: in 1000 ml - 300 g natriumcitraat, - 22 g CDTA - 60 g NaCl

Normmethode	Techniek	Procedure voor eliminatie interferentie
ISO 10359-1	ISE	Buffer pH 5.2: in 1000 ml - 58 g NaCl, - 57 ml ijsazijn, - 150 ml NaOH - 4 g CDTA
ISO 10304-1	IC	Geen specifieke opmerkingen in norm vermeld
NEN 6589	FIA/CFA- ISE	Buffer pH 4.5: in 1000 ml - 115 g di-ammoniumwaterstofcitraat, - 5 g CDTA, - 40 g NaCl - 1 ml van 100 mg/l F-standaard.
WAC/III/C/022	CFA- spectro- fotometrisch	Destillatie bij 150°C met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -oplossing

CDTA: 1,2-cyclohexaandiamine tetra-azijnzuur

Binnen het VITO laboratorium werden een aantal vergelijkende analyses uitgevoerd op fluoride standaarden waarbij stijgende concentraties aan interferenten (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) werden gedopeerd aan een fluoride standaard. Deze monsters werden geanalyseerd met de ISE zowel gebruikmakend van de buffer beschreven in DIN 38405-D4 als de buffer beschreven in ISO 10359-1. De efficiëntie van de destillatieprocedure bij het doorstroomanalysestelsel (FA) werd eveneens geëvalueerd. Voor de analyses uitgevoerd met de ISE, werden de doperingen uitgevoerd aan een 1 mg/l fluoride standaard (werkgebied tussen 0.1 – 10 mg/l), terwijl voor de FA analyses een fluoride standaard van 0.6 mg/l werd genomen (werkgebied tussen 0.2 – 1 mg/l).

De interferentie van Al op de fluoride bepaling met ionenchromatografie werd eveneens geëvalueerd op de 0.6 mg/l fluoride standaard (werkgebied tussen 0.1 – 1 mg/l).

Een overzicht van de concentraties van de interferenten die elk afzonderlijk aan 1 mg/l of 0.6 mg/l F standaard werden gedopeerd, is weergegeven in Tabel 51.

**Tabel 51: Concentratie interferenten gedopeerd aan 0.6 of 1 mg/l F standaard**

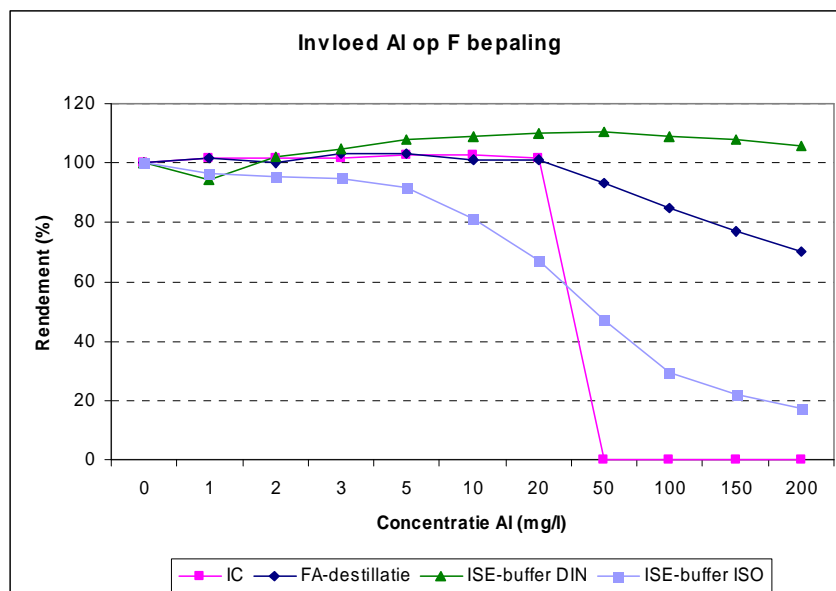
Al (mg/l)	Fe (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)
0	0	0	0
1	20	50	100
2	50	75	200
3	100	100	400
5	200	200	600
10	300	400	800
20	400	600	1000
50	1000	1000	1500
100	1500	2000	2000
150	2000		
200			

De bekomen resultaten tonen dat de fluoride meting met de ISE met DIN buffer de meest geschikte methode is om interferenten (Al, Fe, Mg, Ca) te elimineren/reduceren.

Voornamelijk bij Al is er een significant verschil bij toepassing van de ISE methode met DIN buffer en met ISO buffer.

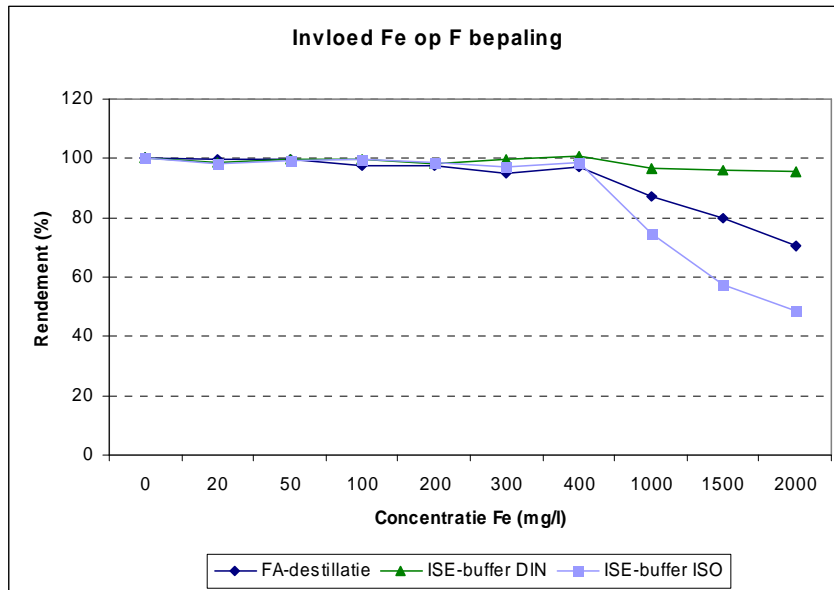
In Figuur 12 is de invloed van Al op de fluoride bepaling voor de verschillende meettechnieken weergegeven. Hierbij komt zeer duidelijk naar voren dat bij de ISE meting de ISO buffer niet in staat is de interferentie van Al te elimineren op dezelfde wijze als de DIN buffer. Vanaf een concentratie van 5 mg/l Al treedt er een significante daling van het rendement op bij gebruik van de ISO buffer. Bij gebruik van de DIN buffer daarentegen worden zelfs bij Al concentraties van 200 mg/l maximale rendementen bekomen.

Bij toepassing van de FA met destillatie wordt de interferentie van Al ondervangen tot een concentratie van 20 mg/l Al. Bij hogere concentratie aan Al daalt de fluoride concentratie, maar minder significant dan bij de ISE meting met ISO buffer. Bij de ionchromatografische methode wordt eveneens tot een concentratie van 20 mg/l Al de fluoride standaard maximaal teruggevonden. Vanaf 50 mg/l aan Al wordt geen fluoride gedetecteerd.

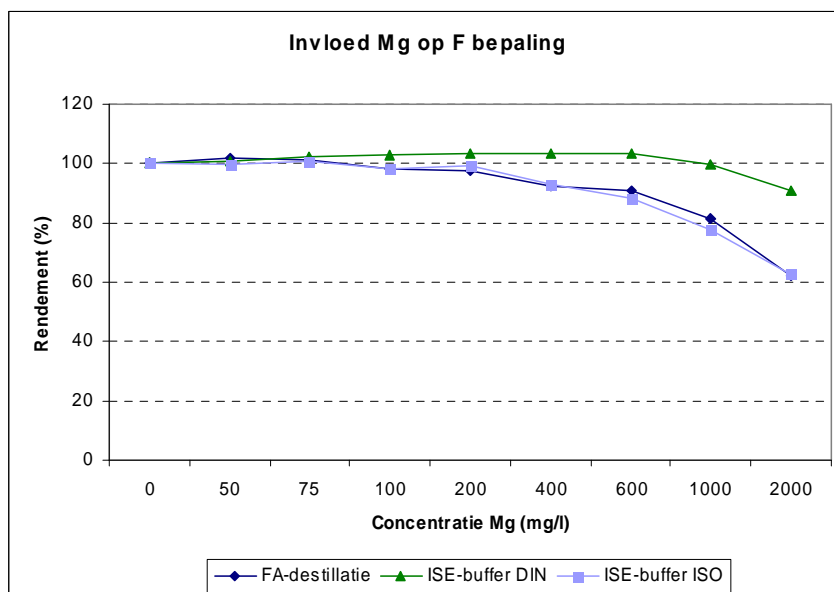


**Figuur 12: Invloed Al interferentie op F bepaling**

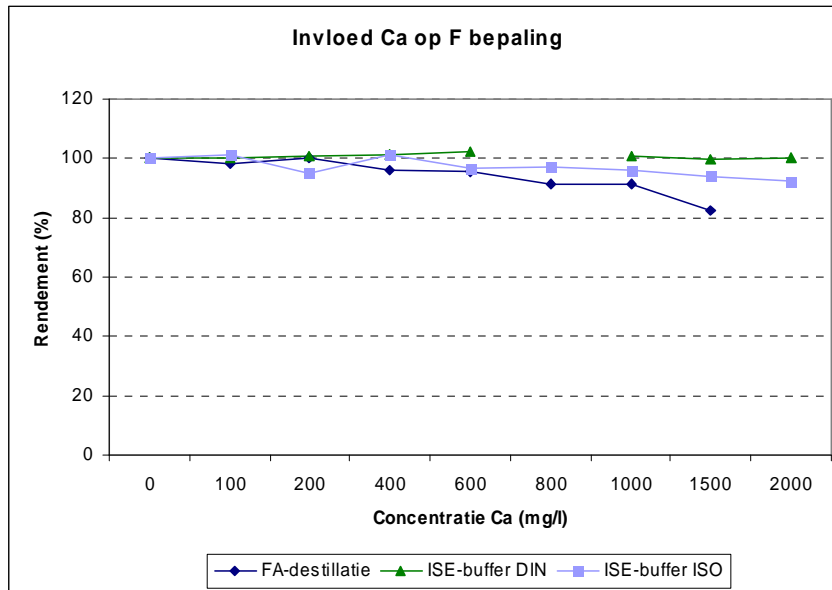
De invloed van Fe, Mg en Ca op de fluoride bepaling is weergegeven in respectievelijk Figuur 13, Figuur 14 en Figuur 15. De ISE meting met DIN buffer is het minst onderhevig aan storing van deze elementen. Bij verhoogde concentratie aan de interferenten treedt er een onderdrukking van het signaal op, waarbij de invloed van de interferenten op het analyseresultaat het laagst is bij ISE met DIN buffer << FA met destillatie < ISE met ISO buffer.



**Figuur 13: Invloed Fe interferentie op F bepaling**



**Figuur 14: Invloed Mg interferentie op F bepaling**



**Figuur 15: Invloed Ca interferentie op F bepaling**

### *Besluit*

Bij de bepaling van fluoride met de ion-selectieve elektrode is het aanbevolen de buffer zoals beschreven in DIN 38405-D4 te gebruiken ipv deze beschreven in ISO 10359-1, gezien de efficiëntere werking als decomplexierend agens voor Al, Fe, Mg en Ca-fluorideverbindingen.

## **8.7 Analysemethoden orthofosfaat**

Voor de bepaling van orthofosfaat in watermonsters werden vergelijkende analyses uitgevoerd met volgende meettechnieken:

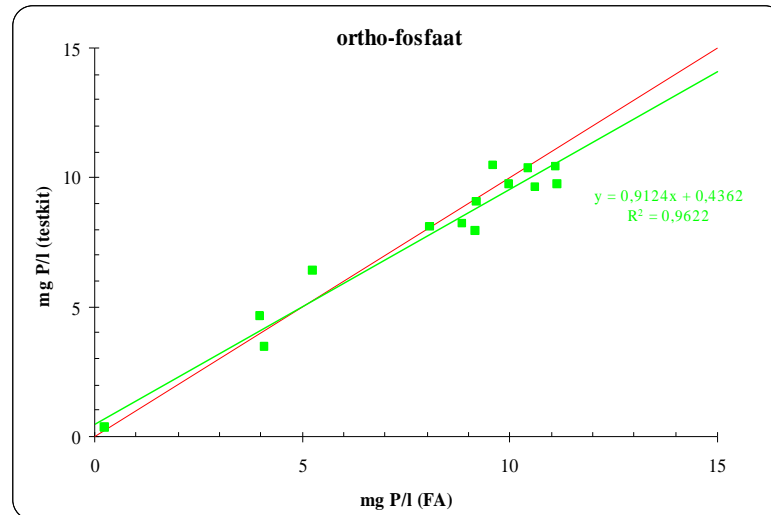
- ionenchromatografie volgens ISO 10304-1 met een meetgebied tussen 0.03 – 0.3 mg P/l.
- het doorstroomanalysestelsel (FA) volgens ISO 15681-2 met een meetgebied tussen 0.05 – 5 mg P/l.
- de kuvettentest LCK 349 (testkit) met een meetgebied tussen 0.05 – 1.5 mg P/l. Deze methode is gebaseerd op ISO 6878/ISO 15681 [Fosfaat-ionen reageren in zure oplossing met molybdaat- en antimoon-ionen; dit geeft een antimonylfosformolybdaat-complex, dat door ascorbinezuur wordt gereduceerd tot fosformolybdeenblauw].

Verscheidende monsters (10 afvalwaters (AW), 10 oppervlaktewaters (OW) en 10 grondwaters (GW)) werden geanalyseerd. De afvalwaters werden geïncubated bij waterzuiveringsinstallaties. Enkel in de afvalwaters en 3 grondwaters werden detecteerbare concentraties gemeten, bijgevolg worden enkel deze resultaten weergegeven in Tabel 52, Figuur 16 (orthofosfaat) en Figuur 17 (opgelost orthofosfaat). Bij elke meetreeks werd een blanco en een QC (controlemonster) gemeten.

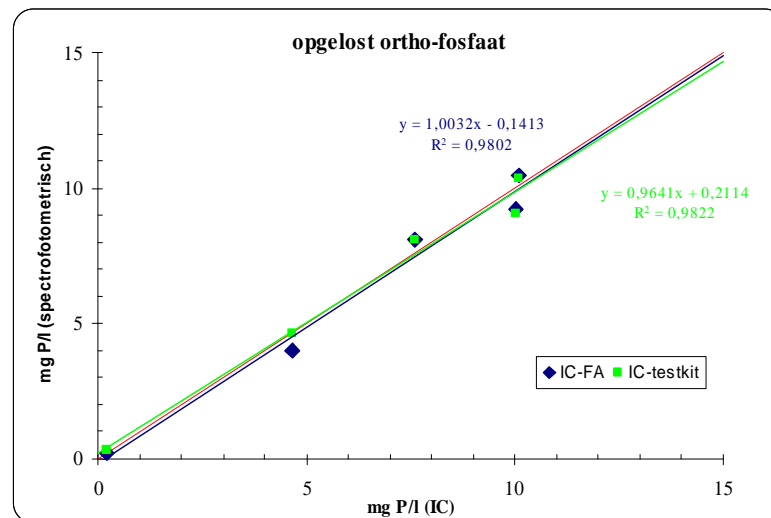
De analyses werden uitgevoerd op zowel niet-gefilterde als gefilterde monsters, enkel bij de IC metingen wordt routinematig een filtratie over 0.45 µm uitgevoerd. Bij vergelijking van analyses van niet-gefilterde en gefilterde monsters, worden toch enkele trends waargenomen. Bij niet gefilterde monster varieerde de spreiding op de duplo analyses van de afvalwaters tussen 0.8 en 14%, terwijl na filtratie dit gereduceerd was tot 0.2 en 5.6%. Na



filtratie wordt oa. voor monster 20075085 waargenomen dat de concentratie daalt, zowel bij de metingen uitgevoerd met FA als met de testkits. De IC resultaten zijn in overeenstemming met het resultaat van de gefiltreerde monsters.



Figuur 16: Vergelijkende orthofosfaat analyses



Figuur 17: Vergelijkende opgelost orthofosfaat analyses

### *Besluit*

De opdeling van fosfor in zijn verschillende vormen wordt analytisch (operationeel) bepaald (zie § 3.3). Verder wordt door het al dan niet ten velde filtreren van het monster onderscheid gemaakt tussen opgelost en totaal orthofosfaat. Er wordt aanbevolen om in het kader van de erkenningen de parameter totaal orthofosfaat te bepalen, waarbij ter conservering ofwel het monster wordt aangezuurd met zwavelzuur (spectrofotometrie) ofwel wordt ingevroren bij -20°C (ionenchromatografie).

Tabel 52: Vergelijkende fosfaat analyses op gefiltreerde en niet-gefiltreerde watermonsters

staalcode	type	resultaten (mg P/l)											Ratio FA/IC	Ratio FA/kit	Ratio IC/kit	
		FA Meting 1	FA Meting 2	FA Gemidd	IC Meting 1	IC Meting 2	IC Gemidd.	Testkit Meting 1	Testkit Meting 2	Testkit Gemidd.						
QC-conc.		0,306	0,325		0,066	0,066		0,36	0,367							
QC-rend.		94%	100%		102%	102%		110%	113%							
<b>NIET GEFILTREERD MONSTER</b>																
20074622	AW	9,18	9,03	<b>9,18</b>	-	-	-	7,92	-	<b>7,92</b>	-	1,16	-			
20074811	AW	10,6	10,3	<b>10,6</b>	-	-	-	9,62	-	<b>9,62</b>	-	1,10	-			
20075088	AW	11,2	10,6	<b>11,2</b>	-	-	-	9,75	-	<b>9,75</b>	-	1,14	-			
20075211	AW	4,09	3,45	<b>4,09</b>	-	-	-	3,44	-	<b>3,44</b>	-	1,19	-			
20075239	AW	10,0	10,8	<b>10,0</b>	-	-	-	9,76	-	<b>9,76</b>	-	1,02	-			
20074871	AW	9,64	8,08	<b>8,86</b>	7,99	7,95	<b>7,97</b>	8,2	8,18	<b>8,19</b>	1,11	1,08	0,97			
20075085	AW	5,22	5,28	<b>5,25</b>	5,05	4,79	<b>4,92</b>	6,16	6,68	<b>6,42</b>	-	0,82	-			
20075093	AW	11,7	10,5	<b>11,1</b>	11,0	10,7	<b>10,8</b>	10,4	10,4	<b>10,4</b>	1,03	1,07	1,04			
20075240	AW	8,65	10,5	<b>9,59</b>	9,75	11,05	<b>10,4</b>	10,1	10,9	<b>10,5</b>	0,92	0,91	0,99			
20075407	AW	0,256	0,238	<b>0,247</b>	0,225	0,225	<b>0,225</b>	0,347	0,343	<b>0,345</b>	1,10	0,72	0,65			
20075670	GW	0,223	0,244	<b>0,234</b>	-	-	-	0,293	0,298	<b>0,296</b>	-	0,79	-			
20075678	GW	0,084	0,085	<b>0,085</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
20075679	GW	0,097	0,094	<b>0,096</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
Bij IC metingen 0.45µm filtratie.										<b>Gemidd.</b>	1,04	1,00	0,91			
										<b>%RSD</b>	8,4	16	19			
<b>GEFILTREERD MONSTER</b>																
20074871	AW	7,78	8,42	<b>8,10</b>	7,60	-	<b>7,60</b>	8,10	8,13	<b>8,12</b>	1,07	1,00	0,94			
20075085	AW	4,08	3,88	<b>3,98</b>	4,66	-	<b>4,66</b>	4,61	4,68	<b>4,65</b>	-	0,86	-			
20075093	AW	10,45	10,5	<b>10,5</b>	10,1	-	<b>10,1</b>	10,3	10,4	<b>10,4</b>	1,04	1,01	0,98			
20075240	AW	9,23	9,20	<b>9,21</b>	10,0	-	<b>10,0</b>	9,00	9,10	<b>9,05</b>	0,92	1,02	1,11			
20075407	AW	0,233	0,239	<b>0,236</b>	0,222	-	<b>0,222</b>	0,316	0,322	<b>0,319</b>	1,06	0,74	0,69			
										<b>Gemidd.</b>	1,02	0,92	0,93			
										<b>%RSD</b>	6,7	13	18			

## 8.8 Analysemethoden totaal fosfor

### 8.8.1 Bepaling van totaal fosfor met ICP-AES en ICP-MS

Voor de bepaling van totaal fosfor in water zijn verschillende methodieken beschreven in de bestaande normmethoden. Naast de spectrofotometrische methode (al dan niet met destructie) volgens ISO 6878 kan ICP-AES (ISO 11885) of ICP-MS (ISO 17294) ingezet worden. In het VITO laboratorium werd nagegaan of voor de diverse types fosforverbindingen een destructie noodzakelijk is. Daarnaast werd de inzetbaarheid van ICP-MS voor het uitvoeren van totaal fosfor analyses geëvalueerd.

#### 8.8.1.1 Zuurdestructie van diverse fosforverbindingen voorafgaand aan de ICP-AES analyse

In het VITO laboratorium werd experimenteel nagegaan of de diverse fosforverbindingen die aanwezig kunnen zijn in water rechtstreeks kunnen geanalyseerd worden met ICP-AES zonder verliezen. Fosforverbindingen kunnen immers in 3 categorieën verdeeld worden namelijk ortho-fosfaat, gecondenseerde fosforverbindingen (zuur hydrolyseerbare fosfor) en organische fosfor. Voor de 2 laatste categorieën werden een aantal verbindingen geselecteerd:

- Anorganische fosforverbindingen:
  - Pentanatriumfosfaat  $\text{Na}_5\text{O}_{10}\text{P}_3$
  - Natriumhexametafosfaat  $(\text{NaPO}_3)_6$
- Organische fosforverbindingen:
  - Glucose-1-fosforzuurdinatriumzout  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Na}_2\text{O}_9\text{P}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
  - Adenosine 5'-trifosforzuur dinatriumzout  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_{13}\text{P}_3$
  - Trimethylfosfaat  $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_4\text{P}$
  - Fenylfosfaatdinatrium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_2\text{O}_4\text{P}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Hiervan werden standaarden in water aangemaakt en deze werden meerdere keren geanalyseerd met ICP-AES, zowel zonder destructie als na destructie met aqua regia. De resultaten zijn samengevat in Tabel 53 en zijn uitgedrukt als terugvinding ten opzichte van de juiste waarde in procent. De concentratie van alle oplossingen bedroeg 10 mg P/l.

Tabel 53: P Rendementen van ICP-AES analyses, rechtstreeks en na aqua regia destructie

Verbinding	Zonder destructie		Aqua regia destructie	
	177 nm	178 nm	177 nm	178 nm
Pentanatriumfosfaat	99%	99%	98%	97%
Natriumhexametafosfaat	96%	95%	95%	94%
Glucose-1-fosforzuur-dinatriumzout	101%	101%	101%	101%
Adenosine 5'-trifosforzuur dinatriumzout	91%	91%	90%	90%
Trimethylfosfaat	86%	86%	89%	89%
Fenylfosfaatdinatrium	105%	105%	104%	105%

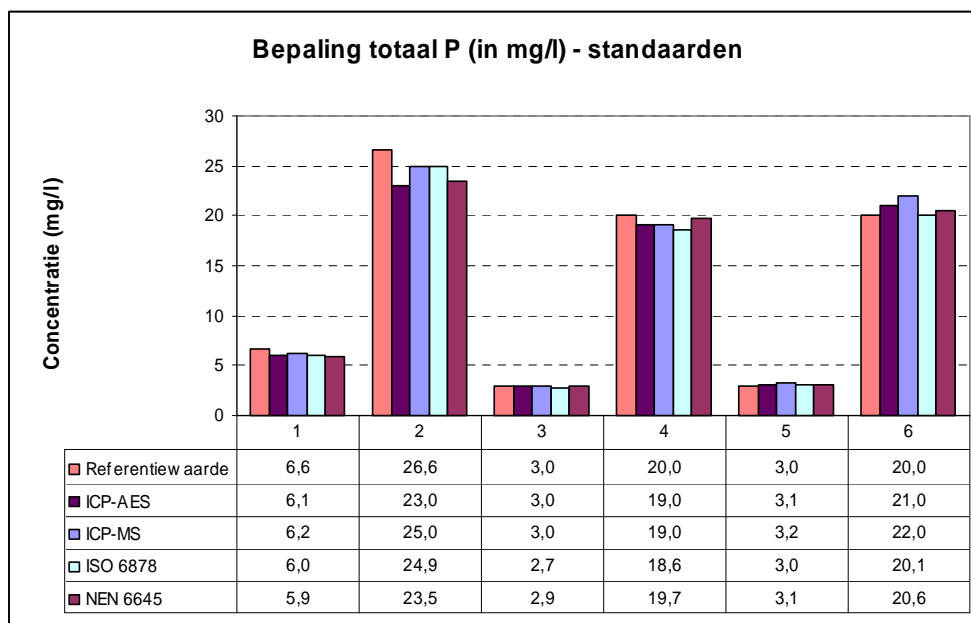
Deze resultaten duiden aan dat een destructie op zuiver water niet vereist is voor het kwantitatief vrijzetten van de diverse fosforverbindingen in de oplossing, gevolgd door een bepaling met ICP-AES.

### 8.8.1.2 Inzetbaarheid van ICP-MS bij totaal fosfor analyses

Het element fosfor is mono-isotopisch ( $P^{31}$ ), waardoor bij de ICP-MS bepaling een aantal voorzorgen dienen genomen te worden om spectrale en niet-spectrale interferenties te ondervangen. Het gebruik van “matrix matched” standaarden gekoppeld aan het gebruik van een interne standaard zijn noodzakelijk voor het ondervangen van niet spectrale interferenties. Binnen het VITO laboratorium wordt verder de poly-atomische interferentie van  $N^{15}O^{16}$  vermeden door gebruik te maken van hoge resolutie ICP-MS ( $m/\Delta m = 10000$ ). Deze interferentie kan ook vermeden worden door gebruik te maken van een collision of reaction cell ICP-MS.

Teneinde de inzetbaarheid van ICP-MS voor totaal fosfor analyses verder te onderbouwen, werden in het VITO laboratorium vergelijkende analyses uitgevoerd op standaardoplossingen (zie Tabel 54) aangemaakt uit verschillende fosforverbindingen. Deze standaarden werden geanalyseerd na aqua regia met ICP-AES en HR-ICP-MS<sup>vi</sup>. Bij toepassing van HR-ICP-MS werden duplo analyses uitgevoerd zowel in de hoge resolutie mode ( $m/\Delta m = 10000$ ) als in de medium resolutie mode ( $m/\Delta m = 4000$ ). Bij vergelijking van de bekomen meetwaarden werden dezelfde gemiddelde resultaten bekomen bij beide resoluties, echter de spreiding op de replica's (9/meting) ligt een factor 2 à 3 hoger bij de medium resolutie metingen. In Figuur 18 is een overzicht gegeven van de bekomen resultaten. Voor de HR-ICP-MS metingen werden de waarden gemeten in hoge resolutie mode gerapporteerd.

Voor de bepaling van totaal fosfor worden vergelijkbare meetwaarden bekomen bij toepassing van de verschillende analysetechnieken.



**Figuur 18: Analyse P standaarden met verschillende technieken**

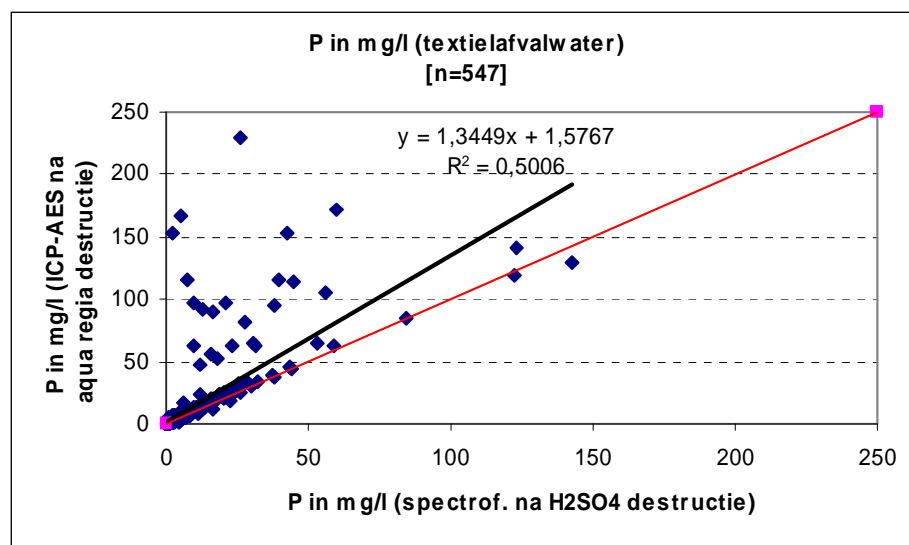
### 8.8.1.3 Analyse van textielafvalwater

<sup>vi</sup> Hoge resolutie-ICP-MS

Voor de bepaling van totaal fosfor in water zijn verschillende methodieken beschreven in de bestaande normmethoden. Bij de analyse van afvalwater dient voor de bepaling van het totaalgehalte aan P steeds een destructie te worden uitgevoerd ongeacht de toegepaste analysetechniek. Bij toepassing van ICP-AES of ICP-MS kan een HNO<sub>3</sub> of een aqua regia destructie worden uitgevoerd. Bij toepassing van de spectrofotometrische methode wordt een peroxodisulfaat destructie of een H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/(HNO<sub>3</sub>) destructie beschreven.

Textielafvalwaters kunnen fosforverbindingen bevatten die zeer moeilijk afbreekbaar zijn. Afhankelijk van de toegepaste methodiek kunnen bijgevolg onvolledige rendementen worden bekomen voor deze types van afvalwater. Voornamelijk bij toepassing van de destructie voorafgegaan aan de spectrofotometrische methode (ISO 6878) kan een significante onderschatting van het werkelijke gehalte aan totaal P optreden. Verschillende gegevens hieromtrent werden verzameld om een inschatting te krijgen van de relevantie van deze problematiek.

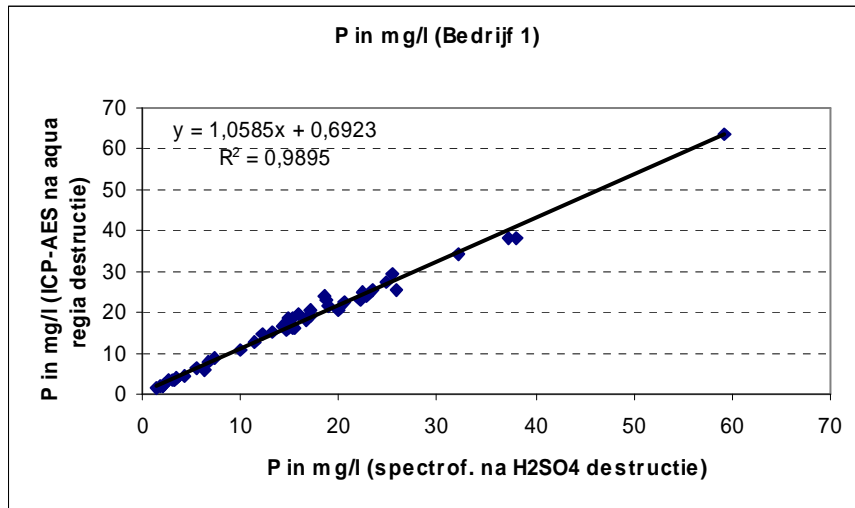
Bij vergelijkende analyses van textielafvalwater (n=547), uitgevoerd door Laboratorium Servaco<sup>vii</sup>, werd bij verschillende textielafvalwaters afwijkende resultaten bekomen tussen ICP-AES analyses na aqua regia destructie en spectrofotometrische analyses na H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destructie (met K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CuSO<sub>4</sub> katalysator bij 360°C). De mate van afwijking is sterk gebonden aan het type afvalwater (bedrijfstype). De resultaten van 547 monsters zijn afgebeeld in Figuur 19.



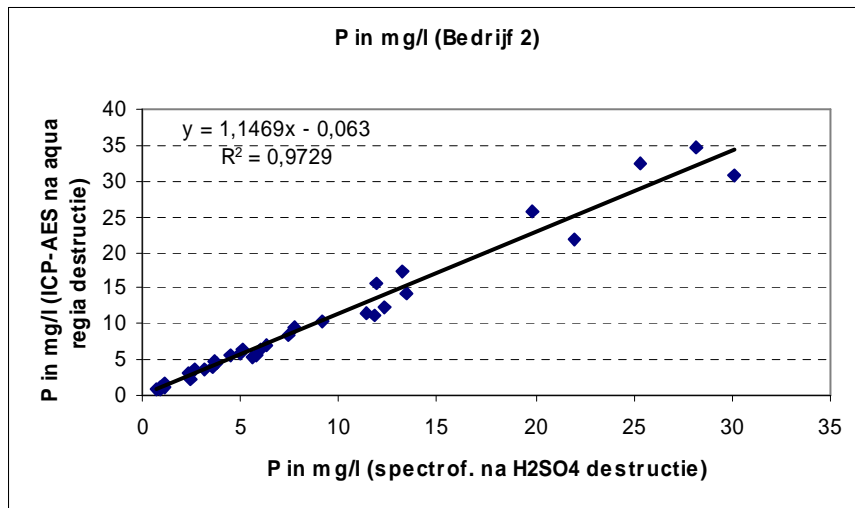
**Figuur 19: Vergelijkende analyses van totaal P in textielafvalwater bij 16 bedrijven**

Niettegenstaande de resultaten van 547 textielafvalwaters aantonen dat het gehalte aan totaal P significant onderschat wordt bij toepassing van de spectrofotometrische methode na H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destructie in vergelijking met ICP-AES na aqua regia, is de mate van onderschatting zeer sterk afhankelijk van het type bedrijf waarvan het textielafvalwater afkomstig is. Bij bedrijf 1 (Figuur 20) is deze onderschatting minder uitgesproken dan bij bedrijf 2 (Figuur 21). Bij bedrijf 3 daarentegen liggen de meetwaarden bekomen met ICP-AES bijna een factor 3 hoger dan bij de spectrometrische methode na H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destructie.

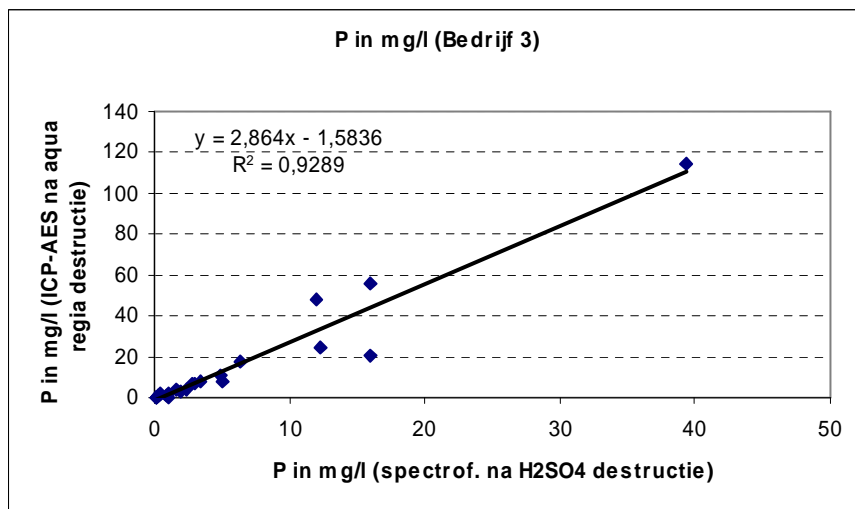
<sup>vii</sup> Er dient opgemerkt te worden dat niet alle resultaten van textielafvalwaters zijn weerhouden. Enkel meetwaarden die aanduiding gaven tot verschil in analyseresultaat tussen beide methoden, werden in dit rapport opgenomen.



**Figuur 20: Vergelijkende analyses van totaal P in textielafvalwater bij bedrijf 1**



**Figuur 21: Vergelijkende analyses van totaal P in textielafvalwater bij bedrijf 2**



**Figuur 22: Vergelijkende analyses van totaal P in textielafvalwater bij bedrijf 3**

Binnen het VITO laboratorium werden een 30-tal textielafvalwaters geanalyseerd met verschillende methoden:

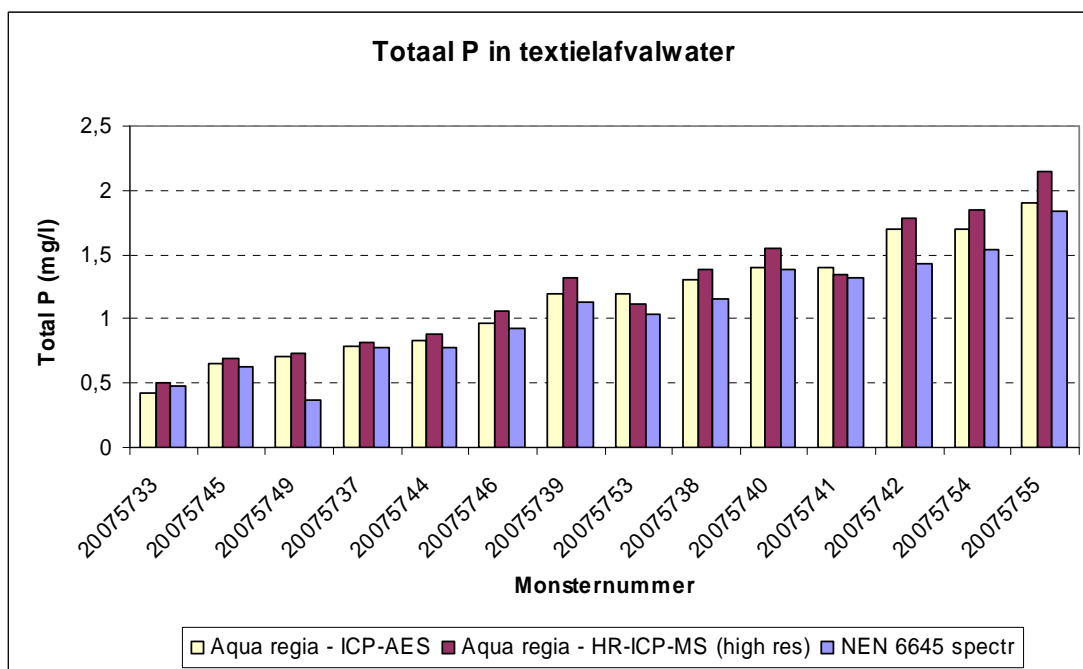
- na aqua regia destructie en meting met ICP-AES en HR-ICP-MS
- volgens ISO 6878 (peroxodisulfaat destructie bij kooktemperatuur, 90 minuten)

Het VMM laboratorium heeft deze monsters eveneens geanalyseerd volgens NEN6645 ( $K_2SO_4$  katalysator, destructie: 2u 200°C, 2u 390°C).

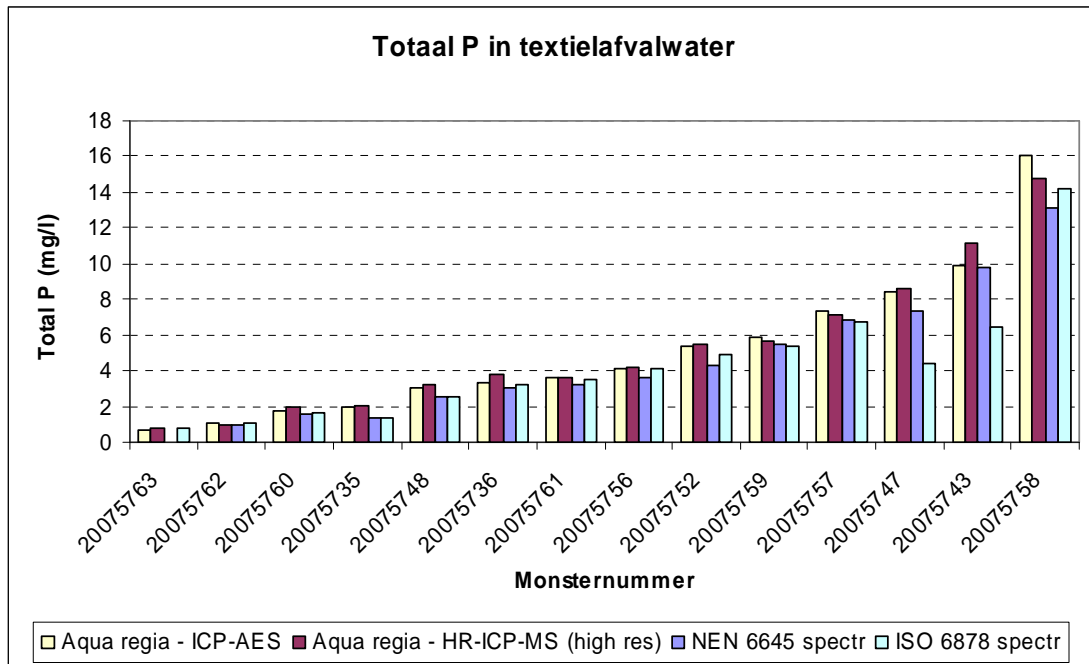
Bij toepassing van ICP-AES en HR-ICP-MS worden vergelijkbare resultaten bekomen (niet significant verschillend). Hierbij dient opgemerkt te worden dat de analyses werden uitgevoerd op hetzelfde destruktaat. De gemiddelde verhouding van de resultaten van ICP-AES/HR-ICP-MS bedraagt  $0.96 \pm 7\%$ .

Toetsing van de resultaten bekomen met ISO 6878 methode aan de ICP-AES meetwaarden resulteert in een gemiddelde ratio (ICP-AES/ISO) van  $1.17 \pm 22\%$ . De hogere ratiofactor en spreiding zijn voornamelijk toe te schrijven aan de monsters 20075743 en 20075747. Bij verwijdering van deze monsters uit de dataset is de gemiddelde ratio  $1.08 \pm 12\%$ .

Evaluatie van de resultaten bekomen met NEN 6645 methode resulteert in een gemiddelde ratio (ICP-AES/NEN) van  $1.14 \pm 16\%$ . Voornamelijk bij monster 20075749 wordt een significante onderschatting bekomen t.o.v. ICP-AES. Indien deze meetwaarde buiten beschouwing wordt gelaten, wordt een gemiddelde ratio van  $1.11 \pm 9\%$  bekomen.



**Figuur 23: Vergelijkende totaal P analyses in textielafvalwater – 1**



**Figuur 24: Vergelijkende totaal P analyses in textielafvalwater - 2**

*Besluit*

Op basis van deze resultaten kan gesteld worden dat voor de bepaling van **totaal fosfor** in (textiel)afvalwaters, ICP-AES / ICP-MS (na aqua regia destructie) wordt aanbevolen. Toepassing van de spectrofotometrische methode na H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destructie conform ISO 6878 kan leiden tot een onderschatting van de werkelijke waarde.

## 8.9 Analysemethoden Kjeldahl-N

Voor het uitvoeren van de destructie bij de Kjeldahl-N bepaling volgens ISO 5663 is beschreven dat een testportie in een Kjeldahl destructiebuis wordt gebracht, vervolgens wordt 10 ml zwavelzuur en 5 g katalysator toegevoegd. Als katalysator wordt een mengsel van K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> met seleen gebruikt. Het mengsel wordt verwarmd tot koken waarbij witte dampen worden gevormd. Nadat deze dampen zijn gevormd en een heldere oplossing wordt bekomen, wordt nog 60 minuten verwarmd.

Als katalysator wordt een mengsel van seleen en kaliumsulfaat gebruikt. Seleen zorgt voor een betere oxidatie van de verschillende substanties en kaliumsulfaat voor de verhoging van het kookpunt van zwavelzuur. Er bestaan meerdere katalysatoren voor Kjeldahl stikstof op basis van kwik, seleen, koper, titaan, e.a. In de Standard Methods<sup>14</sup> wordt het gebruik van een katalysator bestaande uit K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en CuSO<sub>4</sub> beschreven.

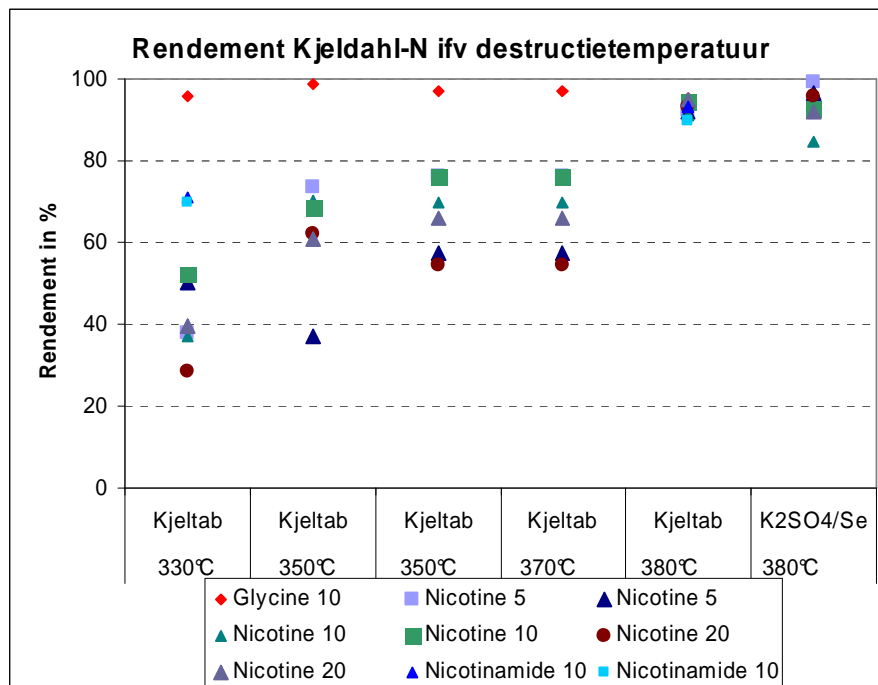
In de ISO 5663 standaard wordt niet gedefinieerd bij welke temperatuur de destructie dient uitgevoerd te worden, enkel de vorming van witte dampen moet opgevolgd worden. In de Standard Methods<sup>14</sup> wordt wel vermeld dat een temperatuursrange tussen 375°C en 385°C dient gerespecteerd te worden voor het bekomen van een effectieve destructie.



### 8.9.1 Invloed van de destructietemperatuur op het analyseresultaat

Binnen het VITO laboratorium werden een aantal vergelijkende analyses uitgevoerd waarbij de destructieblok werd ingesteld op verschillende destructietemperaturen ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) i.e.  $330^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $370^\circ\text{C}$  en  $380^\circ\text{C}$ . Als controlestandaard werd 10 mg/l glycine en resp. 5 mg/l, 10 mg/l en 20 mg/l nicotinezuur, en 10 mg/l nicotineamide genomen. Glycine geeft aan of er geen verliezen van ammonium optreden bij het uitvoeren van de destructie, terwijl het nicotinezuur en de nicotinamide de efficiëntie van de destructie controleert. Als katalysator werd enerzijds een Kjeltab ( $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{CuSO}_4/\text{Se}$ ) geëvalueerd en het  $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Se}$  mengsel. De destructie werd uitgevoerd bij 1u  $250^\circ\text{C}$  en 2u  $330^\circ\text{C}/350^\circ\text{C}/370^\circ\text{C}/380^\circ\text{C}$ , gevolgd door een spectrofotometrische bepaling. Bij elke van deze standaarden werden onafhankelijk van de destructietemperatuur telkens witte dampen waargenomen en werd de destructie uitgevoerd conform ISO 5663. Echter het bekomen rendement is verschillend.

In Figuur 25 zijn de bekomen resultaten weergegeven. Voor de glycinestandaard wordt er, onafhankelijk van de destructietemperatuur, steeds een maximaal destructierendement bekomen. Er treedt bijgevolg geen verlies op van ammonium bij de verschillende destructietemperaturen. Voor de nicotinezuurstandaarden daarentegen speelt de destructietemperatuur een belangrijke rol. Bij een destructie bij  $330^\circ\text{C}$  varieert het destructierendement tussen 30 en 50%, met grote spreidingen tussen de duplo metingen. Verhoging van de temperatuur naar  $350^\circ\text{C}$  en  $370^\circ\text{C}$  resulteert in een verhoging van het destructierendement naar 60 à 80%. Rendementen boven 90% worden slechts bekomen indien een destructietemperatuur van  $380^\circ\text{C}$  wordt toegepast, zowel bij gebruik van Kjeltab katalysator als de  $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{Se}$  katalysator. Analyse van nicotinamide resulteert bij  $330^\circ\text{C}$  in een rendement van 70%, terwijl bij  $380^\circ\text{C}$  een rendement van 92% wordt bekomen.

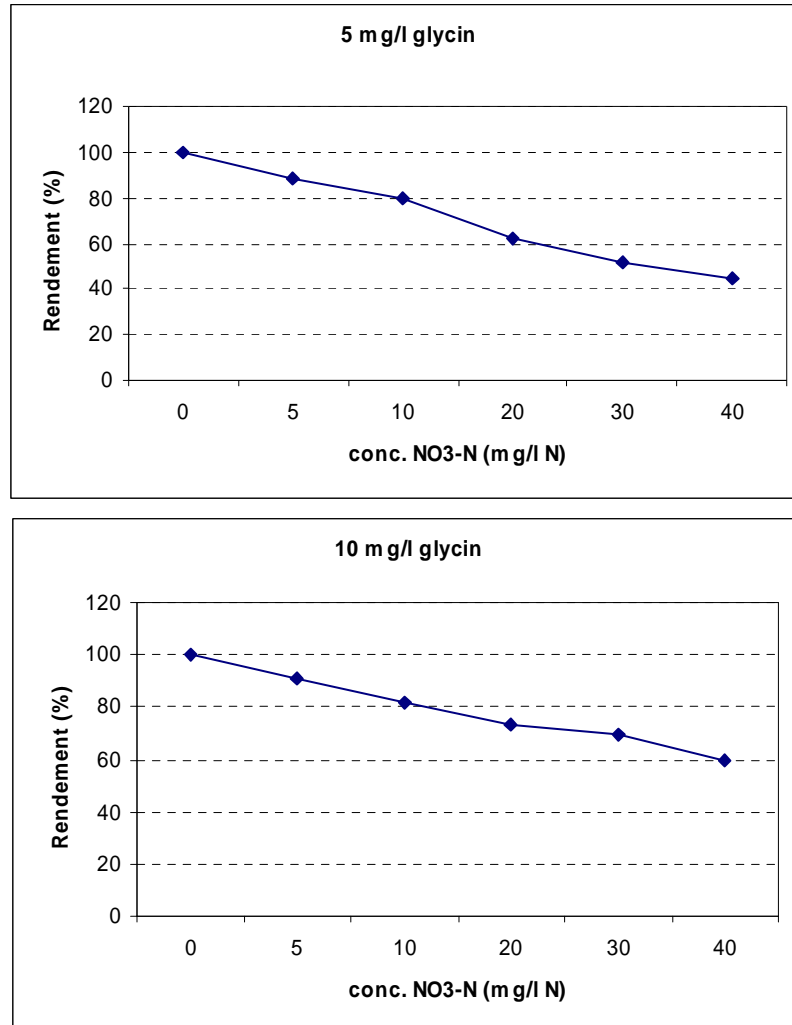


**Figuur 25: Rendement Kjeldahl-N i.f.v. de destructietemperatuur**

De bekomen resultaten tonen aan dat maximale rendementen worden bekomen bij een destructietemperatuur van  $380^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ .

### 8.9.2 Invloed van nitraat op het analyseresultaat

In ISO 5563 werd aangegeven dat nitraat kan storen bij de bepaling van Kjeldahl-N. In het VITO laboratorium werden een aantal analyses uitgevoerd waarbij aan een aantal standaarden van resp. 5 en 10 mg/l glycine een stijgende concentratie aan nitraat (Range: 0-40 mg NO<sub>3</sub>-N/l) werd toegevoegd. De bekomen resultaten zijn afgebeeld in Figuur 26.



**Figuur 26: Invloed van NO<sub>3</sub>-N op Kjeldahl bepaling**

Uit de resultaten kan afgeleid worden dat de aanwezigheid van nitraat resulteert in een significante onderschatting van de Kjeldahl-N. Bij toevoeging van 5 mg NO<sub>3</sub>-N/l aan 5 en 10 mg/l glycine daalt het rendement tot 90%. Bij aanwezigheid van 40 mg NO<sub>3</sub>-N/l daalt het rendement tot resp. 40% en 60%.

*Besluit:*

In ISO 5663, de normmethode voor de bepaling van **Kjeldahl-N**, wordt geen minimale destructietemperatuur gedefinieerd. Enkel de vorming van witte dampen dient opgevolgd te worden. Analyses van standaardoplossingen van nicotinezuur volgens deze methode hebben aangetoond dat onvolledige rendementen kunnen bekomen worden bij gebruik van een te

lage destructietemperatuur (330°C). Binnen het VITO laboratorium werden maximale rendementen bekomen bij een destructietemperatuur van 380°C ± 5°C. Bij de bepaling van Kjeldahl-N volgens ISO 5663 is het aangewezen om voorafgaandelijk het gehalte aan nitraat te controleren. Vanaf 5 mg NO<sub>3</sub>-N/l (≈ 20 mg/l NO<sub>3</sub>) kan een significante onderschatting van het werkelijk gehalte aan Kjeldahl-N optreden.

## **8.10 Evaluatie simultaan bepaling van Kjeldahl-N en totaal fosfor volgens NEN 6645**

De methode beschreven in NEN6645 laat toe om off-line een destructie uit te voeren met kaliumsulfaat in een zwavelzuur medium bij 390°C waarna op hetzelfde destrukaat zowel Kjeldahl-N als totaal fosfor kan geanalyseerd worden. De toepasbaarheid van deze methode werd geëvalueerd door vergelijkende analyses van 10 oppervlaktewaters, 10 afvalwaters en een aantal standaardoplossingen uit te voeren. De bekomen resultaten werden vergeleken met deze bekomen met de referentiemeetmethoden. Voor totaal fosfor werden vergelijkende ICP-AES analyses uitgevoerd alsook spectrofotometrische analyses conform ISO 6878. Voor Kjeldahl-N werden de bekomen resultaten getoetst aan de waarden bekomen volgens ISO 5663 methode.

De verschillende watermonsters werden geanalyseerd door VMM en VITO.

### **8.10.1 Beschrijving toegepaste methoden**

Volgende methoden werden door VMM en VITO toegepast in deze vergelijkende studie.

#### **Totaal fosfor en Kjeldahl-N volgens NEN6645**

Methode VMM (NEN 6645): Het watermonster (15 ml) werd gemengd met 5 ml destructieoplossing (kaliumsulfaat in zwavelzuur medium) en gedestruerd gedurende 2 uur bij 200°C en gedurende 2 uur bij 390°C. Na afkoelen en aanlengen tot 75 ml werd het gedestruerde monster geanalyseerd met het doorstroomanalysesysteem (de pH van de vloeistof bij het verlaten van de flowcel moet gelegen zijn tussen 12.5 en 13).

Methode VITO (NEN 6645) voor totaal fosfor: Het watermonster (50 ml) werd gemengd met 16.66 ml destructieoplossing (kaliumsulfaat in zwavelzuur medium) in een destructiebuis van 250 ml inhoud en gedestruerd gedurende 1 uur bij 150°C en gedurende 1 uur bij 390°C. Na afkoelen en aanlengen tot 250 ml, werd het gedestruerde monster geanalyseerd met het doorstroomanalysesysteem.

Methode VITO (NEN 6645) voor Kjeldahl-N: Het watermonster (50 ml) werd gemengd met 16.66 ml destructieoplossing (kaliumsulfaat in zwavelzuur medium) in een destructiebuis van 250 ml inhoud en gedestruerd gedurende 1 uur bij 150°C en gedurende 1 uur bij 390°C. Na afkoelen werd het monster gedestilleerd tot 100 ml en aansluitend geanalyseerd met enerzijds het doorstroomanalysesysteem en anderzijds met de spectrometer.

#### **Totaal fosfor volgens de referentiemethoden**

Methode VMM (ICP-AES): Het watermonster (40 ml) werd gedestruerd in de microgolf met 5 ml HNO<sub>3</sub> en aansluitend geanalyseerd met ICP-AES.

Methode VITO (ICP-AES): Het watermonster (25 ml) werd gedestruueerd in de microgolf met 6 ml HCl en 2 ml HNO<sub>3</sub>. Na aanlengen tot 50 ml wordt het gedestruueerde monster geanalyseerd met ICP-AES.

Methode VITO (ISO 6878): Het watermonster (40 ml) werd gemengd met 4 ml K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> en de oplossing werd gedestruueerd op kooktemperatuur gedurende 90 minuten. Na afkoelen werd het destruaat aangelengd tot 50 ml. Het gedestruueerde monster werd aansluitend geanalyseerd met het doorstroomanalysestelsel.

### **Kjeldahl-N volgens de referentiemethoden**

Methode VMM (ISO 5663): Het watermonster (50 ml) werd gemengd met 50 ml destructieoplossing (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en CuSO<sub>4</sub> in zwavelzuur medium), opgewarmd tot 390°C en gedestruueerd gedurende 1 uur bij 390°C. Na afkoelen werd het monster gedestilleerd en het gehalte aan ammonium werd titrimetrisch bepaald.

Methode VITO (ISO 5663): Het watermonster (50 ml) werd gemengd met 10 ml zwavelzuur en 5 g katalysator (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en Se) en gedestruueerd gedurende 1 uur bij 250°C en 2 uur bij 380°C. Na afkoelen werd het monster gedestilleerd en aansluitend geanalyseerd met enerzijds het doorstroomanalysestelsel en anderzijds met de spectrometer.

### **8.10.2 Beschrijving standaarden en analysemonsters**

Om de efficiëntie van de verschillende methoden te toetsen werden een aantal controlestandaarden aangemaakt. Voor de bepaling van totaal fosfor werden zowel anorganische als organische verbindingen geaddeerd, voor de bepaling van Kjeldahl-N werden eveneens verschillende types stikstofbevattende componenten geselecteerd. In Tabel 54 is een beschrijving gegeven van de 6 controlestandaarden en het bijhorende gehalten aan totaal N en totaal P.

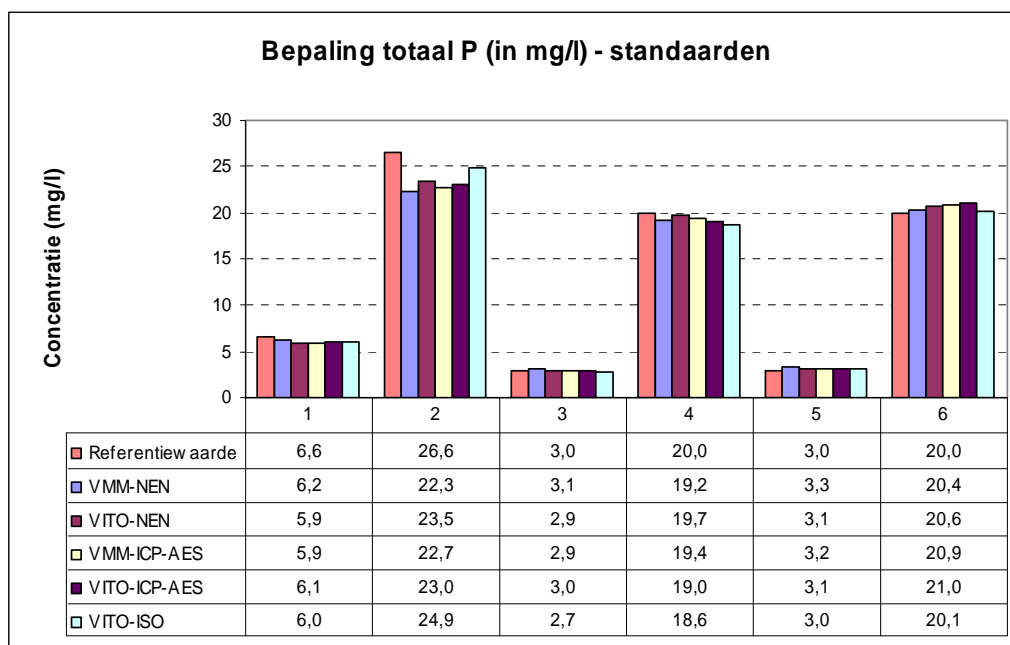
**Tabel 54: Samenstelling standaarden**

	Samenstelling	Gehalte N (mg/l)	Gehalte P (mg/l)
Standaard 1	Adenosine 5'-trifosforzuur-dinatriumzout	5.00	6.64
Standaard 2	Adenosine 5'-trifosforzuur-dinatriumzout	20.0	26.6
Standaard 3	Natriumhexametafosfaat + nicotinezuur	5.00	3.00
Standaard 4	Natriumhexametafosfaat + ureum	5.00	20.0
Standaard 5	Fenylfosfaatdinatrium.dihydraat + nicotinezuur	20.0	3.00
Standaard 6	Fenylfosfaatdinatrium.dihydraat + ureum	20.0	20.0

### **8.10.3 Resultaten totaal fosfor**

De analyse van de diverse *controleoplossingen* resulteren voor totaal fosfor in vergelijkbare resultaten ongeacht de toegepaste methode/techniek. De resultaten zijn weergegeven in Figuur 27. De controlestandaarden 1 en 2, bestaande uit Adenosine 5'-trifosforzuur-dinatriumzout en voornamelijk deze met het hogere gehalte aan fosfor, resulteren in iets lagere rendementen (rond 85-90%) in vergelijking met de andere controlestandaarden (95 tot 105%).

Bij toetsing van de verschillende methoden onderling met de gepaarde t-test (2-zijdig, 95% betrouwbaarheidsinterval) zijn de vergelijkende analyses niet significant verschillend.



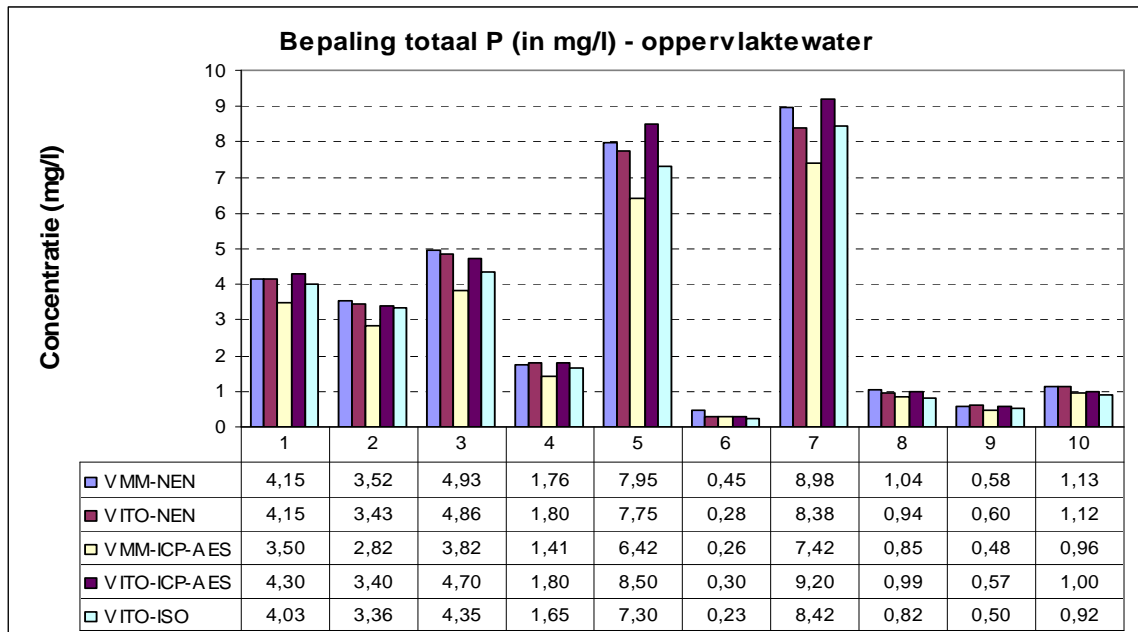
**Figuur 27: Resultaten totaal fosfor van de controlestandaarden**

*Legende*

VMM NEN: meting gebaseerd op NEN 6645 (destructie: 2u 200°C en 2 uur 390°C)  
 VITO NEN: meting conform NEN 6645 (destructie: 1u 150°C, 1u 390°C)  
 VMM ICP-AES: meting ICP-AES na HNO<sub>3</sub> destructie  
 VITO ICP-AES: meting ICP-AES na HNO<sub>3</sub>:HCl destructie  
 VITO ISO: meting conform ISO 6878 (destructie met peroxodisulfaat, 90 min)

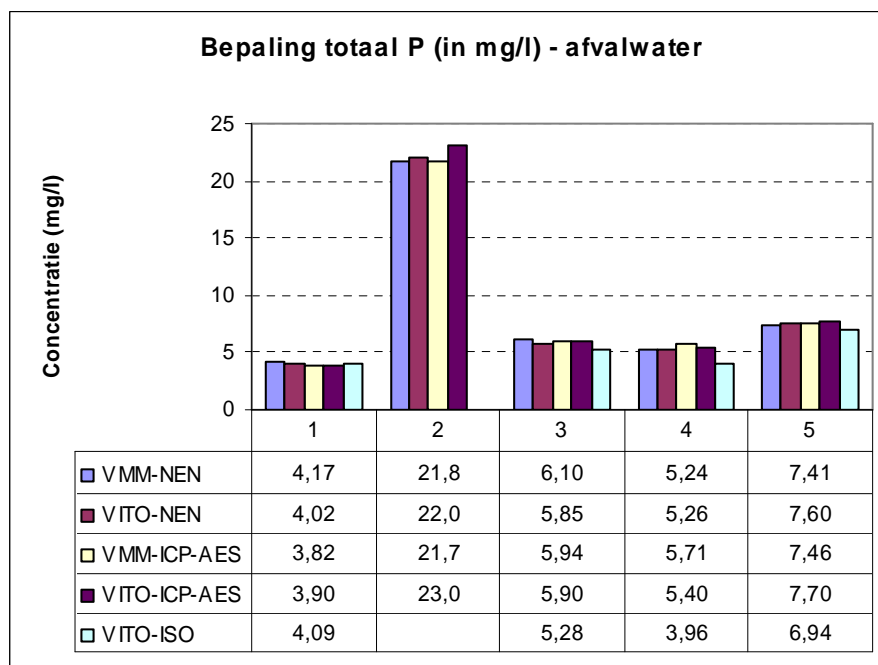
Op 10 verschillende oppervlaktewaters werden de vergelijkende analyses uitgevoerd waarvan de resultaten zijn weergegeven in Figuur 28. De gepaarde t-test (2-zijdig, 95% betrouwbaarheidsinterval) toont aan dat de VMM en VITO resultaten bekomen volgens de NEN methode niet significant verschillend zijn.

Indien de ICP-AES na aqua regia (VITO ICP-AES) als referentie wordt weerhouden, worden niet significant verschillende resultaten bekomen met de NEN methode (zowel voor VMM als VITO). Bij toepassing van de HNO<sub>3</sub> destructie gevolgd door een ICP-AES analyse worden systematisch lagere resultaten gevonden t.o.v. de ICP-AES resultaten na aqua regia. Deze lagere waarden zijn niet toe te schrijven aan de destructiemethode, maar wel aan de ICP-AES analyse zelf. De analyses werden uitgevoerd met niet matrix-matched standaarden waardoor de aanwezigheid van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in het monster resulteerde in een signaalonderdrukking. Bij analyse van de afvalwaters werden matrix-matched standaarden gebruikt waardoor er geen verschillen tussen de verschillende destructiemethoden werden waargenomen. Deze resultaten bevestigen dat het gebruik van matrix-matched standaarden gewenst is om dit te ondervangen.

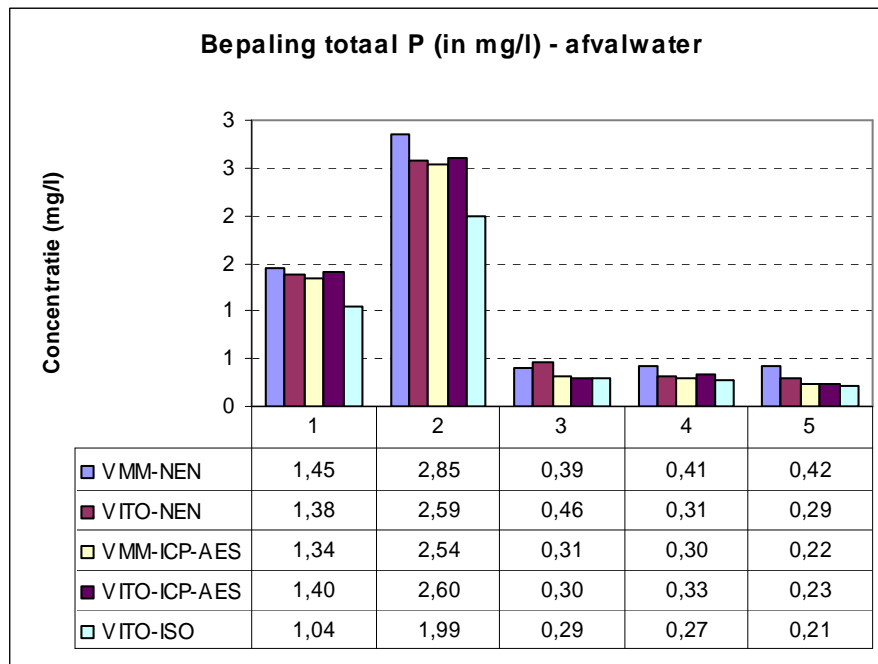


**Figuur 28: Resultaten totaal fosfor voor oppervlaktewater**

De totaal fosfor resultaten van de 10 geanalyseerde *afvalwaters* zijn weergegeven in Figuur 29 en Figuur 30. De gepaarde t-test (2-zijdig, 95% betrouwbaarheidsinterval) toont geen significante verschillen tussen de VMM en VITO resultaten volgens de NEN methode. Indien de ICP-AES na aqua regia (VITO ICP-AES) als referentie wordt weerhouden, worden niet significant verschillende resultaten bekomen met de NEN methode (zowel voor VMM als VITO), de ISO 6878 methode en de ICP-AES methode na HNO<sub>3</sub> destructie.



**Figuur 29: Resultaten totaal fosfor voor afvalwater – hoger meetgebied**



**Figuur 30: Resultaten totaal fosfor voor afvalwater – laag meetgebied**

Bij statistische evaluatie van *alle meetresultaten* (controlestandaarden, oppervlaktewaters en afvalwaters) met de gepaarde t-test (2-zijdig, 95% B.I.) worden niet significante verschillen bekomen bij de vergelijkende VMM en VITO resultaten uitgevoerd volgens de NEN methode.

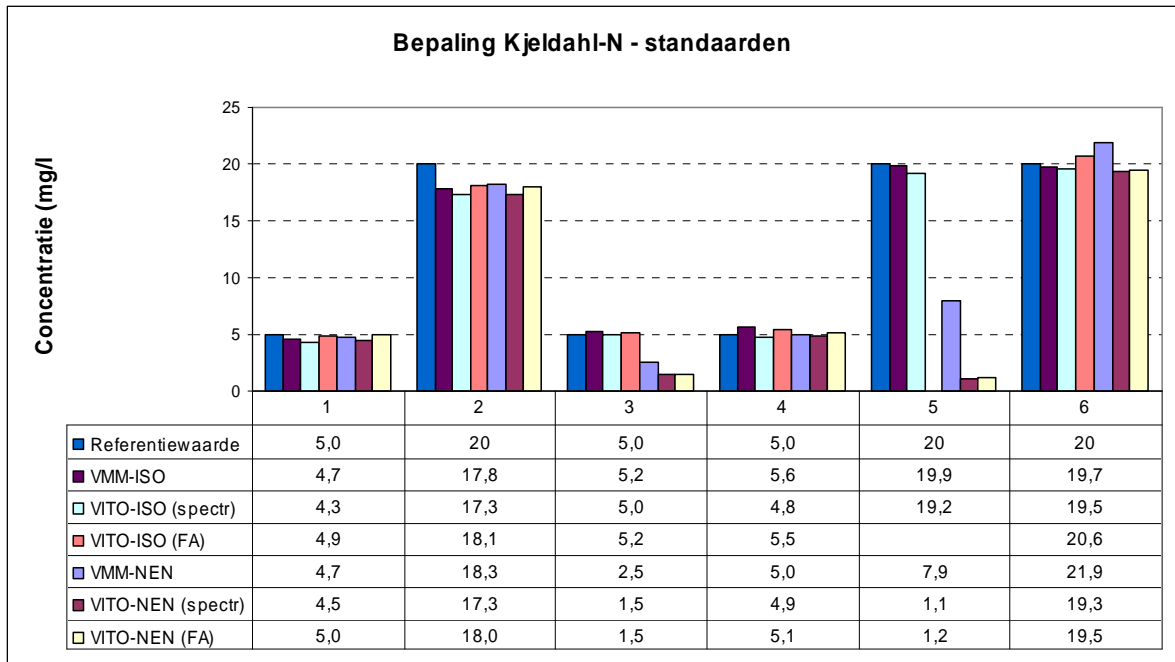
Indien de ICP-AES na aqua regia (VITO ICP-AES) als referentie wordt weerhouden, worden vergelijkbare resultaten bekomen met de NEN methode (zowel voor VMM als VITO), de ISO 6878 methode en de ICP-AES methode na HNO<sub>3</sub> destructie.

#### 8.10.4 Resultaten Kjeldahl-N<sup>viii</sup>

De resultaten van Kjeldahl-N voor de *controlestandaarden* zijn weergegeven in Figuur 31. De meetwaarden van de controlestandaarden 1, 2, 4 en 6 resulteren bij de verschillende methoden in vergelijkbare resultaten. Geen opmerkelijke verschillen worden genoteerd. Bij de controlestandaarden 3 en 5 worden een aantal afwijkende resultaten waargenomen.

Evaluatie resultaten referentiemethode (ISO 5663): De resultaten bekomen met de referentiemethode werden door VMM en VITO uitgevoerd met een verschillende katalysator. Bij VMM werd de destructie uitgevoerd bij 390°C met een K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CuSO<sub>4</sub> katalysator, terwijl bij VITO een maximale temperatuur van 390°C werd gehanteerd met een K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Se katalysator. Vergelijkbare rendementen worden bekomen voor beide types van katalysatoren.

<sup>viii</sup> Opmerking: Alle gepaarde t-testen (2-zijdig, 95% B.I.) bij toetsing van de Kjeldahl-N resultaten bekomen met de diverse methoden, al dan niet per matrixtype, resulteren in niet significante verschillen. Bijgevolg is de bespreking gebaseerd op de resultaten van de monsters afzonderlijk.



**Figuur 31: Resultaten Kjeldahl-N van de controlestandaarden**

*Legende*

VMM ISO: ISO 5663 (destructie 1u 390°C, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CuSO<sub>4</sub> katalysator)

VITO ISO (spectr): ISO 5663, meting spectrofotometrisch (destructie 1u 250°C, 2u 380°C, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Se katalysator)

VITO ISO (FA): ISO 5663, meting doorstroomanalyse (destructie 1u 250°C, 2u 380°C, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Se katalysator)

VMM NEN: destructie gebaseerd op NEN 6645 (destructie: 2u 200°C en 2 uur 390°C, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalysator)

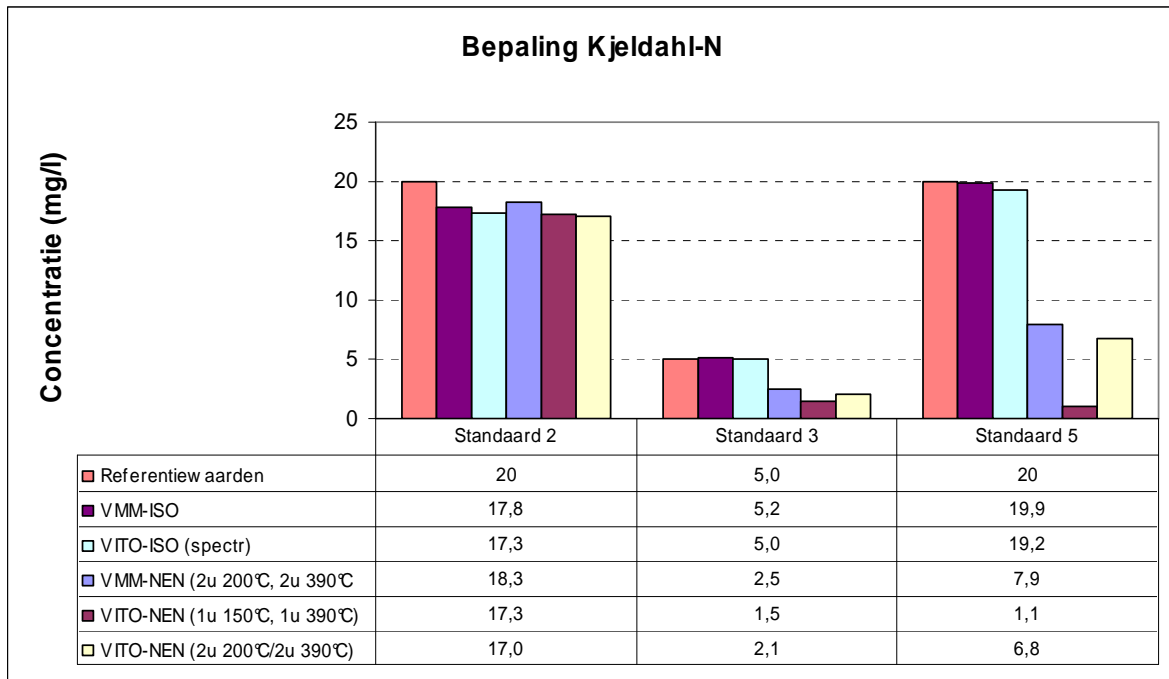
VITO NEN (spectr): meting spectrofotometrisch, destructie conform NEN 6645 (destructie: 1u 150°C, 1u 390°C, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalysator)

VITO NEN (FA): meting doorstroomanalyse, destructie conform NEN 6645 (destructie: 1u 150°C, 1u 390°C, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalysator)

Evaluatie resultaten NEN 6645: Bij toepassing van de NEN methode (390°C, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalysator) worden zeer lage terugvindingsrendementen bekomen voor het gehalte aan Kjeldahl-N voor zowel de controlestandaard 3 als 5. Voor controlestandaard 3 bedraagt deze 50% voor de VMM resultaten en 30% voor de VITO resultaten; voor controlestandaard 5 respectievelijk 40% en 6%. Het verschil in destructierendement tussen de VMM en VITO resultaten is toe te schrijven aan de gehanteerde destructietemperatuur. Bij VMM werd een destructie uitgevoerd bij 2u 200°C en 2 u 390°C, terwijl bij VITO een destructie werd uitgevoerd bij 1 u 150°C en 1 u 390°C conform NEN 6645. Bijkomende destructies bij 2u 200°C en 2u 390°C van de controlestandaarden 3 en 5 werden uitgevoerd in het VITO laboratorium. Deze resultaten, weergegeven in Figuur 32, tonen aan dat vergelijkbare rendementen worden bekomen met VMM, doch een significante onderschatting van de werkelijke waarde van de nicotinstandaard wordt bekomen.

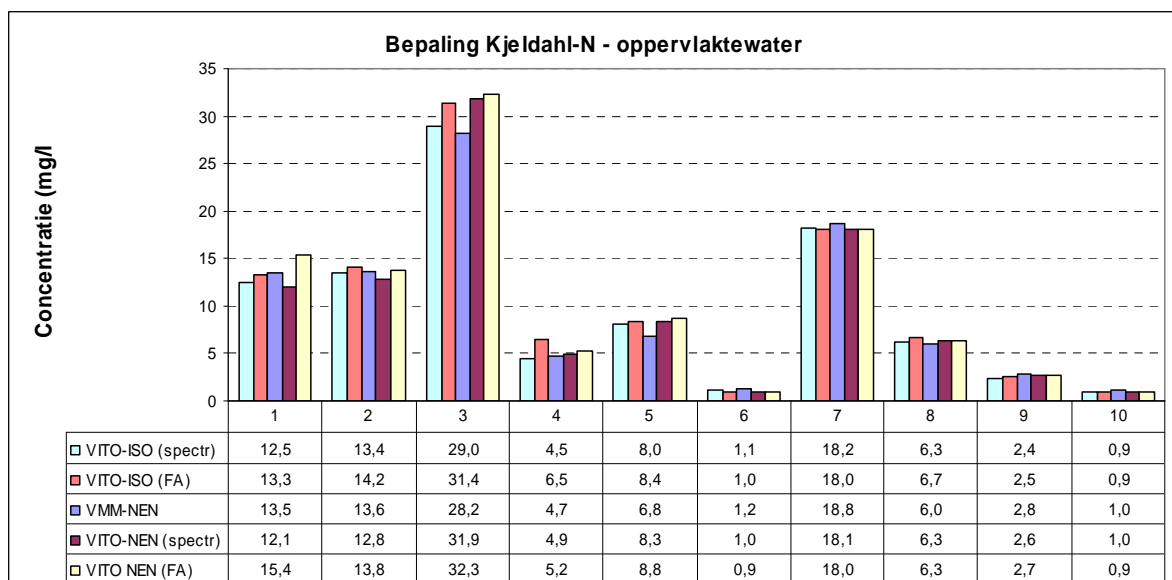
De bekomen resultaten tonen aan dat bij moeilijk afbreekbare stikstofverbindingen zowel de destructietemperatuur als het type katalysator een belangrijke rol spelen voor het bekomen van maximale rendementen (zie ook § 3.5).





**Figuur 32: Resultaten Kjeldahl-N van controlestandaarden met verschillende destructietemperaturen/tijden**

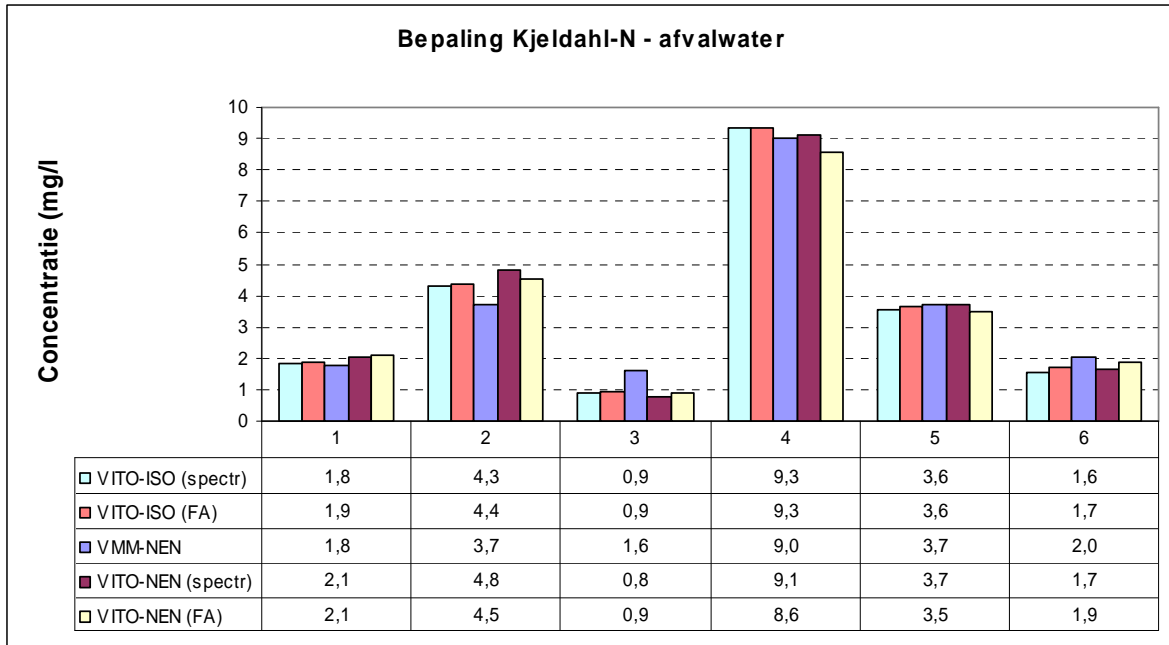
Op 10 verschillende *oppervlaktewaters* werden de vergelijkende analyses uitgevoerd waarvan de resultaten zijn weergegeven in Figuur 33. Deze tonen aan dat voor de meeste monsters vergelijkbare resultaten worden bekomen bij toepassing van de ISO methode – 1u 250°C, 2u 380°C, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Se katalysator (VITO-ISO) - en de NEN methode (VMM-NEN en VITO-NEN).



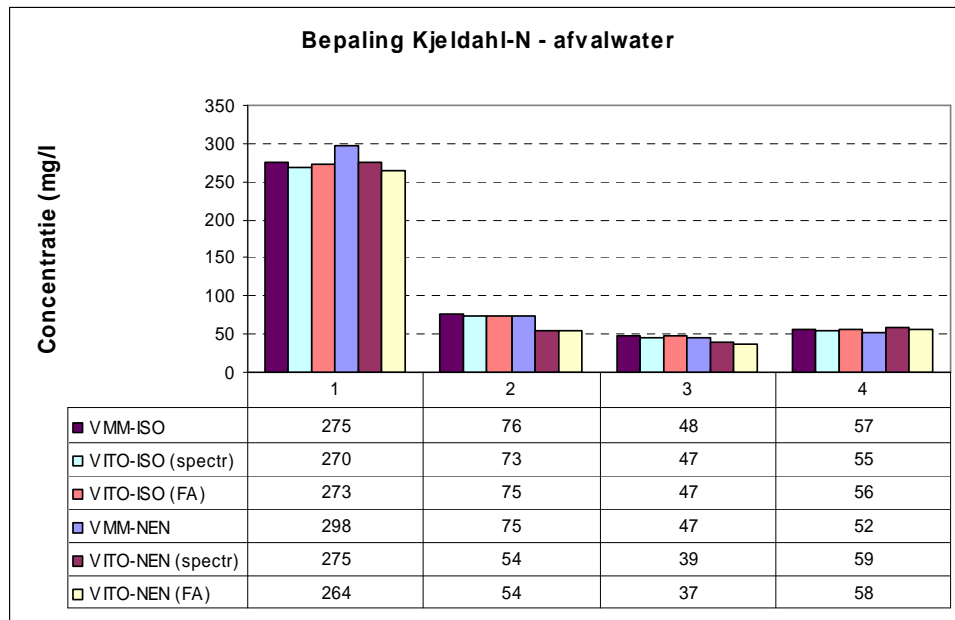
**Figuur 33: Resultaten Kjeldahl-N voor oppervlaktewater**

Op 10 verschillende *afvalwaters* werden de vergelijkende analyses uitgevoerd waarvan de resultaten zijn weergegeven in Figuur 34 en Figuur 35.

De resultaten gesitueerd in het lage meetgebied geven vergelijkbare resultaten bij toepassing van de ISO methode – 1u 250°C, 2u 380°C, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Se katalysator (VITO-ISO) - en de NEN methode (VMM-NEN en VITO-NEN).



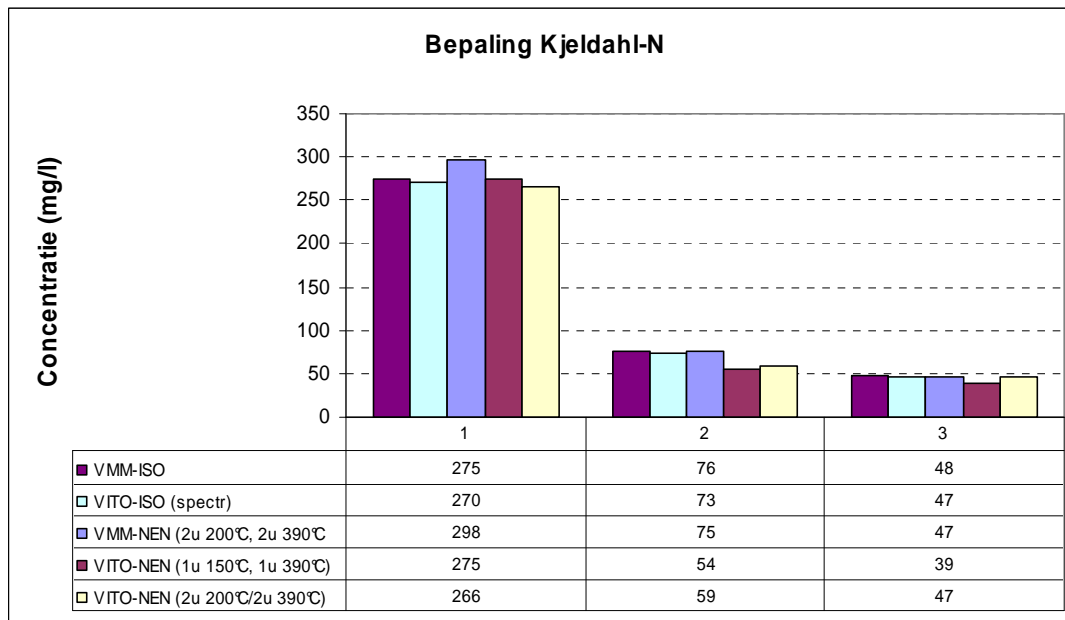
**Figuur 34: Resultaten Kjeldahl-N voor afvalwater – laag meetgebied**



**Figuur 35: Resultaten Kjeldahl-N voor afvalwater – hoger meetgebied**

De resultaten gelegen in het hogere meetgebied tonen voor een aantal monsters een lagere meetwaarde indien deze bepaald werden conform NEN (VITO-NEN). Gezien bij de controlestandaarden reeds werd opgemerkt dat de destructietemperatuur en -tijd een belangrijke rol hebben op het uiteindelijke resultaat (Figuur 32), werden een aantal

bijkomende destructies uitgevoerd. Van 3 afvalwaters werd de destructie nogmaals uitgevoerd volgens de NEN methode, maar ditmaal uitgevoerd bij 2u 200°C en 2u 390°C. Voor 2 monsters geeft dit een kleine verhoging in het analyseresultaat en wordt de meetwaarde bekomen die de referentiemethode beter benaderd.



**Figuur 36: Resultaten Kjeldahl-N – hoog meetgebied - met verschillende destructietemperaturen/tijden**

### 8.10.5 Besluit

Voor de bepaling van **totaal fosfor** in een 20-tal oppervlakte- en afvalwaters worden – in tegenstelling tot textiel afvalwater (zie § 8.8.1.3) - vergelijkbare resultaten bekomen tussen ISO 11885 (aqua regia destructie en ICP-AES), NEN 6645 (destructie met  $K_2SO_4$  bij 390°C en spectrofotometrische bepaling) en ISO 6878 ( $H_2SO_4$  destructie en spectrofotometrische bepaling).

Voor de bepaling van **Kjeldahl-N** bevestigen deze resultaten dat de destructietemperatuur in combinatie met de destructietijd een belangrijke rol kan spelen in het uiteindelijke analyseresultaat, vooral bij moeilijk te destrueren verbindingen (zie ook §3.5 en 8.9). In de NEN 6645 normmethode werd reeds opgemerkt dat afhankelijk van het monstertype lagere rendementen kunnen bekomen worden, wat in deze studie werd bevestigd. Aanpassingen aan de NEN methode wat betreft duur van de destructie en de destructietemperatuur resulteren wel in verhoogde rendementen en vergelijkbare resultaten met ISO 5663 op de geanalyseerde oppervlakte- en afvalwaters, doch voor de nicotinezuur standaard wordt nog steeds een onderschatting van de werkelijk waarde gevonden.

## 8.11 Analysemethoden nitraat

Voor de bepaling van nitraat in watermonsters werden vergelijkende analyses uitgevoerd met volgende meettechnieken:

- het doorstroomanalysestelsel (FA) volgens ISO 13395 met een meetgebied tussen 0.1 – 0.5 mg N/l i.e. een verschilmeting totaal oxideerbare stikstof (TON) met nitriet.
- de kuvettentest LCK 339 (testkit) met een meetgebied tussen 0.23 – 13.5 mg N/l of 1 – 60 mg NO<sub>3</sub>/l. Deze methode is gebaseerd op ISO 7890-1 (vervallen norm) [In een oplossing van zwavelzuur en fosforzuur reageren nitraationen met 2,6-dimethylfenol tot 4-nitro-2,6-dimethylfenol].
- ionenchromatografie volgens ISO 10304-1 met een meetgebied tussen 1 – 10 mg NO<sub>3</sub>/l.

Een aantal van de geanalyseerde monsters (10 afvalwaters (AW), 10 oppervlaktewaters (OW) en 10 grondwaters (GW)) werden in duplo geanalyseerd onder reproduceerbaarheidscondities. De afvalwaters werden geïncubated bij waterzuiveringsinstallaties. Bij elke meetreeks werd een blanco en een QC (controlemonster) gemeten. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 55 en Figuur 37.

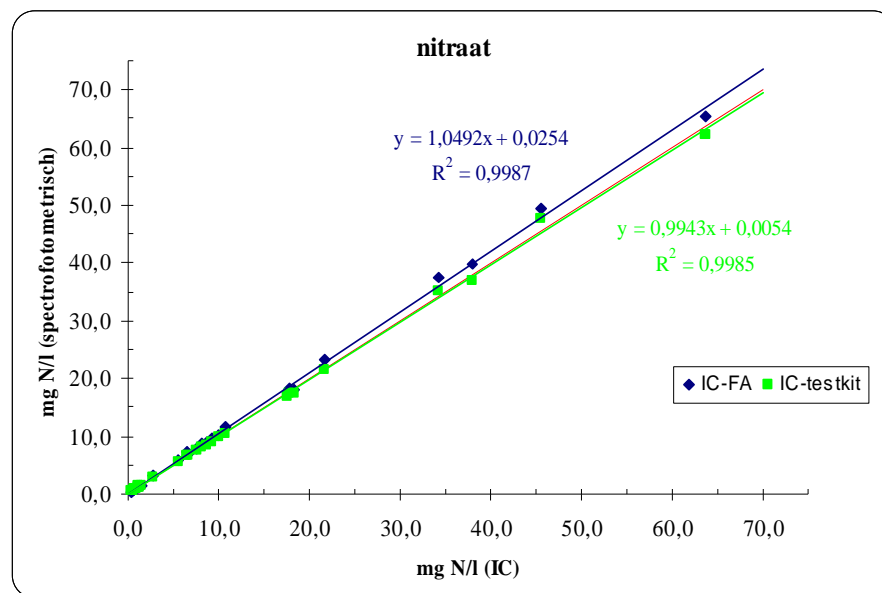
Bij vergelijking van de analysemethoden zijn bij de diverse watertypes de verschillen tussen de resultaten FA/IC, FA/testkit en IC/testkit steeds beperkt met respectievelijk ratios van  $1.07 \pm 5\%$ ,  $1.04 \pm 8\%$  en  $0.98 \pm 10\%$ . Op basis van deze resultaten kan gesteld worden dat de analyse van de diverse monstertypes met de verschillende technieken kunnen uitgevoerd worden binnen de vereiste meetonzekerheid.

De resultaten van deze watermonsters geven geen indicaties van specifieke problemen/knelpunten.

Tabel 55: Vergelijkende nitraat analyses

staalcode	type	resultaten (mg/l N)											
		FA Meting 1	FA Meting 2	<b>FA Gemidd</b>	IC Meting 1	IC Meting 2	<b>IC Gemidd</b>	Testkit Meting 1	Testkit Meting 2	<b>Testkit Gemidd</b>	Ratio FA/IC	Ratio FA/kit	Ratio IC/kit
QC-conc.		0,254	0,250		6,83	7,11		2,17	2,19				
QC-rend.		104%	102%		98%	102%		96%	97%				
20074622	AW	7,86	-	<b>7,86</b>	7,65	-	<b>7,65</b>	7,48	-	<b>7,48</b>	1,03	1,05	1,02
20074811	AW	37,5	-	<b>37,5</b>	34,3	-	<b>34,3</b>	35,2	-	<b>35,2</b>	1,09	1,07	0,97
20075088	AW	23,3	-	<b>23,3</b>	21,6	-	<b>21,6</b>	21,6	-	<b>21,6</b>	1,08	1,08	1,00
20075211	AW	0,35	-	<b>0,35</b>	0,28	-	<b>0,28</b>	0,52	-	<b>0,52</b>	1,25	0,67	0,54
20075239	AW	39,8	-	<b>39,8</b>	37,9	-	<b>37,9</b>	36,8	-	<b>36,8</b>	1,05	1,08	1,03
20074871	AW	18,3	18,2	<b>18,3</b>	17,7	17,9	<b>17,8</b>	17,2	17,4	<b>17,3</b>	1,03	1,06	1,03
20075085	AW	0,23	0,24	<b>0,24</b>	<0,23	<0,23	<b>&lt; 0,23</b>	0,60	0,60	<b>0,60</b>	-	-	-
20075093	AW	48,3	50,5	<b>49,4</b>	46,1	45,2	<b>45,6</b>	47,8	47,4	<b>47,6</b>	1,08	1,04	0,96
20075240	AW	1,00	1,51	<b>1,25</b>	0,68	1,58	<b>1,13</b>	1,31	1,42	<b>1,37</b>	1,11	0,92	0,83
20075407	AW	66,2	64,6	<b>65,4</b>	64,4	63,0	<b>63,7</b>	62,2	62,2	<b>62,2</b>	1,03	1,05	1,02
20075241	OW	0,95	-	<b>0,95</b>	0,88	-	<b>0,88</b>	0,88	-	<b>0,88</b>	1,07	1,08	1,01
20075242	OW	1,38	-	<b>1,38</b>	1,23	-	<b>1,23</b>	1,27	-	<b>1,27</b>	1,12	1,09	0,97
20075245	OW	0,55	-	<b>0,55</b>	0,50	-	<b>0,50</b>	0,51	-	<b>0,51</b>	1,11	1,10	0,99
20075247	OW	9,11	-	<b>9,11</b>	8,78	-	<b>8,78</b>	8,45	-	<b>8,45</b>	1,04	1,08	1,04
20075248	OW	9,63	-	<b>9,63</b>	9,33	-	<b>9,33</b>	8,98	-	<b>8,98</b>	1,03	1,07	1,04
20075668	OW	1,61	1,51	<b>1,56</b>	1,44	1,44	<b>1,44</b>	1,51	1,51	<b>1,51</b>	1,08	1,03	0,95
20075669	OW	1,22	1,21	<b>1,22</b>	1,12	1,11	<b>1,11</b>	1,20	1,18	<b>1,19</b>	1,09	1,02	0,94
20075672	OW	0,74	0,71	<b>0,73</b>	0,68	0,70	<b>0,69</b>	0,73	0,76	<b>0,74</b>	1,06	0,98	0,93
20075674	OW	7,92	6,74	<b>7,33</b>	6,50	6,53	<b>6,51</b>	6,62	6,61	<b>6,62</b>	1,12	1,11	0,98
20075675	OW	6,93	6,83	<b>6,88</b>	6,59	6,66	<b>6,63</b>	6,75	6,74	<b>6,75</b>	1,04	1,02	0,98
20075243	GW	11,7	-	<b>11,7</b>	10,2	11,4	<b>10,8</b>	10,6	-	<b>10,6</b>	1,08	1,10	1,02
20075246	GW	0,65	-	<b>0,7</b>	0,62	0,64	<b>0,63</b>	0,62	-	<b>0,62</b>	1,04	1,05	1,01
20075253	GW	18,1	-	<b>18,1</b>	18	18,6	<b>18,3</b>	17,4	-	<b>17,4</b>	0,99	1,04	1,05
20075255	GW	0,1	-	<b>0,1</b>	<0,23	<0,23	-	<0,23	-	-	-	-	-
20075256	GW	5,68	-	<b>5,7</b>	5,55	5,67	<b>5,61</b>	5,45	-	<b>5,45</b>	1,01	1,04	1,03
20075670	GW	10,1	10,3	<b>10,2</b>	9,91	9,98	<b>9,95</b>	9,90	9,89	<b>9,90</b>	1,03	1,03	1,01
20075673	GW	0,86	0,83	<b>0,85</b>	0,79	0,81	<b>0,80</b>	0,81	0,80	<b>0,81</b>	1,06	1,05	1,00

staalcode	type	resultaten (mg/l N)											
		FA Meting 1	FA Meting 2	<b>FA Gemidd</b>	IC Meting 1	IC Meting 2	<b>IC Gemidd</b>	Testkit Meting 1	Testkit Meting 2	<b>Testkit Gemidd</b>	Ratio FA/IC	Ratio FA/kit	Ratio IC/kit
20075676	GW	17,9	17,7	<b>17,8</b>	17,4	17,8	<b>17,6</b>	16,9	17,0	<b>16,9</b>	1,01	1,05	1,04
20075678	GW	3,13	3,16	<b>3,15</b>	2,85	2,85	<b>2,85</b>	3,04	3,02	<b>3,03</b>	1,10	1,04	0,94
20075680	GW	8,70	8,64	<b>8,67</b>	7,90	8,35	<b>8,13</b>	8,26	8,24	<b>8,25</b>	1,07	1,05	0,99
										<b>Gemidd</b>			
										.	1,07	1,04	0,98
										<b>%RSD</b>	4,8	7,8	10



Figuur 37: Vergelijkende nitraat analyses

## 8.12 Analysemethoden nitriet

Voor de bepaling van nitriet werden geen bijkomende experimentele validatietesten uitgevoerd.

## 8.13 Analysemethoden silicaten

Voor de bepaling van silicaten werden geen bijkomende experimentele validatietesten uitgevoerd.

## 8.14 Analysemethoden sulfaat

Voor de bepaling van sulfaat in watermonsters werden vergelijkende analyses uitgevoerd met volgende meettechnieken:

- ionenchromatografie volgens ISO 10304-1 met een meetgebied tussen 1 – 10 mg SO<sub>4</sub>/l.
- de kuvettentest LCK 153 (testkit) met een meetgebied tussen 40 – 150 mg SO<sub>4</sub>/l. [Sulfaat-ionen reageren in waterige oplossing met bariumchloride, waarbij het moeilijk oplosbare bariumsulfaat ontstaat. De troebeling die daarbij ontstaat, wordt met de fotometer geanalyseerd]. Deze methode i.e. neerslagvorming van bariumsulfaat, wordt ook toegepast in ISO 22743, enkel wordt hier een spectrofotometrische analyse uitgevoerd.

Deze methode wordt ook toegepast bij de discrete analysers.

De monsters (10 afvalwaters (AW), 10 oppervlaktewaters (OW) en 10 grondwaters (GW)) werden bij de IC metingen in duplo geanalyseerd onder reproduceerbaarheidscondities. De afvalwaters werden geïncubated bij waterzuiveringsinstallaties. Bij elke meetreeks werd een blanco en een QC (controlemonster) gemeten. De metingen uitgevoerd met de testkit zijn beperkt omdat het meetgebied begint vanaf 40 mg/l en de concentratie van de meeste monsters lager is. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 56. Er worden geen opmerkelijke meetwaarden bekomen, de spreidingen op de duplo analyses uitgevoerd onder reproduceerbaarheidscondities, zijn steeds lager dan 5%.

Tabel 56: Vergelijkende sulfaat analyses

staalcode	type	resultaten (mg SO <sub>4</sub> /l)					
		IC Meting 1	IC Meting 2	IC Gemidd	Testkit Meting 1	Testkit Meting 2	Testkit Gemidd
QC-conc.		7,08	6,98		99,3	98,8	
QC-rend.		101%	100%		99%	99%	
20074622	AW	33,5	35,1	<b>34,3</b>	-	-	-
20074811	AW	-	-	-	-	-	-
20075088	AW	34,3	34,5	<b>34,4</b>	-	-	-
20075211	AW	16,4	17,4	<b>16,9</b>	-	-	-
20075239	AW	31,6	32,3	<b>32,0</b>	-	-	-
20074871	AW	36,3	35,7	<b>36,0</b>	-	-	-
20075085	AW	14,4	15,4	<b>14,9</b>	-	-	-

staalcode	type	resultaten (mg SO <sub>4</sub> /l)					
		IC Meting 1	IC Meting 2	IC Gemidd	Testkit Meting 1	Testkit Meting 2	Testkit Gemidd .
20075093	AW	25,7	25,5	<b>25,6</b>	-	-	-
20075240	AW	22,6	22,2	<b>22,4</b>	-	-	-
20075407	AW	28,0	27,6	<b>27,8</b>	-	-	-
20075241	OW	39,9	39,6	<b>39,8</b>	-	-	-
20075242	OW	39,1	40,7	<b>39,9</b>	-	-	-
20075245	OW	3,45	3,56	<b>3,51</b>	-	-	-
20075247	OW	28,0	27,9	<b>28,0</b>	-	-	-
20075248	OW	36,0	36,7	<b>36,4</b>	-	-	-
20075668	OW	54,7	55,9	<b>55,3</b>	40,1	40,8	<b>40,5</b>
20075669	OW	38,7	40,2	<b>39,5</b>	-	-	-
20075672	OW	2,98	3,04	<b>3,0</b>	-	-	-
20075674	OW	31,6	31,7	<b>31,7</b>	-	-	-
20075675	OW	39,9	40,2	<b>40,1</b>	-	-	-
20075243	GW	54,0	56,7	<b>55,4</b>	< 40	< 40	-
20075246	GW	3,3	3,38	<b>3,34</b>	-	-	-
20075253	GW	100	106	<b>103</b>	102	103	<b>103</b>
20075255	GW	11,4	12,0	<b>11,7</b>	-	-	-
20075256	GW	33,1	34,9	<b>34,0</b>	-	-	-
20075670	GW	54,7	53,8	<b>54,3</b>	<40	<40	-
20075673	GW	3,12	3,25	<b>3,19</b>	-	-	-
20075676	GW	34,2	35,6	<b>34,9</b>	-	-	-
20075678	GW	28,0	29,0	<b>28,5</b>	-	-	-
20075680	GW	44,0	46,0	<b>45,0</b>	<40	<40	-

## 8.15 Analysemethoden sulfiden

In 2003 werd een studie uitgevoerd naar de analytische bepalingmethoden van totaal sulfiden in afvalwater.<sup>75</sup> Een samenvatting hiervan is beschreven in paragraaf 3.7 op pagina 35. Op basis van de resultaten van deze studie werden 2 WAC methoden uitgeschreven:

- WAC/III/C/040 Potentiometrische bepaling van sulfide
- WAC/III/C/041 Spectrofotometrische bepaling van sulfide

## 8.16 Analysemethoden totaal N

Voor de bepaling van totaal N in watermonsters werden vergelijkende analyses uitgevoerd met volgende meettechnieken:

- het doorstroomanalysestelsel (FA) volgens ISO/CD 29441 met een meetgebied tussen 0,1 – 0,5 mg N/l.
- de kuvettentest LCK 138 (testkit) met een meetgebied tussen 1 – 16 mg N/l. Deze methode is gebaseerd op ISO 7890-1 (vervallen norm). [Anorganisch en organisch gebonden stikstof wordt door een ontsluiting met peroxodisulfaat tot nitraat geoxideerd. Nitraat reageert in een zwavel- en fosforzure oplossing met 2,6-dimethylphenol tot nitrophenol]. Voor de bepaling is het noodzakelijk om off-line een destructie uit te voeren gedurende 60 minuten bij 100°C gebruikmakend van een destructieblok.



De bepaling van het gehalte aan totaal stikstof werd uitgevoerd op 10 afvalwaters, 10 oppervlaktewaters en 10 grondwaters. De afvalwaters werden geïncubated bij waterzuiveringsinstallaties. Een aantal metingen werden in duplo uitgevoerd onder reproduceerbaarheidscondities. Bij elke meetreeks werd een blanco en een QC (controlemonster) gemeten. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 57 en Figuur 38.

**Tabel 57: Vergelijkende totaal stikstof analyses**

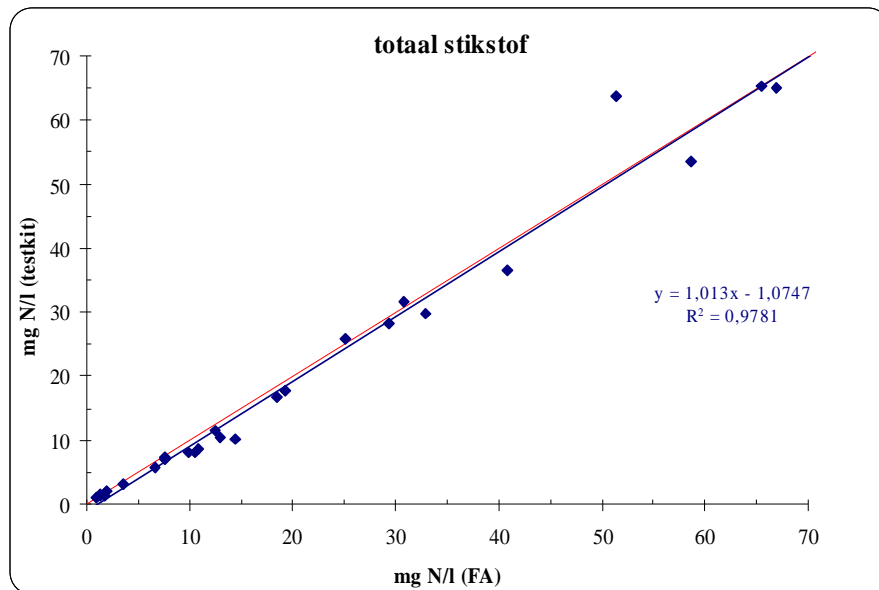
staalcode	type	resultaten (mg/l N)						Ratio FA/kit
		FA Meting 1	FA Meting 2	<b>FA Gemidd</b>	Testkit Meting 1	Testkit Meting 2	<b>Testkit Gemidd.</b>	
QC-conc.		0,309	0,316		7,67	7,85		
QC-rend.		99%	102%		99%	101%		
20074622	AW	12,4	-	<b>12,4</b>	11,6	-	<b>11,6</b>	1,07
20074811	AW	40,9	-	<b>40,9</b>	35,2	38,2	<b>36,7</b>	1,12
20075088	AW	32,9	-	<b>32,9</b>	29,9	-	<b>29,9</b>	1,10
20075211	AW	29,4	-	<b>29,4</b>	27,3	29,4	<b>28,3</b>	1,04
20075239	AW	58,6	-	<b>58,6</b>	53,5	-	<b>53,5</b>	1,10
20074871	AW	25,1	-	<b>25,1</b>	26,9	24,9	<b>25,9</b>	0,97
20075085	AW	30,8	-	<b>30,8</b>	30,9	32,5	<b>31,7</b>	0,97
20075093	AW	67,0	-	<b>67,0</b>	65,6	64,7	<b>65,2</b>	1,03
20075240	AW	51,4	-	<b>51,4</b>	65,5	62,1	<b>63,8</b>	0,81
20075407	AW	65,4	-	<b>65,4</b>	65,0	65,5	<b>65,3</b>	1,00
20075241	OW	1,26	-	<b>1,26</b>	1,48	-	<b>1,48</b>	0,85
20075242	OW	1,72	-	<b>1,72</b>	1,36	-	<b>1,36</b>	1,26
20075245	OW	0,85	-	<b>0,85</b>	<1	-	<b>&lt; 1</b>	-
20075247	OW	10,8	-	<b>10,8</b>	7,70	9,35	<b>8,53</b>	1,27
20075248	OW	10,6	-	<b>10,6</b>	7,05	9,25	<b>8,15</b>	1,30
20075668	OW	2,01	-	<b>2,01</b>	2,06	1,88	<b>1,97</b>	1,02
20075669	OW	1,37	-	<b>1,37</b>	1,33	1,39	<b>1,36</b>	1,01
20075672	OW	0,84	-	<b>0,842</b>	<1	<1	<b>&lt; 1</b>	-
20075674	OW	7,64	-	<b>7,64</b>	6,98	7,04	<b>7,01</b>	1,09
20075675	OW	7,54	-	<b>7,54</b>	7,41	7,46	<b>7,44</b>	1,01
20075243	GW	13,0	-	<b>13,0</b>	10,2	10,7	<b>10,5</b>	1,24
20075246	GW	0,70	-	<b>0,70</b>	<1	-	<b>&lt; 1</b>	-
20075253	GW	18,5	-	<b>18,5</b>	15,5	17,8	<b>16,6</b>	1,11
20075255	GW	0,52	-	<b>0,52</b>	<1	-	<b>&lt; 1</b>	-
20075256	GW	6,70	-	<b>6,70</b>	6,0	5,5	<b>5,7</b>	1,17
20075670	GW	14,3	14,4	<b>14,4</b>	10,1	10,2	<b>10,2</b>	1,41
20075673	GW	1,03	1,05	<b>1,04</b>	<1	1,07	<b>1,07</b>	0,97
20075676	GW	20,4	18,1	<b>19,3</b>	18,6	17,1	<b>17,9</b>	1,08
20075678	GW	3,40	3,69	<b>3,55</b>	3,21	3,15	<b>3,18</b>	1,11
20075680	GW	10,3	9,35	<b>9,83</b>	8,02	8,25	<b>8,14</b>	1,21
							<b>Gemidd.</b>	1,09
							<b>%RSD</b>	13

Bij vergelijking van het gehalte aan totaal N met het doorstroomanalysestelsel en de testkit worden vergelijkbare waarden verkregen (ratio  $1.09 \pm 13\%$ ), niettegenstaande zijn de resultaten verkregen met de testkit regelmatig lager dan deze met de doorstroomanalyse. Mogelijks is de destructie 60 minuten bij  $100^{\circ}\text{C}$  onvoldoende om de aanwezige N-verbindingen af te breken. Ter controle werden een aantal standaarden met verschillende type van N-verbindingen geanalyseerd met de testkit. De resultaten in Tabel 58 tonen zowel voor

de gemakkelijk afbreekbare verbindingen (zoals glycine) als voor de moeilijk afbreekbare verbindingen (zoals nicotinezuur) maximale rendementen. Op basis van deze (beperkte) resultaten zijn er geen aanwijzingen van onvolledige destructierendementen.

**Tabel 58: Analyse van standaarden voor de bepaling van totaal N met testkit**

Staal	Ref.waarde mg/l N	meting1 mg/l N	meting2 mg/l N
Blanco	0	-0,103	-
NH <sub>4</sub> -standaard	7,78	7,65	-
Nicotinezuur	10	9,89	10,2
Ureum	10	9,83	9,79
Glycine	10	9,70	9,60



**Figuur 38: Vergelijkende totaal stikstof analyses**

## 8.17 Analysemethoden vrije chloor/totaal chloor

Voor de bepaling van vrije chloor in water is een Internationale (ISO) normmethode ter beschikking welke verschillende methodieken beschrijft. Echter, in de richtlijn voor conservering (WAC/I/A/010) staat vermeld dat de analyse binnen de 5 minuten ten velde dient uitgevoerd te worden. Bijkomend onderzoek hieromtrent is wenselijk, alsook het uitschrijven van een WAC procedure met een duidelijke omschrijving van de toegelaten methodieken (veldmethoden) enerzijds en onderzoek naar het ondervangen van interferenties bij de bepaling van vrije chloor op afvalwater (interferenties) anderzijds.

## **9 BEST BESCHIKBARE TECHNIEKEN VOOR DE BEPALING VAN ANIONEN EN KATIONEN PER TYPE WATER**

De best beschikbare analysemethoden voor de bepaling van anionen en kationen in drink-, grond- oppervlakte- en afvalwater in het kader van de erkenningen is per matrixtype beschreven in onderstaande paragraaf. Indien voor een welbepaald matrixtype de vereiste prestatiekenmerken (aantoonbaarheidsgrens, juistheid en precisie) gedefinieerd zijn in de (toekomstige) wetgeving, worden deze als dusdanig aangegeven en worden deze prestatie-eisen aangewend voor het vastleggen van de geschikte analysetechniek. Indien geen eisen voor de prestatiekenmerken gedefinieerd zijn, werd als vuistregel (streefwaarde) voor het vastleggen van de geschikte analysetechniek vooropgesteld dat de bepalingsgrens<sup>ix</sup> (resp. de aantoonbaarheidsgrens<sup>x</sup>) bekomen met deze analysetechniek hoogstens een vijfde (resp. een tiende) van de toetsingswaarde of normwaarde voor de gemeten monsters bedraagt. De aantoonbaarheidsgrenzen van de diverse elementen in deze studie zijn afgeleid uit de Internationale en Europese normmethoden in combinatie met beschikbare validatiegegevens, zoals beschreven in paragraaf 7. De aantoonbaarheidsgrenzen kunnen echter binnen een bepaalde analysetechniek variëren afhankelijk van het type toestel en de configuratie van een bepaalde analysetechniek. Bijgevolg zijn de onderstaande aanbevelingen richtinggevend en dient elk laboratorium op basis van validatiegegevens de geschiktheid van hun toegepaste analysetechniek aan te tonen.

Als referentiemethoden voor opname in het Compendium voor Analyse van Water (WAC) werden maximaal de huidige Europese en Internationale ontwikkelde normmethoden als basis genomen (EN en ISO normen ontwikkeld binnen CEN TC 230 en ISO TC 147).

### **9.1 Drinkwater**

De brongegevens van de gerapporteerde normwaarden zijn voor drinkwater: Besluit van de Vlaamse regering houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie, Belgisch Staatsblad, 13 december 2002.<sup>2</sup> Dit besluit vervat de volledige omzetting van de Richtlijn 98/83/EG van de Raad van 3 november 1998 betreffende de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water.

#### **9.1.1 Conservering**

Voor de conservering van de monsters wordt verwezen naar Tabel 13.

#### **9.1.2 Destructiemethoden**

Voor de matrix drinkwater kunnen de verschillende analysemethoden, mits toepassing van de geschikte conservering en met uitzondering van totaal fosfor, rechtstreeks op het monster

---

<sup>ix</sup> De bepalingsgrens wordt gedefinieerd als zesmaal de standaardafwijking binnen een groep waarnemingen van een origineel watermonster met een lage concentratie van de parameter.

<sup>x</sup> De aantoonbaarheidsgrens wordt gedefinieerd als driemaal de standaardafwijking binnen een groep waarnemingen van een origineel watermonster met een lage concentratie van de parameter.

worden uitgevoerd. Er dient geen voorafgaandelijk destructie/voorbehandeling te worden uitgevoerd.

Een rechtstreekse bepaling van totaal fosfor in drinkwater kan uitgevoerd worden indien ICP-AES (WAC/III/B/010) of ICP-MS (ISO 17294-2) wordt toegepast. Niettegenstaande kan totaal fosfor spectrofotometrisch bepaald worden na destructie.

### 9.1.3 Analysemethoden

In Tabel 59 (chemische parameters) en Tabel 60 (indicator en aanvullende parameters) zijn voor de matrix drinkwater per parameter de vereiste prestatiekenmerken en de best beschikbare technieken voor de bepaling van anionen en kationen (Europese en Internationale normmethoden) beschreven.

**Tabel 59: Vereiste prestatiekenmerken en best beschikbare technieken voor de bepaling van de chemische parameters**

Parameter	Norm	AG	Juistheid	Precisie	Normmethoden
<b>Cyanide</b>					
Totaal CN	50 µg/l	5 µg/l	10%	10%	NBN EN ISO 14403:2002 (Doorstroomanalyse) ISO 6703-1:1984 (Destillatie+fotometrie)
<b>Fluoride</b>					
	1.5 mg/l	0.15 mg/l	10%	10%	ISO 10359-1:1992 (ISE) <sup>(a)</sup> ISO 10304-1:2007 (IC) WAC/III/C/022 (Doorstroomanalyse) NEN 6589:2005 (Doorstroomanalyse)
<b>Stikstof</b>					
Nitraat	50 mg NO <sub>3</sub> /l <sup>(1)</sup>	5 mg NO <sub>3</sub> /l	10%	10%	ISO 10304-1:2007 (IC) EN ISO 13395:1996 (Doorstroomanalyse) ISO 7890-3:1988 (Manuele spectrometrie) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
Nitriet	0.1 mg NO <sub>2</sub> /l <sup>(1)</sup>	0.01mg NO <sub>2</sub> /l	10%	10%	ISO 10304-1:2007 (IC) met UV-detectie EN ISO 13395:1996 (Doorstroomanalyse) ISO 6777:1984 (Manuele spectrometrie) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)

AG: aantoonbaarheidsgrens

<sup>(1)</sup> De waterleverancier zorgt ervoor dat de voorwaarde dat  $[\text{nitraat}]/50 + [\text{nitriet}]/0.5 \leq 1$ , waarbij de rechte haken de concentratie in mg/l uitdrukken, voor nitraat in NO<sub>3</sub> en voor nitriet in NO<sub>2</sub>, vervuld wordt, en dat de waarde van 0.10 mg/l voor nitriet niet wordt overschreden in het water bij de uitgang van de waterbehandelingsinstallatie. De waterleverancier streeft ernaar om de waarde van 25 mg/l voor nitraat niet te overschrijden.

(a) Voor de bepaling van fluoride met ion-selectieve elektrode volgens ISO 10359-1 dient de buffer zoals beschreven in DIN 38405-D4, te worden toegepast. De validatiegegevens opgenomen in ISO 10359-1 zijn eveneens bepaald op basis van deze buffer.

**Tabel 60: Vereiste prestatiekenmerken en best beschikbare technieken voor de bepaling van de indicator en aanvullende parameters**

Parameter	Norm	AG	Juistheid	Precisie	Normmethoden
<b>Stikstof</b>					
Ammonium	0.5 mg NH <sub>4</sub> /l	0.05 mg NH <sub>4</sub> /l	10%	10%	ISO 7150-1:1984 (Manuele spectrometrie) ISO 11732:2005 (Doorstroomanalyse) ISO 14911:1998 (IC) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
<b>Chloride</b> <sup>(b)</sup>	250 mg Cl/l <sup>(1)</sup>	25 mg Cl/l	10%	10%	ISO 10304-1:2007 (IC) ISO 10304-4:1997 (IC) ISO 9297:1989 (Titrimetrie) EN ISO 15862:2000 (Doorstroomanalyse) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
<b>Sulfaat</b>	250 mg SO <sub>4</sub> /l <sup>(1)</sup>	25 mg SO <sub>4</sub> /l	10%	10%	ISO 10304-1:2007 (IC) ISO 22743:2006 (Doorstroomanalyse) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
<b>Vrije chloor</b>	250 µg/l <sup>(2)</sup>	25 µg/l	10%	10%	<i>Nog te evalueren</i>
<b>Fosfor</b> <sup>(3)(c)</sup>	-	-	-	-	WAC/III/B/010 (ICP-AES) ISO 17294-2 (ICP-MS) Spectrometrie na ontsluiting: - ISO 6878:2004 (Spectrometrie) - ISO 15681-1:2003 (Doorstroomanalyse – FIA) - ISO 15681-2:2003 (Doorstroomanalyse – CFA) - NEN 6645:2004 (Doorstroomanalyse)

AG: aantoonbaarheidsgrens

IC: ionenchromatografie

ICP-AES: inductief gekoppeld plasma- atomaire emissie spectrometrie

ICP-MS: inductief gekoppeld plasma- massa spectrometrie

FIA: doorstroominjectiesysteem analyse

CFA: continue doorstroomanalyse

<sup>(1)</sup> Het water mag niet agressief zijn.

<sup>(2)</sup> Deze parameter moet enkel worden gemeten als een behandeling met chloorgas of hypochloriet heeft plaatsgevonden.

<sup>(3)</sup> Deze aanvullende parameter vervolledigt de informatie voor de gebruiker over de belangrijkste karakteristieken van het water, bestemd voor menselijke consumptie, dat aan hem geleverd wordt. Deze parameter moet slechts gemeten worden na een wijziging door de waterleverancier van de oorsprong of de onderlinge verhoudingen ervan in het geleverde water.

(b) Voor de bepaling van chloride wordt bij toepassing van de titrimetrische methode, de doorstroomanalysemethode en de discrete analyser steeds een totaal halogeen gehalte (chloride, bromide, jodide) bepaald. Ionenchromatografie daarentegen is in staat om selectief chloride te meten.

(c) De bepaling van fosfor wordt analytisch operationeel bepaald. In het kader van deze studie werd enkel een onderscheid gemaakt tussen totaal en opgelost orthofosfaat enerzijds en totaal fosfor anderzijds. De analytische invulling van de parameter ‘fosfor’ zoals gedefinieerd in het Belgisch Staatsblad dient nog verder te worden besproken binnen de werkgroep.

## 9.2 Afvalwater

De brongegevens van de gerapporteerde normwaarden zijn voor afvalwater afkomstig uit voorstel voor aanpassing Vlarem II.<sup>4</sup> Per sector legt Bijlage 5.3.2. van Vlarem II sectorale lozingsvoorwaarden op voor bedrijfsafvalwater. Voor de parameters uit Bijlage 4.2.5.2. worden over alle sectoren heen de strengste lozingsvoorwaarden voor lozingen in oppervlaktewater uit Bijlage 5.3.2. overgenomen.<sup>3</sup>

### 9.2.1 Conservering

Voor de conservering van de monsters wordt verwezen naar Tabel 13.

### 9.2.2 Deconstructiemethoden

Voor de bepaling van totaal stikstof zijn verschillende methoden beschreven. Hierbij dient vooral in acht genomen worden dat de verschillende deconstructiemethoden voor het afbreken van de organische N-verbindingen moeten resulteren in vergelijkbare rendementen.

De bepaling van de anorganische gebonden fluoriden wordt beschreven in ISO 10359-2. Het toepassen van de arbeidsintensieve digestiestap voor het analyseren van afvalwater wordt momenteel nog in vraag gesteld. Bijkomend experimenteel werk is wenselijk om de noodzaak hiervan aan te tonen.

De bepaling van de in zuur milieuoplosbare sulfiden wordt beschreven in WAC/III/B/040 of WAC/III/B/041. Deze methode omvat een destillatiestap in een zuurstofvrije atmosfeer in een zuur milieu waarbij onder constant roeren gedurende 30 minuten wordt verwarmd bij 90-95°C.

### 9.2.3 Analysemethoden

In Tabel 61 zijn voor de matrix afvalwater per parameter de vereiste prestatiekenmerken en de best beschikbare technieken voor spectrometrische analyses (Europese en Internationale normmethoden) beschreven.

**Tabel 61: Vereiste prestatiekenmerken en best beschikbare technieken voor de bepaling van de parameters uit bijlage 4.2.5.2 (Vlarem II)**

Parameter	Voorstel RG	Juistheid	Precisie	Normmethoden
<b>Chloride</b> <sup>(a)</sup>	25 mg Cl/l	10%	20%	ISO 10304-1:2007 (IC) ISO 9297:1989 (Titrimetrie) ISO 15682:2000 (Doorstroomanalyse) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
<b>Sulfaat</b>	25 mg SO <sub>4</sub> /l	10%	20%	ISO 10304-2:1995 (IC) ISO 22743:2006 (Doorstroomanalyse) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
<b>Stikstof</b>				

Parameter	Voorstel RG	Juistheid	Precisie	Normmethoden
Totaal N	2 mg/l	10%	20%	ISO 11905-1:1997 (peroxydisulfaat + doorstroomanalyse) ISO/CD 29441 <sup>(b)</sup> (UV digestie+doorstroomanalyse) ISO/TR 11905-2:1997 <sup>(b)</sup> NBN EN 12260 <sup>(b)</sup> (Verbranding + chemiluminescentie) Berekend uit som van Kjeldahl-N + nitriet + nitraat
Nitraat	0.5 mg NO <sub>3</sub> /l	10%	20%	ISO 10304-1:2007 (IC) ISO 13395:1996 (Doorstroomanalyse) ISO 7890-3:1988 (Spectrometrie) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
Nitriet	0.2 mg NO <sub>2</sub> /l	10%	20%	ISO 10304-1:2007 (IC) ISO 13395:1996 (Doorstroomanalyse) ISO 6777:1984 (Spectrometrie) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
Kjeldahl-N	1 mg/l	10%	20%	ISO 5663:1984 (Destructie met Se katalysator)
Ammonium	0.1 mg/l	10%	20%	ISO 7150-1:1984 (Manuele spectrometrie) ISO 11732:2005 (Doorstroomanalyse) ISO 14911:1988 (IC) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
<b>Fosfor</b>	150 µg/l	10%	20%	Na zuurontsluiting (WAC/III/B/001 en WAC/III/B/002): - WAC/III/B/010 (ICP-AES) - ISO 17294-2 (ICP-MS) Spectrofotometrische technieken worden hier niet aanbevolen.
<b>Cyanide</b>				
Totaal CN	25 µg/l	10%	20%	ISO 6703-1:1984 (Destillatie+fotometrie) ISO 14403:2002 (Doorstroomanalyse)
Vrije CN	25 µg/l	10%	20%	ISO 14403:2002 (Doorstroomanalyse)
<b>Fluoride</b>				
Opgelost fluoride	0.2 mg/l	20%	10%	ISO 10359-1:1992 (ISE) <sup>(c)</sup> ISO 10304-1:2007 (IC) WAC/III/C/022 (Doorstroomanalyse) NEN 6589:2005 (Doorstroomanalyse)
Tot.anorg.gebonden F	0.2 mg/l	20%	20%	(ISO 10359-2:1994) <i>Nog te evalueren</i> (Digestie+destillatie)
<b>Sulfide</b>				
Zuur milieu oplosb. S	0.2 mg/l	20%	20%	WAC/III/C/040 (Destillatie+potentiometrie) WAC/III/C/041 (Destillatie+fotometrie)
<b>Chroom(VI)</b>	25 µg/l	10%	20%	ISO 11083:1994 (Spectrofotometrie met monstervoorbehandeling) ISO 10403-3:1997 (IC met UV- detectie)

Parameter	Voorstel RG	Juistheid	Precisie	Normmethoden
				EPA 218.6 (IC-scheiding en spectrofotometrie)
<b>Vrije chloor</b>	0.1 mg/l	20%	20%	<i>Nog te evalueren</i>

RG: rapporteergrens

IC: ionenchromatografie

ICP-AES: inductief gekoppeld plasma- atomaire emissie spectrometrie

ICP-MS: inductief gekoppeld plasma- massa spectrometrie

(a) Voor de bepaling van chloride wordt bij toepassing van de titrimetrische methode, de doorstroomanalyse methode en de discrete analyser steeds een totaal halogeen gehalte (chloride, bromide, jodide) bepaald. Ionenchromatografie daarentegen is in staat om selectief chloride te meten.

(b) Hoge concentraties aan organische substanties (> 100 mg/l TOC) kunnen resulteren in een onderschatting van de stikstof concentratie omdat de oxidatiecapaciteit ontoereikend is.

(c) Voor de bepaling van fluoride met ion-selectieve elektrode volgens ISO 10359-1 dient de buffer zoals beschreven in DIN 38405-D4, te worden toegepast. De validatiegegevens opgenomen in ISO 10359-1 zijn eveneens bepaald op basis van deze buffer.

## 9.3 Grondwater

De brongegevens van de gerapporteerde normwaarden zijn voor grondwater afkomstig uit Vlarem II, 12<sup>de</sup> uitgave 2005, bijlage 2.4.1: Milieukwaliteitsnormen voor grondwater<sup>3</sup> en VLAREBO (Besluit van de Vlaamse regering dd 5 maart 1996 houdende Vlaams reglement betreffende de bodemsanering).

### 9.3.1 Conservering

Voor de conservering van de monsters wordt verwezen naar Tabel 13.

### 9.3.2 Analysemethoden

In Tabel 62 zijn voor de matrix grondwater per parameter de vereiste prestatiekenmerken en de best beschikbare technieken voor spectrometrische analyses (Europese en Internationale normmethoden) beschreven.

**Tabel 62: Vereiste prestatiekenmerken en best beschikbare technieken voor de karakterisatie van grondwater**

Parameter	Norm	AG	Normmethoden
<b>Chloride<sup>(a)</sup></b>	25 mg Cl/l <sup>(2)</sup>	2,5 mg Cl/l	ISO 10304-1:2007 (IC) ISO 10304-4:1997 (IC) ISO 9297:1989 (Titrimetrie) ISO 15682:2000 (Doorstroomanalyse) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
<b>Sulfaat</b>	25 mg SO <sub>4</sub> /l <sup>(2)</sup>	2,5 mg SO <sub>4</sub> /l	ISO 10304-1:2007 (IC) ISO 22743:2006 (Doorstroomanalyse) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
<b>Stikstof</b>			
Nitraat	25 mg NO <sub>3</sub> /l <sup>(2)</sup>	2,5 mg NO <sub>3</sub> /l	ISO 10304-1:2007 (IC)



Parameter	Norm	AG	Normmethoden
Nitriet	0.1 mg NO <sub>2</sub> /l <sup>(1)</sup>	0.01 mg NO <sub>2</sub> /l	ISO 13395:1996 (Doorstroomanalyse)
			ISO 7890-3:1988 (Spectrometrie)
Kjeldahl-N	1 mg N/l <sup>(2)</sup>	0.1 mg N/l	NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
			ISO 10304-1:2007 (IC) met UV-detectie
Ammonium	0.05 mg NH <sub>4</sub> /l <sup>(2)</sup>	0.005 mg NH <sub>4</sub> /l <sup>(c)</sup>	ISO 13395:1996 (Doorstroomanalyse)
			ISO 6777:1984 (Spectrometrie)
<b>Fosfor<sup>(d)</sup></b>	400 µg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /l (= 175 µg P/l)	17 µg P/l <sup>(e)</sup>	NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
			ISO 5663:1984 <sup>(b)</sup>
<b>Cyanide</b>	50 µg/l	5 µg/l	NEN 6645:2004 (Doorstroomanalyse)
			ISO 7150-1:1984 (Manuele spectrometrie)
<b>Fluoride</b>	Bij 8-12°C: 1.5 mg F/l Bij 25-30°C: 0.7 mg F/l	0.1 mg/l	ISO 11732:2005 (Doorstroomanalyse)
			ISO 14911:1988 (IC)
<b>Fenolindex</b>	0.5 µg/l	0.05 µg/l <sup>(g)</sup>	NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
			WAC/III/B/010 (ICP-AES)
<b>Vrije chloor</b>	1 µg/l	0.1 µg/l	ISO 17294-2 (ICP-MS)
			Spectrometrie na ontsluiting: - ISO 6878:2004 (Spectrometrie)
<b>Si</b>			- ISO 15681-1:2003 (Doorstroomanalyse – FIA)
			- ISO 15681-2:2003 (Doorstroomanalyse – CFA)
			- NEN 6645:2004 (Doorstroomanalyse) <sup>(h)</sup>
			ISO 6703-1:1984 (Destillatie+fotometrie)
			ISO 14403:2002 (Doorstroomanalyse)
			ISO 10359-1:1992 (ISE) <sup>(f)</sup>
			ISO 10304-1:2007 (IC)
			WAC/III/C/022 (Doorstroomanalyse)
			NEN 6589:2005 (Doorstroomanalyse)
			ISO 14402:1999 (destillatie bij 125°C en/of chloroform extractie +doorstroomanalyse)
			<i>Nog te evalueren</i>
			Totaal silicaten: - WAC/III/B/010 (ICP-AES)
			Molybdaat-reactieve silicaten: - ISO 16264:2002 (Doorstroomanalyse)
			- NEN 6604:2007 (Discrete analyser)

AG: aantoonbaarheidsgrens

IC: ionenchromatografie

ICP-AES: inductief gekoppeld plasma- atomaire emissie spectrometrie

ICP-MS: inductief gekoppeld plasma- massa spectrometrie

FIA: doorstroominjectiesysteem analyse

CFA: continue doorstroomanalyse

<sup>(1)</sup> Maximaal toelaatbare concentratie (MTC)

<sup>(2)</sup> Richtniveau (RN)

(a) Voor de bepaling van chloride wordt bij toepassing van de titrimetrische methode, de doorstroomanalysemethode en de discrete analyser steeds een totaal halogeen gehalte (chloride, bromide, jodide) bepaald. Ionenchromatografie daarentegen is in staat om selectief chloride te meten.

- (b) Bij de bepaling van Kjeldahl-N wordt in ISO 5663 een aantoonbaarheidsgrens van 1 mg/l gehanteerd.
- (c) Bij de bepaling van ammonium in grondwater kan analytisch een probleem optreden wat betreft de vooropgestelde aantoonbaarheidsgrens.
- (d) De bepaling van fosfor wordt analytisch operationeel bepaald. In het kader van deze studie werd enkel een onderscheid gemaakt tussen totaal en opgelost orthofosfaat enerzijds en totaal fosfor anderzijds. De analytische invulling van de parameter 'fosfor' dient nog verder te worden besproken binnen de werkgroep.
- (e) Bij de bepaling van totaal fosfor met ICP-AES kan de aantoonbaarheidseis analytisch een probleem opleveren.
- (f) Voor de bepaling van fluoride met ion-selectieve elektrode volgens ISO 10359-1 dient de buffer zoals beschreven in DIN 38405-D4, te worden toegepast. De validatiegegevens opgenomen in ISO 10359-1 zijn eveneens bepaald op basis van deze buffer.
- (g) Bij de bepaling van de fenolindex kan de vooropgestelde aantoonbaarheidseis een probleem vormen
- (h) Bij toepassing van NEN 6645 kunnen lagere rendementen bekomen worden voor de bepaling van ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof vergeleken met de resultaten verkregen volgens ISO 5663.

## 9.4 Oppervlaktewater

De brongegevens van de gerapporteerde normwaarden zijn voor oppervlaktewater afkomstig uit Vlarem II, 12<sup>de</sup> uitgave 2005, bijlage 2.3.1: Basismilieukwaliteitsnormen voor oppervlaktewater.<sup>3</sup>

### 9.4.1 Conservering

Voor de conservering van de monsters wordt verwezen naar Tabel 13.

### 9.4.2 Analysemethoden

In Tabel 63 zijn voor de matrix oppervlaktewater per parameter de vereiste prestatiekenmerken en de best beschikbare technieken voor spectrometrische analyses (Europese en Internationale normmethoden) beschreven.

**Tabel 63: Vereiste prestatiekenmerken en best beschikbare technieken voor de bepaling van de parameters uit bijlage 2.3.1 (Vlarem II)**

Parameter	Norm <sup>(1)</sup>	AG	Normmethoden
<b>Chloride</b>	200 mg Cl/l <sup>(2)</sup>	20 mg Cl/l <sup>(2)</sup>	ISO 10304-1:2007 (IC) ISO 10304-4:1997 (IC) ISO 9297:1989 (Titrimetrie) ISO 15682:2000 (Doorstroomanalyse) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
<b>Sulfaat</b>	150 mg SO <sub>4</sub> /l <sup>(2)</sup>	15 mg SO <sub>4</sub> /l <sup>(2)</sup>	ISO 10304-1:2007 (IC) ISO 22743:2006 (Doorstroomanalyse) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)

Parameter	Norm <sup>(1)</sup>	AG	Normmethoden
<b>Stikstof</b>			
Nitraat	Som 10 mg N/l		ISO 10304-1:2007 (IC) ISO 13395:1996 (Doorstroomanalyse) ISO 7890-3:1988 (Manuele spectrometrie) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
Nitriet			ISO 10304-1:2007 (IC) ISO 13395:1996 (Doorstroomanalyse) ISO 6777:1984 (Spectrometrie) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
Kjeldahl-N	6 mg N/l	0.6 mg N/l	<b>ISO 5663:1984<sup>(a)</sup></b> <b>(Destructie met Se katalysator)</b> NEN 6645:2004 (Doorstroomanalyse) <sup>(e)</sup>
Ammonium	1 mg N/l	0.1 mg N/l	ISO 7150-1:1984 (Manuele spectrometrie) ISO 11732:2005 (Doorstroomanalyse) ISO 14911:1988 (IC) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
<b>Fosfaat<sup>(b)</sup></b>			
Totaal	0.3 mg P/l	0.03 mg P/l	ISO 6878:2004 (Spectrometrie) ISO 15681-1:2003 (Doorstroomanalyse-FIA) ISO 15681-2:2003 (Doorstroomanalyse – CFA) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
Ortho-fosfaat	0.3 mg P/l (stromend water) 0.05 mg P/l (stilstaand water)	0.005 mg P/l	ISO 10304-1:2007 (IC) ISO 6878:2004 (Spectrometrie) ISO 15681-1:2003 (Doorstroomanalyse-FIA) ISO 15681-2:2003 (Doorstroomanalyse – CFA) NEN 6604:2007 (Discrete analyser)
<b>Cyanide</b>			
Totaal CN	50 µg/l	5 µg/l	ISO 6703-1:1984 (Destillatie+fotometrie) ISO 14403:2002 (Doorstroomanalyse)
<b>Fluoride</b>			
	1.5 mg/l	0.15 mg/l	ISO 10359-1:1992 (ISE) <sup>(c)</sup> ISO 10359-2:1994 (Digestie+destillatie) ISO 10304-1:2007 (IC) NEN 6589:2005 (Doorstroomanalyse)
<b>Fenolindex</b>			
	40 µg/l <sup>(3)</sup>	<b>4 µg/l</b>	ISO 14402:1999 (destillatie bij 125°C en/of chloroform extractie +doorstroomanalyse) <sup>(d)</sup>
<b>Vrije chloor</b>			
	4 µg/l	0.4 µg/l	<i>Nog te evalueren</i>

AG: aantoonbaarheidsgrens

IC: ionenchromatografie

ISE: ion selectieve elektrode

FIA: doorstroominjectiesysteem analyse

CFA: continue doorstroomanalyse

<sup>(1)</sup> Een oppervlaktewater wordt geacht te voldoen aan de vermelde grenswaarde indien 90% van de metingen binnen één kalenderjaar voldoet aan deze grenswaarde. Van de 10% monsters die niet conform zijn mag het water met niet meer dan 50% afwijken van de grenswaarde.

<sup>(2)</sup> De vermelde milieukwaliteitsnormen voor chloriden en sulfaat gelden niet voor de oppervlaktewateren die door de getijden of die door zeewaterinfiltratie worden beïnvloed.

<sup>(3)</sup> De beschreven normwaarde is de normwaarde voor de totale fenolen.

<sup>(4)</sup> De beschreven normwaarde is de mediaanwaarde van de in een jaar verkregen meetresultaten voor de parameter Anionische detergenten.

- (a) Bij de bepaling van Kjeldahl-N wordt in ISO 5663 een aantoonbaarheidsgrens van 1 mg/l gehanteerd.
- (b) De bepaling van fosfor wordt analytisch operationeel bepaald. In het kader van deze studie werd enkel een onderscheid gemaakt tussen totaal en opgelost fosfaat enerzijds en totaal fosfor anderzijds. De analytische invulling van de parameter 'fosfaat' dient nog verder te worden besproken binnen de werkgroep.
- (c) Voor de bepaling van fluoride met ion-selectieve elektrode volgens ISO 10359-1 dient de buffer zoals beschreven in DIN 38405-D4, te worden toegepast. De validatiegegevens opgenomen in ISO 10359-1 zijn eveneens bepaald op basis van deze buffer.
- (d) Bij de bepaling van de fenolindex kan de vooropgestelde aantoonbaarheidseis een probleem vormen.
- (e) Bij toepassing van NEN 6645 kunnen lagere rendementen bekomen worden voor de bepaling van ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof vergeleken met de resultaten verkregen volgens ISO 5663.

## 10 REFERENTIES

---

<sup>1</sup> C. Vanhoof, F. Beutels, W. Brusten, B. Noten, V. Corthouts en K. Tirez, *Best Beschikbare technieken voor de bepaling van zware metalen in water in het kader van de erkenningen*, VITO rapport, 2006/MIM/R/026, 2006

<sup>2</sup> Besluit van de Vlaamse regering houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie, 13 december 2002, gepubliceerd in het Belgisch Staatsblad van 31 december 2002.

<sup>3</sup> Milieuwetboek VLAREM II, 12de uitgave, 2005.

<sup>4</sup> K. Tirez, G. Vanermen, S. Bleyen, R. Weltens, S. Kreps, *Actualisatie van prestatiekenmerken en referentiemeetmethoden voor de controle op de naleving van emissiegrenswaarden (Vlarem II) en voor de controle van de kwaliteit van voor menselijke consumptie bestemd water*, VITO rapport, 2006/MIM/R/093, 2006.

<sup>5</sup> C. Vanhoof, K. Duysens en K. Tirez, *Bepaling van cyaniden: evaluatie proefronde*, VITO rapport 2002/MIM/R/11,2002.

<sup>6</sup> Barsotti L.R. and Palmer T.A., *Comparison of Analytical Methods for the Determination of Total and Free Cyanide in Solid Waste*, Hazardous and Industrial Waste Testing: Fourth Symposium; ASTM STP 886, 1986.

<sup>7</sup> J. de Koning, *Cyaniden - eigenschappen, analyse en behandeling van cyanidehoudend afvalwater*, ISSN 0169-6246, TU Delft, 1994.

<sup>8</sup> J. Nouwen, C. Cornelis, G. Schoeters en P. Geuzens, *Normering van bodemverontreiniging door cyaniden*, 1998/DIA/R/205, 1998.

<sup>9</sup> Tauw Infra Consult BV, Laboratoriumonderzoek cyanidebepalingen, Deventer, juni 1992.

<sup>10</sup> Hara H., Yabuuchi K., Higashida M. and Ogawa M., *Determination of free and total fluoride in rain water using a continuous-flow system equipped with a fluoride ion-selective electrode detector*, Analytica Chimica Acta (1998), 364, 117-123.

<sup>11</sup> Van den Hoop M.A.G.T., Cleven R.F.M.J., Van Staden J.J. and Neele J., *Analysis of fluoride in rain water. Comparison of capillary electrophoresis with ion chromatography and ion-selective electrode potentiometry*, Journal of Chromatography A, 739 (1996), 241-248.

<sup>12</sup> Shimada K., Shimoda T., Kokusen H. and Nakano S., *Automatic microdistillation flow-injection system for the spectrophotometric determination of fluoride*, Talanta (2005), 66, 80-85.

<sup>13</sup> Bellack E., *Simplified fluoride distillation method*, Journal of American Water Works Association (1958), vol 50, p530.

<sup>14</sup> Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>th</sup> Edition, 1998.

<sup>15</sup> Maher W. and Woo L., *Procedures for the storage and digestion of natural waters for the determination of filterable reactive phosphorus, total filterable phosphorus and total phosphorus*, Analytica Chimica Acta 375 (1998), 5-47.

- 
- <sup>16</sup> Worsfold P.J., Gimbert L.J., Mankasingh U., Omaka O.N., Hanrahan G., Gardolinski P.C.F.C., Haygarth P.M., Turner B.L., Keith-Roach M.J. and Kelvie I.D., *Sampling, sample treatment and quality assurance issues for the determination of phosphorus species in natural waters and soil*, Talanta 66 (2005), 273-293.
- <sup>17</sup> Esrela J.M. and Cerda V., *Flow analysis techniques for phosphorus: an overview*, Talanta 66 (2005), 307-331.
- <sup>18</sup> ISO 11885:2007 Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).
- <sup>19</sup> C. Vanhoof, F. Beutels, W. Brusten, B. Noten, V. Corthouts en K. Tirez, *Best beschikbare technieken voor de bepaling van zware metalen in water in het kader van de erkenningen*, VITO rapport 2006/MIM/R/026, 2006.
- <sup>20</sup> ISO 15587-2:2002 Water quality – Digestion for the determination of selected elements in water. Part 2: Nitric acid digestion.
- <sup>21</sup> ISO 15587-1:2002 Water quality – Digestion for the determination of selected elements in water. Part 1: Aqua regia digestion.
- <sup>22</sup> Zhang J-Z., Fisher C.J. and Ortner P.B., *Laboratory glassware as a contaminant in silicate analysis of natural water samples*, Water Research (1999), vol 33, no 12, 2879-2883.
- <sup>23</sup> ISO/CD 29441:2007 Water quality – Determination of total nitrogen after UV digestion – Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection.
- <sup>24</sup> Rogora M., Minellaa M., Orru A. and Tartari G.A, *A comparison between high-temperature catalytic oxidation and persulphate oxidation for the determination of total nitrogen in freshwater*, Inter. J. Environ. Anal. Chem. (2006), vol 86, No 14, 1065-1078.
- <sup>25</sup> NEN 6646:1990 Water – Fotometrische bepaling van het gehalte aan ammoniumstikstof en van de som van de gehalten aan organisch gebonden stikstof volgens Kjeldahl met behulp van een doorstroomanalysestelsel.
- <sup>26</sup> Dienst Binnenwateren/RIZA, *Methodenevaluerend vergelijkend onderzoek Kjeldahl-stikstof en totaal fosfor in industrieel afvalwater*, DBW/RIZA werkdokument nr. 89.084X, 1989, Lelystad.
- <sup>27</sup> C. Vanhoof, J. Lauwers, V. Corthouts en K. Tirez, *Sulfiden in afvalwater: analytische bepaling*, VITO rapport 2003/MIM/R/178.
- <sup>28</sup> *Treatise on Analytical Chemistry, part II: analytical chemistry of the elements*, vol 7, Kolthoff I.M., Elving P.J. and Sandell E.B., ed. Interscience Publisher (1961).
- <sup>29</sup> *Trinkwasser. Untersuchung und beurteilung von Trink- und Schwimmbadwasser*, Quentin K.E., ed. Springer Verlag Germany (1988).
- <sup>30</sup> *Quantitative Chemical Analysis*, Kolthoff I.M. and Sandell E.B., ed. Collier Macmillan UK (1969).
- <sup>31</sup> Simpson S.L., *A rapid screening method for acid-volatile sulfide in sediments*, Environmental Toxicology and Chemistry (2001), vol 20, no 12, 2657-2661.
- <sup>32</sup> ASTM D4658-92 (1996): Standard Test Method for Sulfide in Water.
- <sup>33</sup> EPA 9030B (1996) : Acid soluble and acid-insoluble sulfides: distillation.

- 
- <sup>34</sup> ISO 5667-3:2003 Water quality - Sampling – part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.
- <sup>35</sup> ISO 5663:1984 Water quality – Determination of Kjeldahl nitrogen – Method after mineralization with selenium.
- <sup>36</sup> ISO 5664:1984 Water quality - Determination of ammonium - Distillation and titration method.
- <sup>37</sup> ISO 6439:1990 Water quality – Determination of phenol index - 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distillation.
- <sup>38</sup> ISO 6703-1:1984 Water quality – Determination of cyanide – Part 1: Determination of total cyanide.
- <sup>39</sup> ISO 6777:1984 Water quality – Determination of nitrite – Molecular absorption spectrometric method.
- <sup>40</sup> ISO 6878:2004 Water quality – Determination of phosphorous – Ammonium molybdate spectrometric method.
- <sup>41</sup> ISO 7150-1:1984 Water quality – Determination of ammonium – Part 1: Manual spectrometric method.
- <sup>42</sup> ISO 7393-1:1985 Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine – Part 1: Titrimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine.
- <sup>43</sup> ISO 7393-2:1985 Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine – Part 2: Colorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine, for routine control purposes.
- <sup>44</sup> ISO 7890-3:1988 Water quality – Determination of nitrate – Part 3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid.
- <sup>45</sup> ISO 9297:1989 Water quality – Determination of chloride – Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method).
- <sup>46</sup> ISO 10304-1:2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate.
- <sup>47</sup> ISO 10304-3:1997 Water quality - Determination of dissolved anions using liquid chromatography of ions. Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate.
- <sup>48</sup> ISO 10304-4:1997 Water quality - Determination of dissolved anions using liquid chromatography of ions. Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination.
- <sup>49</sup> ISO 10359-1:1992 Water quality – Determination of fluoride – Part 1: Electrochemical probe method for potable and light polluted water.
- <sup>50</sup> ISO 10359-2:1994 Water quality – Determination of fluoride – Part 2: Determination of inorganically bound fluoride after digestion and distillation.
- <sup>51</sup> ISO 10530:1992 Water quality – Determination of dissolved sulfide – Photometric method using methylene blue.
- <sup>52</sup> ISO 11083:1994 Water quality – Determination of chromium(VI) – Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide.
- <sup>53</sup> ISO 11732:2005 Water quality – Determination of ammonium nitrogen – Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection.

- 
- <sup>54</sup> ISO 11905-1:1997 Water quality – Determination of nitrogen – Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate.
- <sup>55</sup> ISO/TR 11905-2:1997 Water quality – Determination of nitrogen – Part 2: Determination of bound nitrogen, after combustion and oxidation to nitrogen dioxide, using chemiluminescence detection.
- <sup>56</sup> ISO 13358:1997 Water quality – Determination of easily released sulfide.
- <sup>57</sup> ISO 13395:1996 Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analyses (CFA en FIA) and spectrometric detection.
- <sup>58</sup> ISO 14402:1999 Water quality – Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA).
- <sup>59</sup> ISO 14403:2002 Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis.
- <sup>60</sup> ISO 14911:1998 Water quality – Determination of dissolved  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  using ion chromatography – Method for water and waste water.
- <sup>61</sup> ISO 15681-1:2003 Water quality – Determination of orthophosphate and total phosphorous contents by flow analysis (FIA and CFA) – Part 1: Method by flow injection analysis (FIA).
- <sup>62</sup> ISO 15681-2:2003 Water quality – Determination of orthophosphate and total phosphorous contents by flow analysis (FIA and CFA) – Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA).
- <sup>63</sup> ISO 15682:2000 Water quality – Determination of chloride by flow analysis (CFA and FIA) and photometric or potentiometric detection.
- <sup>64</sup> ISO 16264:2002 Water quality – Determination of soluble silicates by flow analysis (FIA and CFA) and photometric detection.
- <sup>65</sup> ISO 18412:2005 Water quality – Determination of chromium(VI) - Photometric method for weakly contaminated water.
- <sup>66</sup> ISO 22743:2006 Water quality -- Determination of sulfates -- Method by continuous flow analysis (CFA).
- <sup>67</sup> ISO 23913:2006 Water quality - Determination of chromium(VI) - Method using flow analysis (FIA and CFA) and spectrometric detection.
- <sup>68</sup> NBN EN 12260:2003 Water quality – Determination of nitrogen – determination of bound nitrogen (TNb), following oxidation to nitrogen oxides.
- <sup>69</sup> NEN 6604:2007 Water - Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie.
- <sup>70</sup> NEN 6608:1996 Water – Fotometrische bepaling van het sulfidegehalte.
- <sup>71</sup> NEN 6589:2005 Water - Potentiometrische bepaling van het gehalte aan totaal anorganisch fluoride met doorstroomsystemen (FIA en CFA).
- <sup>72</sup> NEN 6645:2005 Water - Monstervoorbehandeling voor de fotometrische bepaling van de som van de gehalten aan ammoniumstikstof en aan organisch gebonden stikstof en van het totale gehalte aan fosforverbindingen met een doorstroomanalysesysteem - Ontsluiting met zwavelzuur en kaliumsulfaat.



---

<sup>73</sup> EPA Method 218.6 Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, groundwater, and industrial wastewater effluents by ion chromatography.

<sup>74</sup> DIN38405-D4:1985 Bestimmung von Fluorid.

<sup>75</sup> C. Vanhoof, J. Lauwers, V. Corthouts en K. Tirez, *Sulfiden in afvalwater: analytische bepaling*, VITO rapport 2003/MIM/R/178.