

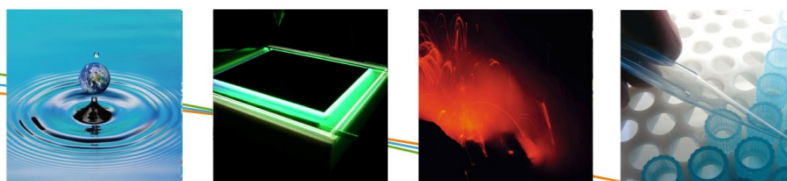
Eindrapport

# Validatie van de discrete analyser voor de bepaling van anionen en kationen in water

C. Vanhoof, A. Cluyts, E. Poelmans, W. Wouters en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van LNE afdeling Water:  
2012/MANT/R/02

Januari 2012



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

## SAMENVATTING

Voor de analyse van anionen en kationen in water die in het kader van de Vlaamse wetgeving worden uitgevoerd, wordt de discrete analyser meer en meer ingezet. Deze toestellen zijn geautomatiseerde spectrofotometers met een grote flexibiliteit en mogelijkheid tot grote omzet van analyse van parameters en monsters. De huidige WAC-methoden omvatten echter enkel manuele en /of doorstroomanalysemethoden voor deze parameters en er is geen controle over de juistheid en inzetbaarheid van de gebruikte procedures met de discrete analyser binnen de verschillende laboratoria. Bijgevolg is het noodzakelijk om na te gaan of deze methoden universeel inzetbaar zijn voor alle waterige matrices en of de kwaliteit en betrouwbaarheid van de analysedata voor deze parameters kan worden gegarandeerd.

Binnen het VITO laboratorium werd de inzetbaarheid van de discrete analyser geëvalueerd voor de bepaling van de volgende parameters:

- Bepaling van ammonium in neutraal en in zuur milieu
- Bepaling van nitraat en nitriet met de hydrazine methode en de Cd reductie methode
- Bepaling van nitriet
- Bepaling van chloride met de thiocynaatmethode
- Bepaling van ortho-fosfaat
- Bepaling van sulfaat met de turbidimetrische methode

Voor de bepaling van deze parameters in **drinkwater** en **grondwater** is de discrete analyser techniek inzetbaar. De bekomen prestatiekenmerken voor de verschillende parameters voldoen aan de vereisten beschreven in het drinkwaterbesluit en in VLAREM II bijlage 2.4.1 (*Milieukwaliteits- en milieukwantiteitsnormen voor grondwater*).

Voor de bepaling van deze parameters in **afvalwater** wordt vastgesteld dat de discrete analyser techniek qua bepalingsgrenzen en qua precisie voldoet aan de vooropgestelde eisen. Echter wat betreft de juistheid kunnen er bij de discrete analyser problemen optreden indien de nodige controles niet worden ingebouwd. Gezien de complexiteit van de matrix afvalwater dient de nodige aandacht besteed te worden aan de uiteindelijke juistheid van het resultaat. Bij analyse van afvalwater werd vastgesteld dat de matrix een belangrijke invloed kan hebben op het analyseresultaat. Zonder de nodige controles naar de invloed van de matrix kan het resultaat mogelijks foutief zijn. Mogelijkheden om de invloed van de matrix/kleur na te gaan zijn:

- Inzetten van meerdere verdunningen van het monster
- Doperen van het monster
- Kleurcorrectie uitvoeren
- Absorbantie van het blanco monster i.e. zonder toevoeging van kleurreagentia, controleren om te verifiëren dat de kleur geen significante bijdrage levert bij de analytische bepaling

In vergelijking met de flow analyser is de discrete analyser minder universeel inzetbaar voor de analyse van afvalwater. Bij toepassing van de flow analyser worden namelijk de aanwezige storende interferenten (deels) ondervangen door het dialysemembraan. Bovendien wordt bij de flow analyser 'overflow' vastgesteld, dwz indien de concentratie van het monster te hoog is en bijgevolg buiten het meetgebied valt (overflow). Bij de discrete analyser daarentegen wordt dit niet waargenomen en kunnen foutieve resultaten gerapporteerd worden indien geen bijkomende controles worden uitgevoerd.

## INHOUD

<b>Samenvatting</b>	<b>I</b>
<b>Inhoud</b>	<b>II</b>
<b>Lijst van tabellen</b>	<b>V</b>
<b>Lijst van figuren</b>	<b>VI</b>
<b>HOOFDSTUK 1. Analyse van anionen en kationen</b>	<b>7</b>
1.1. <i>Inleiding</i>	7
1.2. <i>Spectrofotometrische bepaling van anionen en kationen</i>	7
1.3. <i>Evaluatie inzetbaarheid van de discrete analyser</i>	10
1.3.1. <i>Werkwijze van de discrete analyser</i>	11
1.3.2. <i>Validatie van de discrete analyser methoden</i>	11
<b>HOOFDSTUK 2. Bepaling van ammonium in neutraal en zuur medium</b>	<b>13</b>
2.1. <i>Principe</i>	13
2.2. <i>Interferenties</i>	13
2.3. <i>Reagentia</i>	13
2.4. <i>Resultaten ammonium in drinkwater</i>	14
2.5. <i>Resultaten ammonium in grondwater</i>	16
2.6. <i>Resultaten ammonium in afvalwater</i>	17
2.7. <i>Besluit</i>	21
<b>HOOFDSTUK 3. Bepaling van nitriet</b>	<b>23</b>
3.1. <i>Principe</i>	23
3.2. <i>Interferentie</i>	23
3.3. <i>Reagentia</i>	23
3.4. <i>Resultaten nitriet in drinkwater</i>	23
3.5. <i>Resultaten nitriet in grondwater</i>	24
3.6. <i>Resultaten nitriet in afvalwater</i>	25
3.7. <i>Besluit</i>	26
<b>HOOFDSTUK 4. Bepaling van nitraat en nitriet met de hydrazine methode</b>	<b>28</b>
4.1. <i>Principe</i>	28
4.2. <i>Interferentie</i>	28
4.3. <i>Reagentia</i>	28
4.4. <i>Resultaten TON met hydrazine in drinkwater</i>	29
4.5. <i>Resultaten TON met hydrazine in grondwater</i>	30

---

4.6.	<i>Resultaten TON met hydrazine in afvalwater</i>	31
4.7.	<i>Besluit</i>	33
<b>HOOFDSTUK 5.</b>	<b>Bepaling van nitraat en nitriet met een cadmiumkolom</b>	<b>34</b>
5.1.	<i>Principe</i>	34
5.2.	<i>Interferentie</i>	34
5.3.	<i>Reagentia</i>	34
5.4.	<i>Resultaten TON met cadmium kolom in drinkwater</i>	35
5.5.	<i>Resultaten TON met cadmium kolom in grondwater</i>	36
5.6.	<i>Resultaten TON met cadmium kolom in afvalwater</i>	37
5.7.	<i>besluit</i>	37
<b>HOOFDSTUK 6.</b>	<b>Bepaling van chloride met de thiocynaatmethode</b>	<b>39</b>
6.1.	<i>Principe</i>	39
6.2.	<i>Interferentie</i>	39
6.3.	<i>Reagentia</i>	39
6.4.	<i>Resultaten chloride in drinkwater</i>	39
6.5.	<i>Resultaten chloride in grondwater</i>	40
6.6.	<i>Resultaten chloride in afvalwater</i>	41
6.7.	<i>Besluit</i>	42
<b>HOOFDSTUK 7.</b>	<b>Bepaling van ortho-fosfaat</b>	<b>43</b>
7.1.	<i>Principe</i>	43
7.2.	<i>Interferentie</i>	43
7.3.	<i>Reagentia</i>	43
7.4.	<i>Resultaten ortho-fosfaat in drinkwater</i>	44
7.5.	<i>Resultaten ortho-fosfaat in grondwater</i>	45
7.6.	<i>Resultaten ortho-fosfaat in afvalwater</i>	45
7.7.	<i>Besluit</i>	46
<b>HOOFDSTUK 8.</b>	<b>Bepaling van sulfaat met de turbidimetrische methode</b>	<b>47</b>
8.1.	<i>Principe</i>	47
8.2.	<i>Interferentie</i>	47
8.3.	<i>Reagentia</i>	47
8.4.	<i>Monstervoorbehandeling</i>	47
8.5.	<i>Resultaten sulfaat in drinkwater</i>	47
8.6.	<i>Resultaten sulfaat in grondwater</i>	48
8.7.	<i>Resultaten sulfaat in afvalwater</i>	49

8.8. <i>Besluit</i>	50
<b>HOOFDSTUK 9. Besluit</b>	<b>52</b>
<b>Literatuurlijst</b>	<b>54</b>

---

**LIJST VAN TABELLEN**

Tabel 1 Voorbeeld methode instellingen	11
Tabel 2 Prestatiekenmerken voor de parameter $\text{NH}_4$ (neutraal medium) in drinkwater	14
Tabel 3 Prestatiekenmerken voor de parameter $\text{NH}_4$ (zuur medium) in drinkwater	15
Tabel 4 Rendement van dopering ammonium (neutraal medium) in grondwater.	16
Tabel 5 Rendement van dopering ammonium (zuur medium) in grondwater	17
Tabel 6 Resultaten doperingen voor de parameter ammonium (neutraal)	19
Tabel 7 Evaluatie kleurcorrectie bij discrete analyser	20
Tabel 8 Rendementen doperingen van ammonium met discrete analyser met kleurcorrectie	20
Tabel 9 Prestatiekenmerken voor de parameter $\text{NO}_2$ in drinkwater	24
Tabel 10 Rendement van de dopering	25
Tabel 11 Rendement van dopering nitriet in de matrix afvalwater	26
Tabel 12 Prestatiekenmerken voor de parameter TON met hydrazine in water	30
Tabel 13 Resultaten en rendement van TON in afvalwater	32
Tabel 14 Prestatiekenmerken voor de parameter TON in drinkwater	35
Tabel 15 Prestatiekenmerken voor de parameter Cl in drinkwater	40
Tabel 16 Prestatiekenmerken voor de parameter o- $\text{PO}_4$ in drinkwater	44
Tabel 17 Rendement van dopering o-fosfaat in grondwater	45
Tabel 18 Prestatiekenmerken voor de parameter sulfaat in drinkwater	48
Tabel 19 Rendement van dopering sulfaat in grondwater	49
Tabel 20 Rendement van dopering sulfaat in afvalwater	50

## LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Schema discrete analyser (Bron: Thermo Scientific)	8
Figuur 2 Discrete analyser (AQ2+) met vaste optische meetcel (Bron: Seal Analytical)	8
Figuur 3 Selectie van mogelijke extra modules bij doorstroomanalyse (verwarming, destillatie, dialyse (Bron: Skalar)	10
Figuur 4 Prestatiekenmerken voor de parameter $\text{NH}_4$ (neutraal medium) in drinkwater	15
Figuur 5 Prestatiekenmerken voor de parameter $\text{NH}_4$ in zuur medium in drinkwater	16
Figuur 6 Bepaling van $\text{NH}_4$ in neutraal medium in grondwater (n=5)	16
Figuur 7 Vergelijkende analyses (n=12) van $\text{NH}_4$ in neutraal medium in afvalwater	18
Figuur 8 Vergelijkende analyses (n=10) van $\text{NH}_4$ in zuur medium in afvalwater	21
Figuur 9 Prestatiekenmerken voor de parameter $\text{NO}_2$ in drinkwater	24
Figuur 10 Bepaling van $\text{NO}_2$ in grondwater (n=5)	25
Figuur 11 Vergelijkende analyses (n=11) van $\text{NO}_2$ in (gedopeerd) afvalwater	26
Figuur 12 Prestatiekenmerken voor de parameter TON - hydrazinemethode in water	30
Figuur 13 Vergelijkende analyses (n=5) van TON in grondwater	31
Figuur 14 Vergelijkende analyses (n=8) van TON in afvalwater	32
Figuur 15 Prestatiekenmerken voor de parameter TON in drinkwater	36
Figuur 16 Vergelijkende analyses (n=5) van TON in grondwater	36
Figuur 17 Vergelijkende analyses (n=9) van TON in afvalwater	37
Figuur 18 Prestatiekenmerken voor de parameter Cl in drinkwater	40
Figuur 19 Bepaling van Cl in grondwater [links: tot 100 mg/l (n=8) – rechts: tot 2000 mg/l (n=10)]	41
Figuur 20 Vergelijkende analyses (n=14) voor Cl in afvalwater	41
Figuur 21 Prestatiekenmerken voor de parameter o- $\text{PO}_4$ in drinkwater	44
Figuur 22 Vergelijkende analyses (n=10) van o- $\text{PO}_4$ in afvalwater	46
Figuur 23 Prestatiekenmerken voor de parameter sulfaat in drinkwater	48
Figuur 24 Vergelijkende analyses (n=8) van sulfaat in grondwater	49
Figuur 25 Vergelijkende analyses (n=10) van sulfaat in afvalwater	50



---

## HOOFDSTUK 1. ANALYSE VAN ANIONEN EN KATIONEN

---

### 1.1. INLEIDING

Voor de analyse van anionen en kationen in water die in het kader van de Vlaamse wetgeving worden uitgevoerd, wordt de discrete analyser meer en meer ingezet. Deze toestellen zijn geautomatiseerde spectrofotometers met een grote flexibiliteit en mogelijkheid tot grote omzet van analyse van parameters en monsters.

De huidige WAC-methoden omvatten echter enkel manuele en /of doorstroomanalysemethoden voor deze parameters en er is geen controle over de juistheid en inzetbaarheid van de gebruikte procedures met de discrete analyser binnen de verschillende laboratoria. Bijgevolg is het noodzakelijk om na te gaan of deze methoden universeel inzetbaar zijn voor alle waterige matrices en of de kwaliteit en betrouwbaarheid van de analysedata voor deze parameters kan worden gegarandeerd.

Op internationaal niveau heeft men een workitem gedefinieerd (10/2009) rond discrete analyser (ISO/TC 147 / SC 2 N 1087 "*Water Quality - Determination of ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfate by a discrete analysis system and spectrophotometric detection*"). Momenteel is de draft normmethode ISO/DIS 15923-1:2011 *Water quality - Determination of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection - Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfate* ter beschikking. Deze is gebaseerd op de reeds bestaande Nederlandse normmethode NEN 6604 "Water- Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie."<sup>1</sup>

Binnen US EPA werd geen afzonderlijke standaardmethoden ontwikkeld voor metingen met de discrete analyser omdat er van uitgegaan wordt dat deze methoden enkel geautomatiseerde methoden zijn van bestaande manuele spectrofotometrische methoden<sup>2</sup>. Indien een methode die door de discrete analyser wordt toegepast enkel een automatisatie is van de bestaande normmethode, dan zouden de resultaten van de discrete analyser moeten resulteren in vergelijkbare resultaten met de bestaande normmethode. Natuurlijk dient wel voldaan te worden aan de eis dat de precisie, de juistheid en de detectielimiet van de discreet analyser methode voldoet aan de wettelijk vereiste prestatiekenmerken.

### 1.2. SPECTROFOTOMETRISCHE BEPALING VAN ANIONEN EN KATIONEN

Bij vergelijking van de verschillende spectrofotometrische bepalingen kunnen we volgende methodieken onderscheiden:

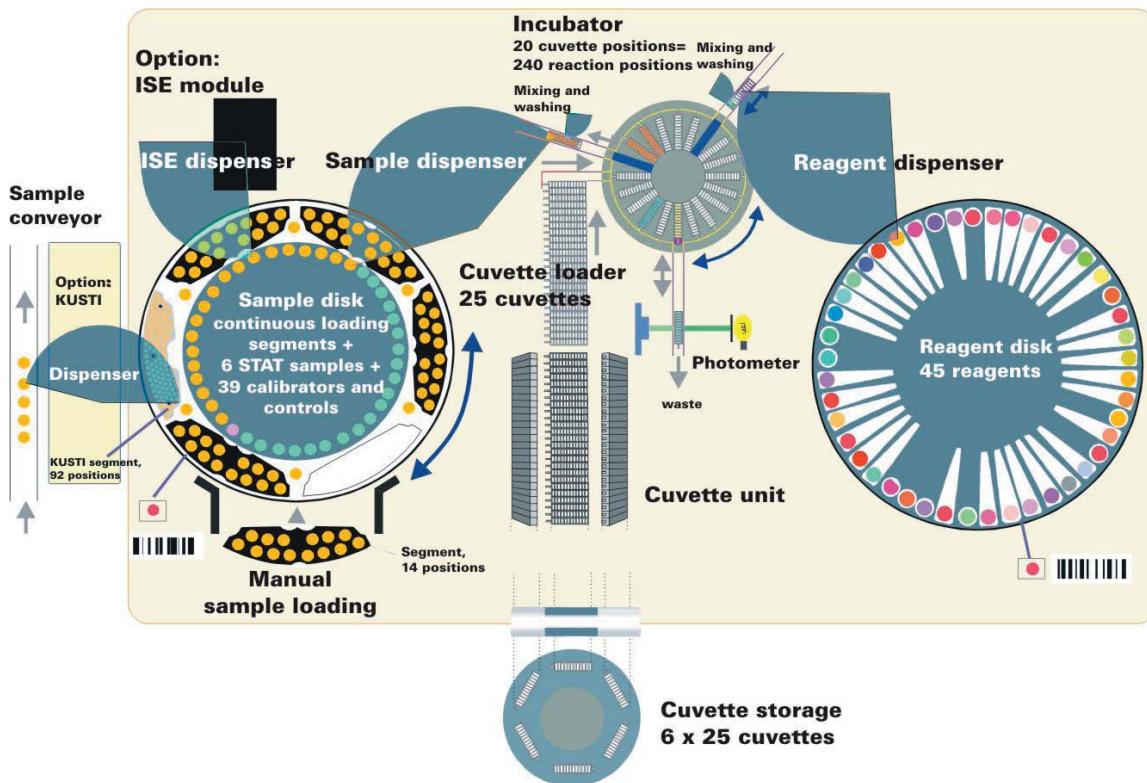
- Manuele spectrofotometrische methoden
- Discrete analyser: geautomatiseerde spectrofotometrische methoden
- Doorstroomanalyse: geautomatiseerde spectrofotometrische methoden met bijkomende opties om interferenten te elimineren of te reduceren bv. dialysemembraan, destillatie, ...

Bij de *manuele spectrometrie* worden aan de monsters en standaarden manueel de verschillende reagentia toegevoegd. Vervolgens wordt het mengsel met de spectrofotometer gemeten.

Bij de *discrete analyser* worden de bovenstaande handelingen automatisch uitgevoerd. Een discrete analyser bestaat typisch uit de volgende onderdelen (Figuur 1):

- sample disk container: carroussel om monsters te positioneren en te koelen;
- reagent disk containers: carroussel om de reagentia koel te bewaren;
- incubator: hier worden het monster en de reagentia bij elkaar gevoegd in een kuvet. In deze cuvetten vindt de reactie plaats. Het monster en de reagentia en monsters worden geïncubeerd gedurende een welbepaalde tijd bij 37°C.
- Hierna wordt de cuvet naar de fotometer geleid die bij een bepaalde golflengte de hoeveelheid licht na absorptie meet.

Bij andere configuraties van discrete analysers wordt niet gewerkt met een multicelcuvet, maar gebeurt de reactie in reactiesegmenten (Figuur 2). Na incubatie bij 37°C wordt de fractie opgezogen en naar een optische kwartscuvet geleid. Dit systeem gebruikt een vaste optische meetcel met een optische weglengte van 10 mm voor het meten van de absorptie bij een welbepaalde golflengte.



Figuur 1 Schema discrete analyser (Bron: Thermo Scientific)



Figuur 2 Discrete analyser (AQ2+) met vaste optische meetcel (Bron: Seal Analytical)

Het grote voordeel van de discrete analyser in vergelijking met andere spectrofotometrische bepalingen is dat het systeem slechts kleine volumes verbruikt – monster: range 5 -500  $\mu\text{l}$ , reagentia: max. 600  $\mu\text{l}$ . Dit resulteert in een laag verbruik van chemische stoffen, weinig productie van afval en een lagere analysekostprijs door het minimale verbruik van de reagentia en de snelheid/automatisatie van de analyse.

In het kort zijn voor- en nadelen van de discrete analyser:

- + Lage kosten door het minimale verbruik van reagentia
- + Minimale operatortijd
- + Volledig geautomatiseerd en hierdoor dag en nacht inzetbaar
- + Flexibiliteit. Het is mogelijk om verschillende parameters gelijktijdig te bepalen.
- Gevoelig voor achteruitgang reagentia omdat het volume reagens dat wordt toegevoegd klein is.
- Wanneer een monster een eigen kleur heeft zal de meting hierdoor gestoord worden.  
Opmerking: Dit is van toepassing voor alle spectroscopische technieken.
- Representiviteit van monsters met deeltjes.  
Opmerking: Dit kan ook van toepassing zijn voor andere technieken; echter een doorstroomanalyzesysteem is uitgerust met een dialysemembraan waardoor de onoplosbare bestanddelen worden afgezonderd.

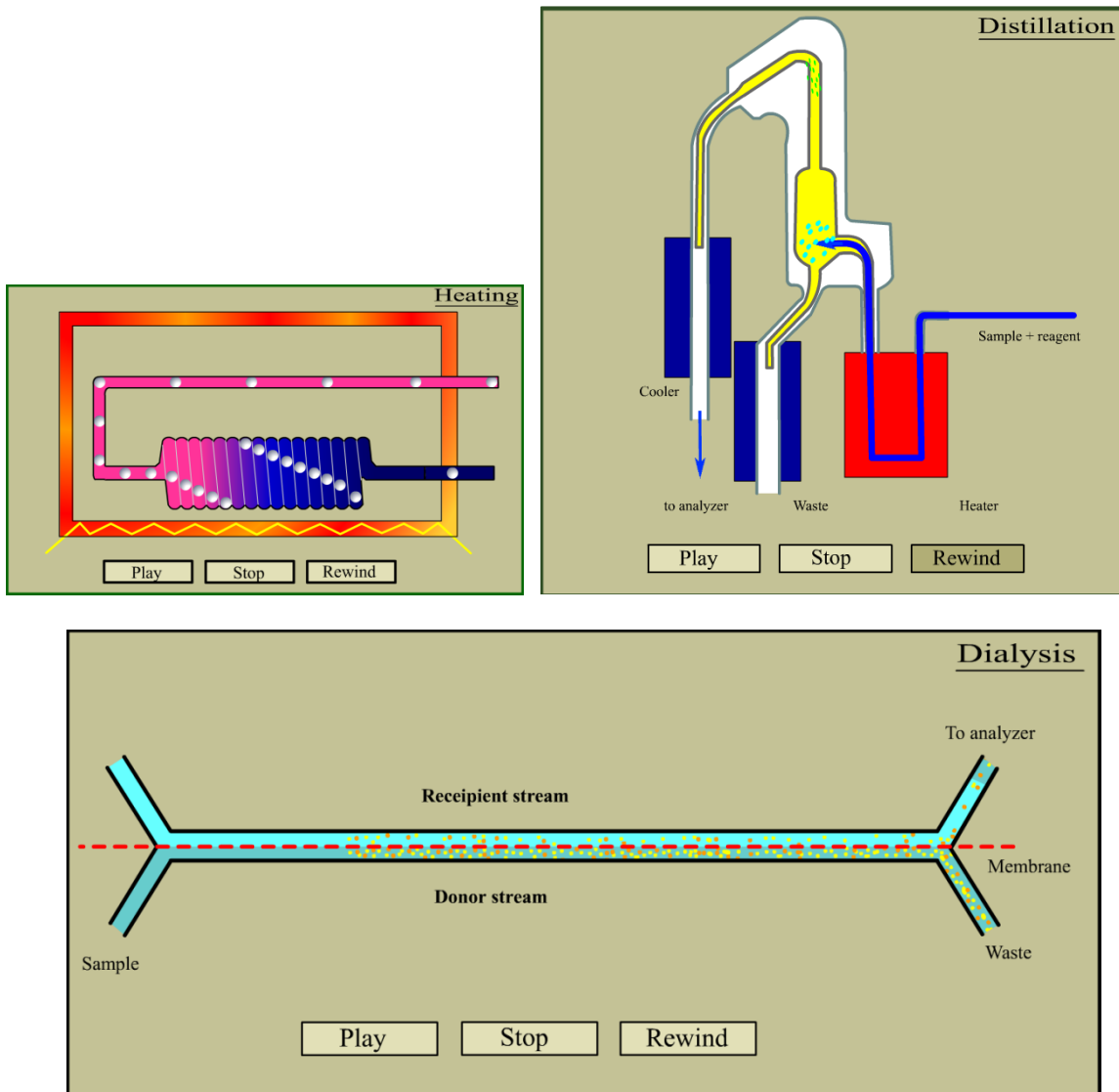
Bij de *doorstroomanalysemethode* wordt de spectrofotometrische meting eveneens automatisch uitgevoerd, maar zijn bijkomend een aantal monsterbehandelingen on-line mogelijk. Aan de vloeistofstroom met monster worden, op verschillende tijdstippen, de benodigde reagentia toegevoegd. Bij een gesegmenteerd doorstroomstelsel wordt de vloeistofstroom op regelmatige tijdstippen onderbroken door een luchtbel zodat er segmenten ontstaan die alle even groot zijn. Een doorstroomanalyzesysteem (CFA) bestaat uit verschillende modules, waaronder een monstercarroussel, pomp, reactiespoelen, optionele monsterbehandelingen (dialyse, destillatie, verwarming, etc) en een detector. De meeste doorstroomanalyzesystemen zijn uitgerust met een spectrofotometrische detectie gebruikmakend van een flowcel, echter voor oa. fluoride bepaling bestaat eveneens een systeem met ISE detectie.

De doorstroomanalysemethode heeft als meerwaarde dat door het on-line uitvoeren van bijkomende monsterbehandelingen interferenten kunnen ondervangen worden. Mogelijke modules zijn weergegeven in Figuur 3.

Het dialysemembraan is beschikbaar in de meeste systemen en is in staat om storende componenten tegen te houden. Vooral bij sterk verontreinigde monsters biedt dit een meerwaarde.

De destillatie eenheid wordt oa. toegepast bij de bepaling van fluoride om negatieve interferenties, die kunnen optreden door vorming van niet gedissocieerde, stabiele fluoride complexen met kationen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) te reduceren.

Het grote nadeel van het doorstroomanalyzesysteem is het groot verbruik aan reagentia gezien een continue stroom aan reagentia vereist is. Het monsterverbruik ligt in de range van enkele milliliters.



Figuur 3 Selectie van mogelijke extra modules bij doorstroomanalyse (verwarming, destillatie, dialyse (Bron: Skalar)

### 1.3. EVALUATIE INZETBAARHEID VAN DE DISCRETE ANALYSER

Binnen het VITO laboratorium werd de inzetbaarheid van de discrete analyser geëvalueerd voor de bepaling van de volgende parameters:

- Bepaling van ammonium in neutraal en in zuur milieu
- Bepaling van nitraat en nitriet met de hydrazine methode en de Cd reductie methode
- Bepaling van nitriet
- Bepaling van chloride met de thiocynaatmethode
- Bepaling van ortho-fosfaat
- Bepaling van sulfaat met de turbidimetrische methode

De validatie van de discrete analyser in het VITO laboratorium werd uitgevoerd met de AQ2+ discrete analyser (zie Figuur 2).

**1.3.1. WERKWIJZE VAN DE DISCRETE ANALYSER****Voorbehandeling van de monsters**

Bij analyses met discrete analyser is er geen specifieke voorbehandeling noodzakelijk. Natuurlijk is het steeds noodzakelijk om een representatief deelmonster te nemen van het te analyseren monster. Indien nodig en gewenst, kan het toestel het monster automatisch verdunnen. De verdunningen gebeuren steeds met dezelfde verdunningsoplossing als de werkstandaarden.

**Aanmaken van de meetmethode**

Per parameter werd een methode aangemaakt. Deze bevatte alle gegevens voor een parameter. Voorbeeld van de instellingen van een methode is te vinden in Tabel 1.

*Tabel 1 Voorbeeld methode instellingen*

<b>Volume staal</b>	400 $\mu\text{L}$
<b>Volume water</b>	16 $\mu\text{L}$
<b>Reagens 1</b>	84 $\mu\text{L}$
<b>Reactie tijd</b>	360 s
<b>Golflengte</b>	520 nm
<b>Kalibratie</b>	1 <sup>ste</sup> orde

**Kalibratie**

Voor de kalibratie werd een cupje met de hoogste standaard van de te bepalen parameter gevuld en op een juiste positie gezet. De nodige verdunningen voor het opstellen van de ijklijn werden automatisch aangemaakt. Bij automatische verdunning van de standaarden/monsters werd de range van verdunnen bepaald door de minimale doseerhoeveelheid van de pipet. Alternatief kunnen de verschillende standaardoplossingen manueel worden aangemaakt. Uit de bekomen meetwaarden werd de regressiecoëfficiënt berekend.

**Controle van de kalibratie**

Ter controle van de ijklijn werden tijdens de validatie steeds 3 onafhankelijke controle standaarden gemeten. De eerste standaard lag op het laagste ijkpunt (=QC 1), de tweede op 1/4 (=QC 2) en de derde op 3/4 (=QC 3) van het ijkgebied.

**Reinigingsprocedure**

Deze verloopt automatisch en wordt uitgevoerd met H<sub>2</sub>O en/of NaOH en/of detergent.

**1.3.2. VALIDATIE VAN DE DISCRETE ANALYSER METHODEN**

Bij de validatie van een parameter met de discrete analyser werden volgende prestatiekenmerken bepaald:

- Aantoonbaarheidsgrens
- Precisie (herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid)
- Juistheid

Voor de validatie van de procedure voor ultra puur water (**drinkwater**) werden per parameter drie onafhankelijke controlestandaarden (QC 1, QC 2 en QC 3) gebruikt. De eerste standaard lag op het laagste ijkpunt (=QC 1), de tweede op 1/4 (=QC 2) en de derde op 3/4 (=QC 3) van het ijkgebied. Voor het bepalen van de herhaalbaarheid werden deze drie controle standaarden 10 maal per dag gemeten. De reproduceerbaarheid werd bepaald door deze metingen op 5 verschillende dagen te

herhalen. Uit de resultaten van de verschillende metingen (n=50) kon de juistheid berekend worden.

Voor de validatie van de verschillende parameters in **grondwater** werden reële grondwaters gecollecteerd en, al dan niet gedopeerd, geanalyseerd in duplo. De duplo analyses werden uitgevoerd met minstens 2 verschillende ijklijnen. Deze duplo analyses werden, indien mogelijk, op verschillende dagen uitgevoerd.

Voor de validatie van de verschillende parameters in **afvalwater** werden reële afvalwaters, al dan niet gedopeerd, geanalyseerd in duplo. De duplo analyses werden uitgevoerd met minstens 2 verschillende ijklijnen. Deze duplo analyses werden, indien mogelijk, op verschillende dagen uitgevoerd.

De prestatie-eis voor de matrix drinkwater werd getoetst aan de eisen beschreven in het drinkwaterbesluit.<sup>3</sup> Voor afvalwater zijn deze eisen te vinden in een bijlage van VLAREM II bijlage 4.2.5.2<sup>4</sup> en voor grondwater in bijlage 2.4.1.<sup>5</sup>

---

## HOOFDSTUK 2. BEPALING VAN AMMONIUM IN NEUTRAAL EN ZUUR MEDIUM

---

De bepaling van de parameter ammonium werd uitgevoerd volgens de methode beschreven in NEN 6604. Deze parameter werd zowel gevalideerd voor metingen in neutraal milieu (niet geconserveerd) als voor metingen in zuur milieu (conservering met 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> of destructieoplossingen opgevangen in 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Voor de bepaling van ammonium in zuur milieu werden alle standaarden en verdunningen aangemaakt in 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 2.1. PRINCIPE

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 tot een blauw gekleurde verbinding. Het reagens bevat citraat om interferentie door kationen, vooral calcium- en magnesiumionen, te maskeren. De extinctie bij 660 nm is een maat voor het ammoniumgehalte.

### 2.2. INTERFERENTIES

Interferentie door kationen, met name Ca en Mg, worden gemaskeerd door citraat. In zoute monsters kan deze interferentie desondanks toch voorkomen als de complexerende capaciteit van het citraat wordt overschreden. Dit kan worden voorkomen door het uitvoeren van een off-line destillatie. De destillatie kan ook worden toegepast bij sterk gekleurde monsters.

Extreem hoge of lage pH-waarden kunnen de complexvorming storen.

Primaire amines en bestanddelen die hypochloriet reduceren kunnen de bepaling storen, maar deze zijn zelden in storende concentraties aanwezig.

### 2.3. REAGENTIA

Salpeterzuuroplossing, 0.4%

Voeg in een maatkolf van 1 L met een pipet voorzichtig 4 mL geconcentreerd salpeterzuur toe. Leng aan met water tot de maatstreep.

Natriumsalicylaatoplossing (reagens NH<sub>4</sub>-1)

Los in een maatkolf van 250 mL 32.5 g natriumsalicylaat (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Na) en 32.5 g natriumcitraat (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O) op in ca. 200 mL water, zorg ervoor dat de pH lager is dan 8, zonodig aanzuren met salpeterzuur. Voeg 0.245 g natriumnitroprusside (Na<sub>2</sub>(Fe(CN)<sub>5</sub>NO)·2H<sub>2</sub>O) toe en los op. Vul aan tot de maatstreep met water.

DIC-oplossing (reagens NH<sub>4</sub>-2)

Los in een maatkolf van 250 mL 8.0 g natriumhydroxide op in ca. 200 mL water en meng, laat afkoelen en voeg 0.5 g natriumdichloorisocyanuraat (Cl<sub>2</sub>Na(NCO)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O) toe en los op. Vul aan tot de maatstreep met water.

Natriumhydroxiden (ammonium in zuur milieu)

Los in een maatkolf van 100 mL 8.0 g natriumhydroxide op. Vul aan tot de maatsreep met water.

Verduunningswater (ammonium in zuur milieu)

Voeg in een maatkolf van 1000 mL voorzichtig 2.8 mL geconcentreerd zwavelzuur toe. Leng aan tot de maatstreep met water.

Opmerking:

Als blanco wordt bij de bepaling van  $\text{NH}_4$  in zuur milieu 0.1N zwavelzuur gebruikt i.p.v. ultra puur water.

#### 2.4. RESULTATEN AMMONIUM IN DRINKWATER

De validatie van ammonium in drinkwater werd uitgevoerd op standaardoplossingen enerzijds aangemaakt in ultra puur water en anderzijds in 0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Voor de validatie van de procedure werden steeds 3 onafhankelijke controlestandaarden in het relevante medium gebruikt. De eerste standaard ligt op het laagste ijkpunt (=QC 1), de tweede op  $\frac{1}{4}$  (= QC 2) en de derde op  $\frac{3}{4}$  (=QC 3) van het ijkgebied.

Deze drie standaarden werden 10 keer per dag gemeten om hieruit de herhaalbaarheid te berekenen, en dit op 5 verschillende dagen, om hieruit de reproduceerbaarheid af te leiden.

Uit de resultaten van de verschillende metingen (n=50) kon de juistheid berekend worden.

De prestatiekenmerken voor de bepaling van ammonium in water (neutraal) zijn weergegeven in Tabel 2 en Figuur 4; deze voor de bepaling van ammonium in zuur milieu (0.1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in Tabel 3 en Figuur 5. De meetonzekerheid werd telkens bepaald op het concentratieniveau rond de normwaarde van 0.38 mg N/l (of 0.5 mg/l ammonium).

De bekomen prestatiekenmerken voor de bepaling van ammonium in neutraal medium en in zuur medium voldoen aan de vooropgestelde eis zoals beschreven in het drinkwaterbesluit.

Bij de validatie van ammonium in zuur milieu wordt wel vastgesteld dat de precisie van deze metingen in het lage meetniveau hoger ligt in vergelijking bij ammonium in neutral medium. Niettegenstaande is de herhaalbaarheid op 95% betrouwbaarheidsniveau ( $2 \times \% \text{CV}_R$ ) nog steeds lager dan 10% en voldoet aan de vooropgesteld eis.

Tabel 2 Prestatiekenmerken voor de parameter  $\text{NH}_4$  (neutraal medium) in drinkwater

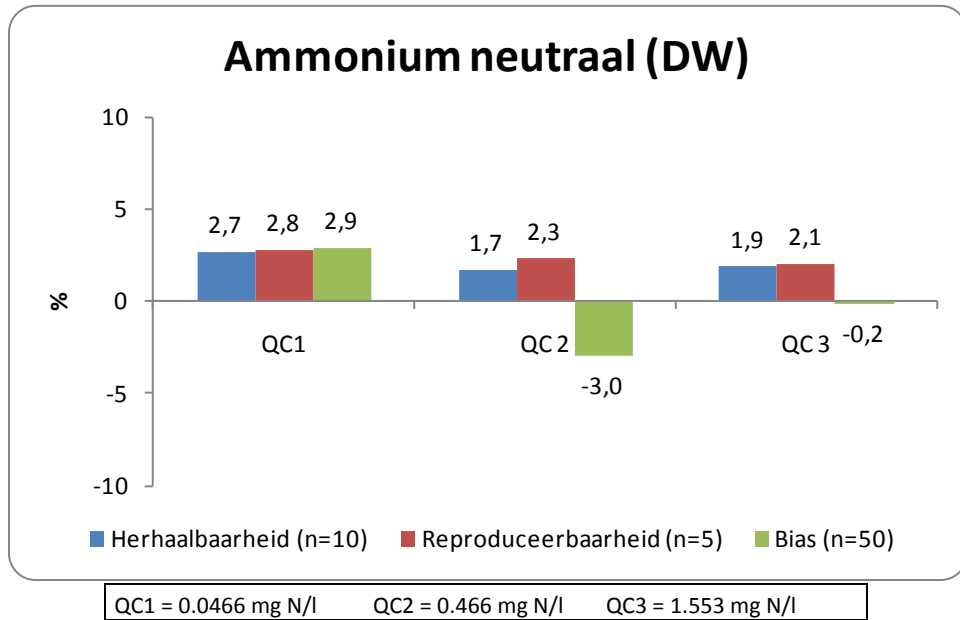
Parameter Matrix	$\text{NH}_4$ neutraal DW**		Eis	
Meetgebied	mg N/l	0.05 – 2.00		
Lineariteit		Lineair		
Aantoonbaarheidsgrens	mg N/l	0.006	0.038***	OK
Bepalingsgrens	mg N/l	0.013		
Herhaalbaarheid (QC2)	%	1.7	10%*	OK
Reproduceerbaarheid (QC2)	%	2.3		
Juistheid (bias) (QC2)	%	-3.0	10%	OK
Meetonzekerheid (QC2)	%	7.6		

\* Eis precisie = 2\* herhaalbaarheid

\*\* DW= drinkwater

\*\*\* overeenkomstig met 0.05 mg ammonium / l





Figuur 4 Prestatiekenmerken voor de parameter  $NH_4$  (neutraal medium) in drinkwater

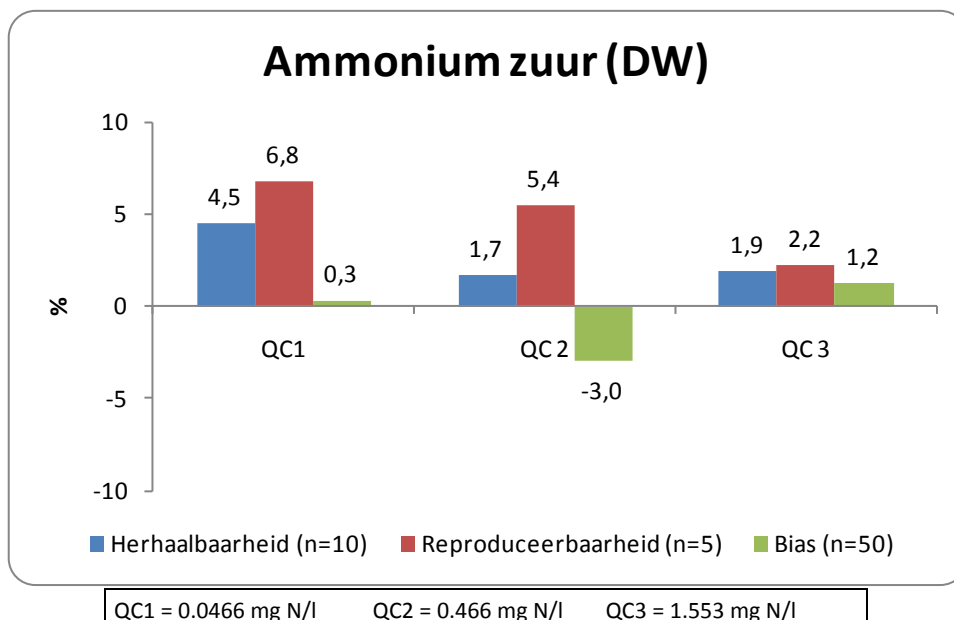
Tabel 3 Prestatiekenmerken voor de parameter  $NH_4$  (zuur medium) in drinkwater

Parameter Matrix	Ammonium zuur DW		Eis	
Meetgebied	mg N/l	0.05 – 2.0		
Lineariteit		Lineair		
Aantoonbaarheidsgrens	mg N/l	0.009	0.038	OK
Bepalingsgrens	mg N/l	0.017		
Herhaalbaarheid (QC2)	%	1.7	10%*	OK
Reproduceerbaarheid (QC2)	%	5.4		
Juistheid (bias) (QC2)	%	-3.0	10%	OK
Meetonzekerheid (QC2)	%	14		

\* Eis precisie = 2\* herhaalbaarheid

\*\* DW= drinkwater

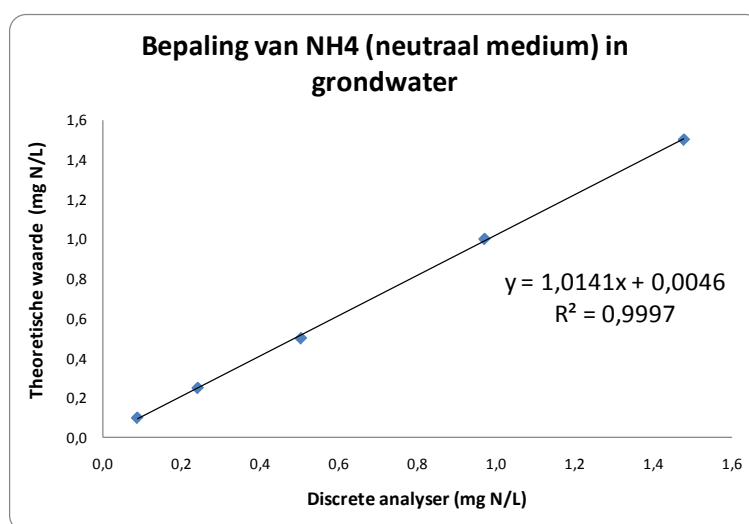
\*\*\* overeenkomstig met 0.05 mg ammonium /l



Figuur 5 Prestatiekenmerken voor de parameter  $NH_4$  in zuur medium in drinkwater

## 2.5. RESULTATEN AMMONIUM IN GRONDWATER

Voor de matrix grondwater werden duplo analyses uitgevoerd van gedopeerde grondwaters. Deze duplo metingen werden uitgevoerd op dezelfde dag met een verschillende ijklijn. De resultaten zijn terug te vinden in Figuur 6 en het rendement van de doping wordt weergegeven in Tabel 4.



Figuur 6 Bepaling van  $NH_4$  in neutraal medium in grondwater (n=5)

Tabel 4 Rendement van doping ammonium (neutraal medium) in grondwater.

Spike mg N/l	Resultaat mg N/l	% Rendement
0.10	0.09	88
0.25	0.24	97

Spike mg N/l	Resultaat mg N/l	% Rendement
0.50	0.52	104
1.00	0.97	97
1.50	1.48	99

Uit de duplo analyseresultaten (n=5) werd de procentuele variatiecoëfficiënt ( $CV_R$ ) berekend. Deze bedraagt voor de bepaling van ammonium in neutraal medium 7.8%. De terugvindingsgraad van ammonium in neutraal milieu in de matrix grondwater bedraagt 88% bij het laagste ijkpunt. Voor de andere concentratieniveaus wordt een terugvindingsgraad van  $100 \pm 4\%$  bekomen.

De ammonium kwaliteitsnorm voor grondwater bedraagt 0.5 mg ammonium/l of 0.38 mg N/l. Indien de rapporteergrens wordt gedefinieerd als 1/5 van de normwaarde (i.e. 0.076 mg N/l), voldoet een meetgebied vanaf 0.05 mg N/l aan deze eis.

Bij de met 0.1N  $H_2SO_4$  aangezuurde grondwaters is vóór dopering reeds een kleine hoeveelheid ammonium aanwezig. Bijgevolg werden deze grondwaters zowel vóór als na de dopering geanalyseerd. In Tabel 5 zijn de beide analyseresultaten weergegeven alsook de berekening van het rendement van de dopering.

*Tabel 5 Rendement van dopering ammonium (zuur medium) in grondwater*

Monster mg N/l	Spike mg N/l	Resultaat mg N/l	% Rendement
0,02	0,10	0,12	98
0,32	0,25	0,58	104
0,06	0,50	0,59	106
0,05	1,00	0,97	93
0,08	1,50	1,39	88

Het gedopeerd gehalte van ammonium in zuur medium in de matrix grondwater wordt voor ten minste 88% teruggevonden. Uit de duplo analyseresultaten (n=10) werd de procentuele variatiecoëfficiënt ( $CV_R$ ) berekend. Deze bedraagt voor ammonium in zuur medium 11%. Eliminatie van 1 duplo meting (meting 1: 0.13 mg/l en meting 2: 0.20 mg/l) resulteert in een daling van %  $CV_R$  naar 4.2%.

De ammonium kwaliteitsnorm voor grondwater bedraagt 0.5 mg ammonium/l of 0.38 mg N/l. Indien de rapporteergrens wordt gedefinieerd als 1/5 van de normwaarde (i.e. 0.076 mg N/l), voldoet een meetgebied vanaf 0.05 mg N/l aan deze eis.

## 2.6. RESULTATEN AMMONIUM IN AFVALWATER

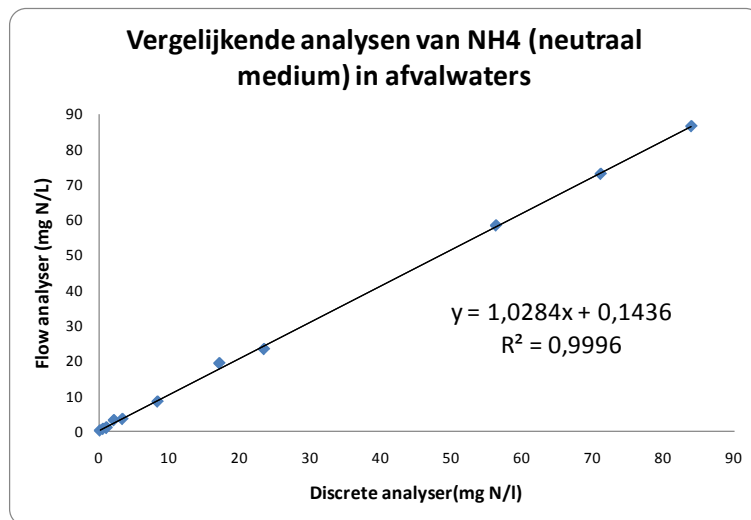
De validatie van ammonium in afvalwaters werd uitgevoerd op basis van duplo analyses van reële afvalwaters. De afvalwaters die hiervoor werden gebruikt zijn afkomstig van verschillende sectoren (voeding, wasserij, verpakking, textiel, chemie, metaalbewerking, horeca, groenteverwerking, afvalverwerking).

Omwillen van de beperkte houdbaarheid van ammonium in niet aangezuurde afvalwaters, werden de duplo metingen uitgevoerd op dezelfde dag, maar wel met 2 verschillende ijklijnen. De duplo

analysen van de deelmonsters geconserveerd met 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden wel op 2 verschillende dagen uitgevoerd.

De resultaten bekomen met de discrete analyser werden vergeleken met de resultaten bekomen met de doorstroomanalysemethode conform WAC/III/E/021.<sup>6</sup>

De vergelijkende analyseresultaten voor de parameter ammonium in neutraal medium in afvalwaters wordt weergegeven in Figuur 7.



Figuur 7 Vergelijkende analyses (n=12) van NH<sub>4</sub> in neutraal medium in afvalwater

De resultaten tussen de 2 verschillende technieken zijn goed in overeenstemming. Uit de duplo analyseresultaten (n=15) werd de procentuele variatiecoëfficiënt (CV<sub>R</sub>) berekend. Deze bedraagt voor ammonium in neutraal medium 2.4% en voldoet aan de maximale prestatie-eis voor precisie (2\*CV<sub>R</sub>) van 20% zoals beschreven in bijlage 4.2.5.2 van Vlare II.

#### *Invloed van de matrix – effect van verdunnen*

Bij de analyse van deze afvalwaters, sommige sterk gekleurd, werd vastgesteld dat het belangrijk is om de invloed van de matrix maximaal mogelijk weg te werken. Door het uitvoeren van de noodzakelijke verdunning kunnen deze effecten gereduceerd worden. De invloed van de matrix en het effect van verdunnen werd gecontroleerd door na (manuele) verdunning het monster te doperen. In Tabel 6 zijn de resultaten weergegeven van deze doperingen.

Bij het monster 20111561 werd vastgesteld dat indien het monster onverdund wordt geanalyseerd, de matrix een invloed heeft en resulteert in een onderschatting van de doperingswaarde. Een verdunning van 10x resulteert in een terugvindingsrendement van 97%.

Bij het monster 20111574 is de invloed van de matrix nog signifikanter. Bij analyse van het onverdunde monster werd geen ammonium gedetecteerd in het monster. Verdere verdunning van het monster toont aan dat er een hoog gehalte aan ammonium aanwezig is. De gedopeerde waarde wordt maximaal teruggevonden vanaf een 500x verdunning.

Analyse van het onverdunde monster 20111574 met de flow analyser resulteerde ook in een onderschatting van de ammonium concentratie (± 20 mg N/l), maar er werd wel een overflow vastgesteld (i.e. de gemeten absorptie lag veel hoger dan de absorptie van de hoogste standaard). Een 100x verdunning resulteerde in een meetwaarde van ± 670 mg N/l met overflow. Bij een verdunning van 2000x werd een meetwaarde van 747 mg N/l bekomen zonder overflow.

Deze resultaten tonen aan dat bij de analyse van afvalwaters het inzetten van minimaal 2 verdunningen noodzakelijk is. Dopering van het monster geeft de mogelijkheid om de invloed van de matrix op het uiteindelijke analyseresultaat te bepalen.

Tabel 6 Resultaten doperingen voor de parameter ammonium (neutraal)

	Monster mg N/l	Monster + spike mg N/l	Verdunning	Spike mg N/l	Rendement %
20111560	< 0,05	0,52	1	0,5	100
20111561	1,45	1,86	1	0,5	83
	1,62	6,46	10	0,5	97
20111562	44,6	100	100	0,5	111
	39,3	141	200	0,5	101
20111563	0,82	1,35	1	0,5	108
20111564	0,05	0,54	1	0,5	99
20111565	0,09	0,53	1	0,5	89
	< 0,05	0,93	2	0,5	92
20111566	0,05	0,53	1	0,5	97
20111567	4,92	9,86	10	0,5	99
20111568	1,35	1,85	1	0,5	99
20111569	52,1	60,6	20	0,5	85
	53,5	78,9	50	0,5	102
	57,1	108,4	100	0,5	103
	54,6	154,2	200	0,5	100
20111570	17,0	41,8	50	0,5	99
20111571	2,57	50,04	100	0,5	95
20111572	3,40	6,09	5	0,5	108
20111573	20,1	45,2	50	0,5	100
20111574	< 0,05	< 0,05	1	0,5	0
	104	103	20	0,5	-12
	556	574	100	0,5	35
	768	1016	500	0,5	99
	776	1800	2000	0,5	102

#### *Invloed van de matrix – effect van kleurcorrectie*

Om de invloed van de kleur te reduceren kan bij de discrete analyser een correctie doorgevoerd worden. Correctie van kleur kan uitgevoerd worden door 'Sample-blanking'. 'Sample-blanking' is alleen mogelijk indien gebruik gemaakt wordt van reactiecellen die tevens als cuvet dienen. De blankometing wordt uitgevoerd na het dispensereren van het monster en eventueel één of meer reagentia die voor een kleurverandering in het monster zouden kunnen zorgen, maar niet het kleurvormende reagens. Deze blankowaarde wordt, met in achtname van de verhouding van de volumes van de meetoplossingen, van de uiteindelijke absorptie van de meetoplossing afgetrokken. De standaarden worden ook op deze wijze gemeten.

Bij de AQ2+ wordt gebruik gemaakt van een compenserende oplossing voor correctie van eigen kleur. Bij het gebruik van een compenserende oplossing wordt een tweede meetoplossing gemaakt die bestaat uit dezelfde volumes monster en reagentia, maar waarbij de verbinding die verantwoordelijk is voor de kleurvorming wordt weggelaten. Dit kan worden gedaan door in plaats van het kleurvormende reagens een gelijke hoeveelheid water toe te voegen of door een apart reagens aan te maken waaruit de kleurvormende verbinding wordt weggelaten. De absorptie van de compenserende oplossing wordt van de absorptie van de monsteroplossing afgetrokken.

Op een aantal monsters werd deze kleurcorrectie (compenserende oplossing) geëvalueerd en de resultaten zijn beschreven in Tabel 7. De eerste kolommen geven de resultaten van de flow analyser en de discrete analyser zonder kleurcorrectie waarbij de monsters manueel werden verdund voorafgaandelijk aan het plaatsen in de carroussel

De monsters werden vervolgens gemeten met kleurcorrectie na manuele verdunning. Een lagere verdunning werd ingezet om te bekijken of de kleurcorrectie in staat was om de aanwezige interferentie te ondervangen. De bekomen resultaten tonen aan dat voor de meeste monsters een onderschatting van de werkelijke waarde wordt bekomen. Deze resultaten tonen aan dat een kleurcorrectie toepassen onvoldoende is. De invloed van de matrix is significanter dan de invloed van de kleur.

Tabel 7 Evaluatie kleurcorrectie bij discrete analyser

	Verdunning (manueel)	Werkelijke	waarde	Verdunning (manueel)	DA met kleurcorrectie mg N/l
		Flow analyser mg N/l	Discrete analyser mg N/l		
<b>20111561</b>	FA:20/DA:10	3.16	2.21	2	2.94
<b>20111562</b>	200	72.9	71.0	50	26.7
<b>20111565</b>	1	0.25	0.24	1	< 0.05
<b>20111566</b>	2	0.70	0.67	1	< 0.05
<b>20111567</b>	20	8.43	8.38	10	3.47
<b>20111574</b>	2000	747	776	500	489

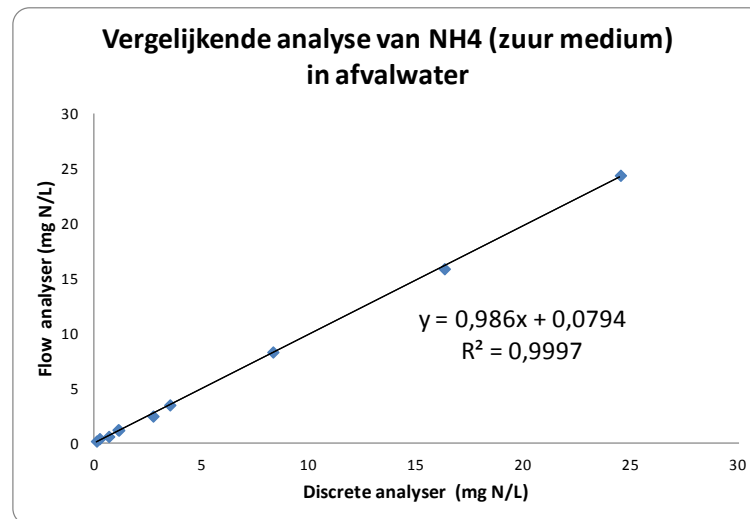
Ter controle werden aan deze laatste reeks monsters een doping toegevoegd. De bekomen rendementen, beschreven in Tabel 8, tonen aan dat de matrix een significante invloed heeft op het uiteindelijke analyseresultaat en dat voor deze monsters de kleurcompensatie geen oplossing biedt. Om een correct resultaat te bekomen is het noodzakelijk om de monsters verder te verdunnen. Het toevoegen van doping is noodzakelijk om te verifiëren of de matrixeffecten voldoende onderdrukt zijn.

Tabel 8 Rendementen doping van ammonium met discrete analyser met kleurcorrectie

Monstercode	Monster mg N/l	Monster+spike mg N/l	Verdunning	Spike* mg N/l	Rendement %
<b>20111561</b>	2.94	3.56	2	0.2	154
<b>20111562</b>	26.7	31.2	50	0.2	45
<b>20111565</b>	0	0.08	1	0.2	39
<b>20111566</b>	0	0.17	1	0.2	83
<b>20111567</b>	3.47	5.05	10	0.2	79
<b>20111574</b>	489	513	500	0.2	24

\*Spike werd toegevoegd na verdunning van het monster

De vergelijkende analyseresultaten voor de parameter ammonium in zuur medium in afvalwater in Figuur 8.



Figuur 8 Vergelijkende analyses (n=10) van  $\text{NH}_4$  in zuur medium in afvalwater

Uit de duplo analyseresultaten (n=10) werd de procentuele variatiecoëfficiënt ( $\text{CV}_R$ ) berekend. Deze bedraagt voor ammonium in zuur medium 3.5% en voldoet aan de maximale prestatie-eis voor precisie ( $2 \cdot \text{CV}_R$ ) van 20% zoals beschreven in Vlarem II bijlage 4.2.5.2.

## 2.7. BESLUIT

Bij het op punt stellen van de methode voor de bepaling van ammonium mbv de discreet analyser in de diverse media zijn geen significante problemen vastgesteld. Initieel diende de methode geoptimaliseerd te worden wat betreft de hoeveelheid monster, hoeveelheid reagentia, incubatietijd,... Bij de bepaling van deze parameter in de diverse matrices werd er een grote mate van overeenkomst bekomen met de resultaten bekomen met de referentiemethode.

Bij het uitvoeren van deze analyses dienen wel volgende items mee in rekening gebracht te worden:

- Bij bepaling van ammonium in zuur medium dient er op gelet te worden dat alle standaarden (incl. blanco) en verdunningen worden aangemaakt in 0.1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- De houdbaarheid van de reagentia speelt een belangrijke rol in de juistheid van de analyseresultaten. De validatietesten toonden aan dat de reagentia voor deze parameter maximum 2 dagen mogen gebruikt worden. Wanneer er langer gewerkt wordt met de reagentia daalt de gevoeligheid van de methode significant.
- Bij bepaling van ammonium is de blanco controle zeer belangrijk. De methode is zeer gevoelig aan contaminatie van ammonium in oa. de reagentiatjes.

Voor de bepaling van ammonium (neutraal en zuur medium) in **drinkwater** en **grondwater** worden geen specifieke problemen vastgesteld. De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan de vereisten.

Voor de bepaling van ammonium (neutraal en zuur medium) in **afvalwater** wordt vastgesteld dat de matrix/kleur een significante invloed kan hebben op het analyseresultaat. Bij de discrete analyser worden bij monsters met een hoog ammonium concentraties significante onderschattingen van het ammoniumgehalte bekomen indien deze monsters onvoldoende worden verdund. Analyse van onverdunde monsters met een hoog ammonium gehalte kunnen zelfs een resultaat < rapporteergrens geven. In tegenstelling met de flow analyser waarbij kan vastgesteld worden dat deze monsters in overflow zijn, is dit niet waarneembaar bij de discrete analyser. Correctie voor kleur is niet altijd voldoende om deze effecten te ondervangen. Het uitvoeren van de nodige verdunningen en controle m.b.v. doperingen zijn noodzakelijk om een goed resultaat te bekomen.



---

## HOOFDSTUK 3. BEPALING VAN NITRIET

---

De bepaling van de parameter nitriet werd uitgevoerd volgens de methode beschreven in NEN 6604.

### 3.1. PRINCIPE

Nitriet reageert in zuur milieu met sulfanilamide en naphtylethyleendiamine (NED) tot een roodgekleurde diazoverbinding. De extinctie bij 540 nm is een maat voor het nitrietgehalte.

### 3.2. INTERFERENTIE

Bij analysemonsters met een hoge pH-waarde kan interferentie optreden. Deze interferentie kan worden voorkomen door de monsters vooraf met fosforzuur te neutraliseren. Verder kunnen storingen optreden door amines, chlooramines, thiosulfaat, polyfosfaat, ijzer (III) en oxiderende bestanddelen.

### 3.3. REAGENTIA

Kleurreagens (reagens NO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub>)

Voeg in een maatkolf van 1000 mL voorzichtig 50 mL fosforzuur toe aan 500 mL water. Voeg 5.0 g sulfanilamide (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) toe, los op en voeg dan 0.25 g N-naphtylethyleenammoniumchloride (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) toe. Vul aan tot de maatstreep met water.

### 3.4. RESULTATEN NITRIET IN DRINKWATER

De validatie van nitriet in drinkwater werd uitgevoerd op standaardoplossingen. Voor de validatie van de procedure werden steeds 3 onafhankelijke controlestandaarden gebruikt. De eerste standaard ligt op het laagste punt (=QC 1), de tweede op ¼ (= QC 2) en de derde op ¾ (=QC 3) van het ijkgebied.

Deze drie standaarden werden 10 keer per dag gemeten om hieruit de herhaalbaarheid te berekenen, en dit op 5 verschillende dagen gemeten, om hieruit de reproduceerbaarheid af te leiden. Uit de resultaten van de verschillende metingen (n=50) kan de juistheid berekend worden.

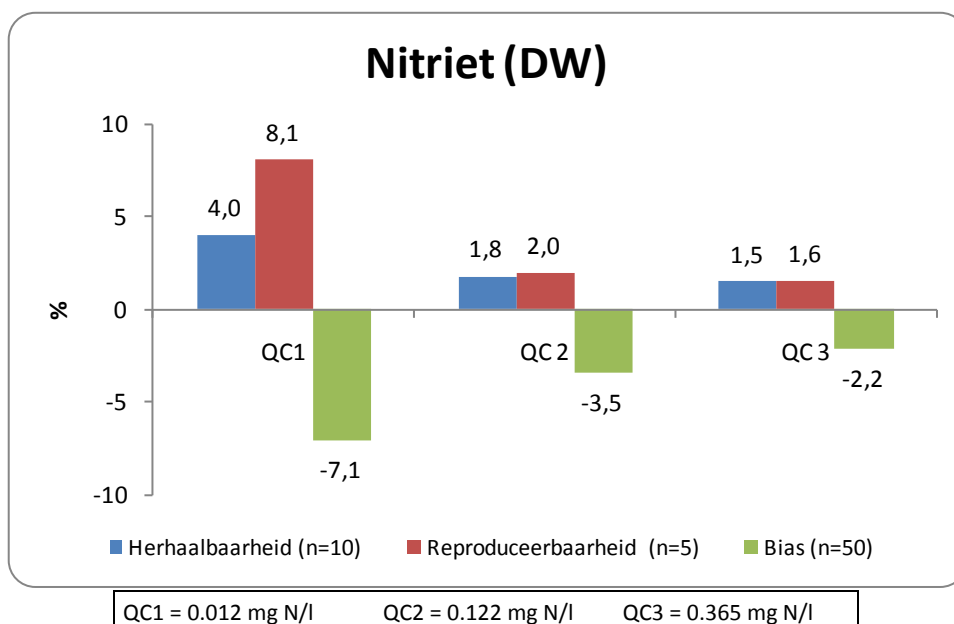
In Tabel 9 vindt u de prestatiekenmerken voor de parameter nitriet in drinkwater. De meetonzekerheid werd bepaald op het concentratieniveau rond de normwaarde. Figuur 9 geeft grafisch de prestatiekenmerken van nitriet in drinkwater weer.

De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan de vooropgestelde eis zoals beschreven in het drinkwaterbesluit.

Tabel 9 Prestatiekenmerken voor de parameter NO<sub>2</sub> in drinkwater

Parameter Matrix	Nitriet DW**		Eis	
Meetgebied	mg N/l	0.01 – 0.5		
Lineariteit		Lineair		
Aantoonbaarheidsgrens	mg N/l	0.001	0.003***	OK
Bepalingsgrens	mg N/l	0.002		
Herhaalbaarheid (QC2)	%	1.8	10%*	OK
Reproduceerbaarheid (QC2)	%	2.0		
Juistheid (bias) (QC2)	%	-3.5	10%	OK
Meetonzekerheid (QC2)	%	7.4		

\* Eis precisie = 2\* herhaalbaarheid  
 \*\* DW= drinkwater  
 \*\*\* overeenkomstig met 0.01 mg nitriet/l



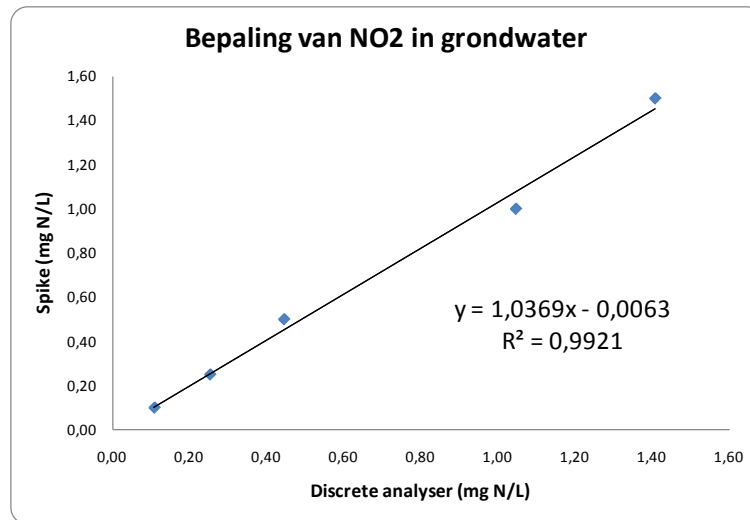
Figuur 9 Prestatiekenmerken voor de parameter NO<sub>2</sub> in drinkwater

### 3.5. RESULTATEN NITRIET IN GRONDWATER

De validatie van de parameter nitriet in grondwater werd uitgevoerd op gedopeerde grondwatermonsters. De grondwatermonsters werden voorzien van verschillende concentraties aan nitriet. Er werden 3 concentraties gekozen verdeeld over de ijklijn, alsook 2 concentraties boven het meetgebied. Dit werd gedaan om te verifiëren of de automatische verdunning correct verloopt. De bekomen resultaten zijn grafisch weergegeven in Figuur 10. In Tabel 10 zijn de bekomen rendementen getoond.

Tabel 10 Rendement van de doping

Spike mg N/l	Resultaat mg N/l	Rendement %
0.10	0.11	108
0.25	0.25	101
0.50	0.44	89
1.00	1.05	105
1.50	1.41	94

Figuur 10 Bepaling van NO<sub>2</sub> in grondwater (n=5)

Uit de duplo analyseresultaten (n=5) werd de procentuele variactiecoëfficiënt ( $CV_R$ ) berekend. Deze bedraagt 1.0%. De juistheid van de methode werd afgeleid uit de verschillende dopingingen met een rendement tussen 89% en 108%.

De nitriet kwaliteitsnorm voor grondwater bedraagt 0.1 mg nitriet/l of 0.03 mg N/l. Indien de bepalingsgrens wordt gedefinieerd als 1/5 van de normwaarde (i.e. 0.006 mg N/l), voldoet de bekomen bepalingsgrens van 0.002 mg N/l aan de eis.

### 3.6. RESULTATEN NITRIET IN AFVALWATER

De validatie van nitriet in afvalwaters werd uitgevoerd op basis van duplo analyses van reële afvalwaters. De afvalwaters die hiervoor werden gebruikt zijn afkomstig van verschillende sectoren (voeding, wasserij, verpakking, textiel, chemie, metaalbewerking, horeca, groenteverwerking, afvalverwerking). Omwille van de beperkte houdbaarheid van nitriet in afvalwaters, werden de duplo metingen uitgevoerd op dezelfde dag, maar wel met 2 verschillende ijklijnen.

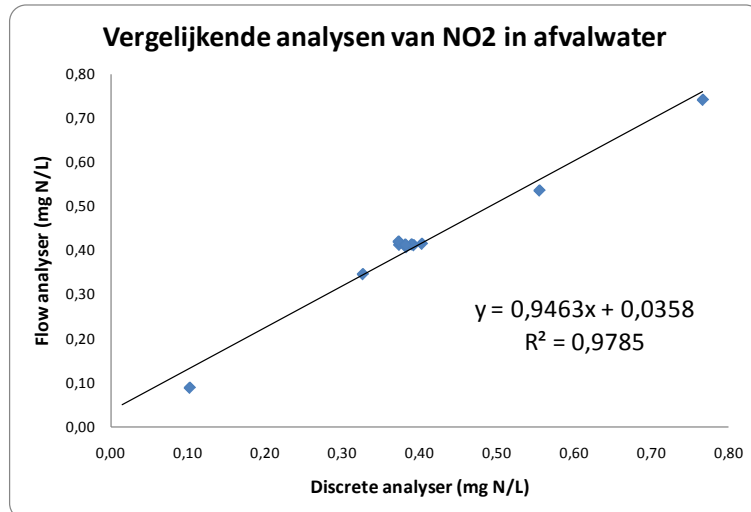
Omwille van het beperkte gehalte van nitriet in een aantal afvalwaters werden deze gedopeerd met 0.4 mg N/l. De resultaten van de gedopeerde monsters zijn weergegeven in Tabel 11.

De resultaten bekomen met de discrete analyser werden vergeleken met de resultaten bekomen met de doorstroomanalysemethode conform WAC/III/D/031<sup>7</sup> en zijn terug te vinden in Figuur 11. De resultaten van nitriet in afvalwater, al dan niet gedopeerd, zijn goed in overeenstemming.

Uit de duplo analyseresultaten (n=17) werd de procentuele variatiecoëfficiënt (CV<sub>R</sub>) berekend. Deze bedraagt voor de bepaling van nitriet in afvalwater, al dan niet gedopeerd, 6.3% en voldoet bijgevolg aan de maximale prestatie-eis voor precisie (=2 x CV<sub>R</sub>) van 20% zoals beschreven in bijlage 4.2.5.2 van Vlare II.

Tabel 11 Rendement van dopering nitriet in de matrix afvalwater

Monster	Spike	Resultaat	% Rendement
0,012	0,40	0,373	90
<0,01	0,40	0,386	96
0,019	0,40	0,372	88
0,019	0,40	0,370	88
0,015	0,40	0,402	97
0,014	0,40	0,436	106
< 0,01	0,40	0,382	94
< 0,01	0,40	0,374	93
0,011	0,40	0,392	95
< 0,01	0,40	0,381	94
0,013	0,40	0,389	94
< 0,01	0,40	0,390	95
0,012	0,40	0,381	92
< 0,01	0,40	0,412	101



Figuur 11 Vergelijkende analyses (n=11) van NO<sub>2</sub> in (gedopeerd) afvalwater

### 3.7. BESLUIT

Bij het op punt stellen van de methode voor de bepaling van nitriet mbv de discrete analyser werden geen significante problemen vastgesteld.

Voor de bepaling van nitriet in **drinkwater** en **grondwater** worden geen specifieke problemen vastgesteld. De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan de vereisten.

Voor de bepaling van nitriet in **afvalwater** wordt vastgesteld dat de matrix/kleur een invloed kan hebben op het analyseresultaat. Indien het monster kan verdund worden, is het mogelijk om deze matrixeffecten te reduceren. Echter het gehalte aan nitriet is regelmatig laag waardoor het monster bij verdunnen niet meer voldoet aan de vereiste rapporteergrenzen.

De interferenties van de matrix/kleur kunnen deels worden ondervangen door een correctie voor kleur toe te passen.

## HOOFDSTUK 4. BEPALING VAN NITRAAT EN NITRIET MET DE HYDRAZINE METHODE

---

De bepaling van de parameter nitraat en nitriet (TON, totaal geoxideerd stikstof) werd uitgevoerd volgens de methode beschreven in NEN 6604.

### 4.1. PRINCIPE

Nitraat wordt met hydrazinesulfaat gereduceerd tot nitriet. Zowel het hierdoor ontstane nitriet als het in het monster aanwezige nitriet reageert vervolgens met sulfanilamide en naphthyleendiamine (NED) tot een rood gekleurde diazoverbinding. De extinctie gemeten bij 520 nm<sup>i</sup> is een maat voor de aanwezige hoeveelheid nitraat.

Opmerking 1: Met deze methode wordt het gehalte aan TON bepaald. Voor het feitelijke nitraatgehalte behoort voor het nitrietgehalte te worden gecorrigeerd.

Opmerking 2: Nitraat kan ook worden bepaald door het aanwezige nitraat tot nitriet te reduceren met een cadmiumkolom. Deze methode is gevalideerd in HOOFDSTUK 5.

### 4.2. INTERFERENTIE

Nitriet interfereert bij de bepaling en wordt als nitraat meebepaald. Als het nitrietgehalte bekend is, kan hiervoor worden gecorrigeerd. Ook is het mogelijk nitriet te maskeren met amidozwavelzuur. Sulfide concentraties van 10 mg/l kunnen een afwijking in het gehalte van 10% veroorzaken. Verder zijn er geen interfererende componenten bekend die normaal in watermonsters voorkomen.

### 4.3. REAGENTIA

Kopersulfaatoplossing

Los in een maatkolf van 100 mL 0.39 g kopersulfaat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) op in 100 mL water.

Zinksulfaatoplossing

Los in een maatkolf van 100 ml 4.5 g zinksulfaat ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) op in 100 mL water.

Natriumhydroxide-oplossing (reagens TON-1)

Los in een maatkolf van 100 mL 0.8 g natriumhydroxide (NaOH) op in 100 mL water.

Reductie-oplossing (reagens TON-2)

---

<sup>i</sup> NEN norm: 540 nm – EPA norm: 520 nm – Discrete analyser VITO: 520 nm

Los in een maatkolf van 250 mL 0.1625 g hydrazinesulfaat ( $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ ) op in ca. 200 ml water. Voeg 0.375 ml kopersulfaatoplossing en 2.5 ml zinksulfaatoplossing toe en vul aan tot de maatstreep met water.

De optimale hydrazineconcentratie van de reductie-oplossing kan per partij verschillen en moet worden bepaald bij het in gebruik nemen van een nieuwe partij.

Bepaal het reductierendement door het analyseren van een nitraat- en een nitrietoplossing met een gelijke concentratie N, die ligt op ca. 50% van het  $NO_3$ -N-meetbereik. Deze oplossingen zouden dezelfde absorptie moeten geven. Als de absorptie van de nitraatoplossing lager is dan die van de nitrietoplossing, dan is de omzetting van nitraat niet volledig. Het hydrazinegehalte moet worden verhoogd tot een gelijke absorptie wordt verkregen.

Als de absorptie van de nitraatoplossing hoger is dan de nitrietoplossing, moet het hydrazinegehalte worden verlaagd tot een gelijke absorptie wordt verkregen.

#### Kleurreagens (reagens $NO_2/NO_3$ )

Voeg in een maatkolf van 1 L voorzichtig 50 ml fosforzuur toe aan 500 mL water. Voeg 5.0 g sulfanilamide ( $C_6H_8N_2O_2S$ ) toe, los op en voeg dan 0.25 g N-naphthylethyleenammoniumchloride ( $C_{12}H_{16}Cl_2N_2$ ) toe. Vul aan tot de maatstreep met water.

#### 4.4. RESULTATEN TON MET HYRAZINE IN DRINKWATER

De validatie van TON in water werd uitgevoerd met standaardoplossingen. Voor de validatie van de procedure werden steeds 3 onafhankelijke controlestandaarden gebruikt. De eerste standaard ligt op het laagste punt (=QC 1), de tweede op  $\frac{1}{4}$  (= QC 2) en de derde op  $\frac{3}{4}$  (=QC 3) van het ijkgebied. Deze drie standaarden werden 10 keer per dag gemeten om hieruit de herhaalbaarheid te berekenen, en dit op 5 verschillende dagen gemeten, om hieruit de reproduceerbaarheid af te leiden. Uit de resultaten van de verschillende metingen (n=50) kan de juistheid berekend worden.

Bij de controle van de ijklijn dient ook steeds het reductierendement van de reductie-oplossing geverifieerd te worden. In deze studie werd een controle oplossing van 0.625 mg N/l nitraat en een controle oplossing van 0.625 mg N/l nitriet gebruikt. De % omzetting van nitraat tot nitriet dient steeds hoger te zijn dan 90%.

In Tabel 12 vindt u de prestatiekenmerken voor de parameter TON met de hydrazinemethode in ultra puur water. Figuur 12 geeft grafisch de prestatiekenmerken van TON met de hydrazinemethode weer.

De waarde van de parameter nitraat en nitriet in drinkwater bedraagt 50 mg/l nitraat en 0.1 mg/l nitriet, respectievelijk, met de volgende opmerking: *“De waterleverancier zorgt ervoor dat de voorwaarde dat  $[nitraat]/50 + [nitriet]/0,5 \leq 1$ , waarbij de rechte haken de concentratie in mg/l uitdrukken, voor nitraat in  $NO_3$  en voor nitriet in  $NO_2$ , 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.”*

De parameter TON zal hier worden getoetst aan de prestatie-eis voor nitraat. De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan de vooropgestelde eis voor nitraat zoals beschreven in het drinkwaterbesluit.

Tabel 12 Prestatiekenmerken voor de parameter TON met hydrazine in water

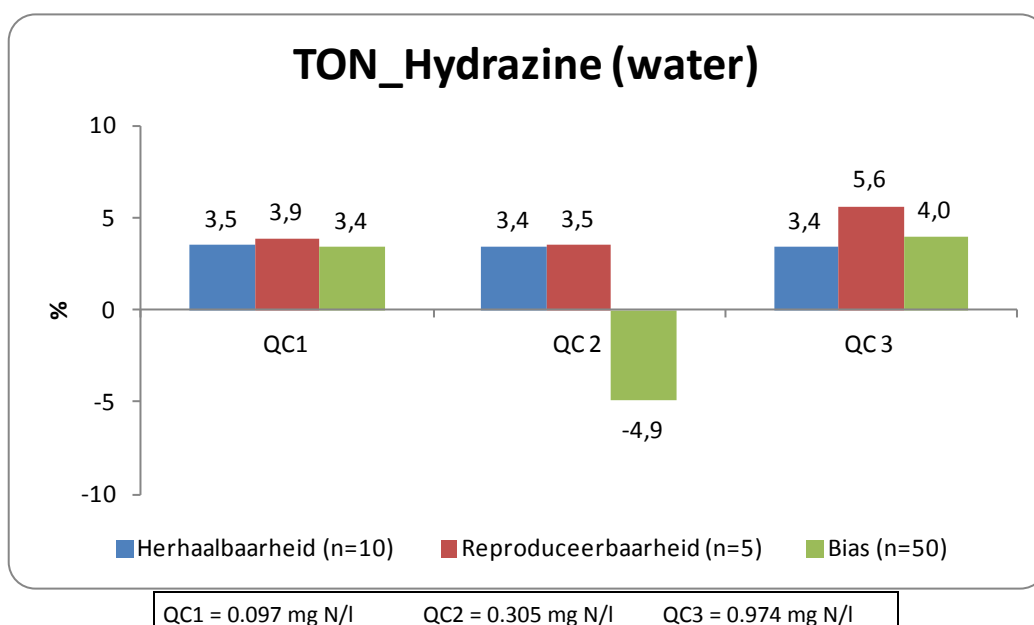
Parameter Matrix	TON hydrazinemethode		Eis voor nitraat	
	DW**			
Meetgebied	mg N/l	0.1 – 1.25		
Lineariteit		Lineair		
Aantoonbaarheidsgrens	mg N/l	0.013	0.6***	OK
Bepalingsgrens	mg N/l	0.026		
Herhaalbaarheid (QC2)	%	3.4	10%*	OK
Reproduceerbaarheid (QC2)	%	3.5		
Juistheid (bias) (QC2)	%	-4.9	10%	OK
Meetonzekerheid (QC2)	%	12		

\* Eis precisie = 2\* herhaalbaarheid

\*\* DW= drinkwater

\*\*\* overeenkomstig met 2.5 mg nitraat/l

Opmerking: In vergelijking met de TON methode met de Cd kolom is de validatie van de hydrazine methode uitgevoerd in een beperkter meetgebied. Aangenomen kan worden dat voor beide methoden hetzelfde meetgebied kan toegepast worden.

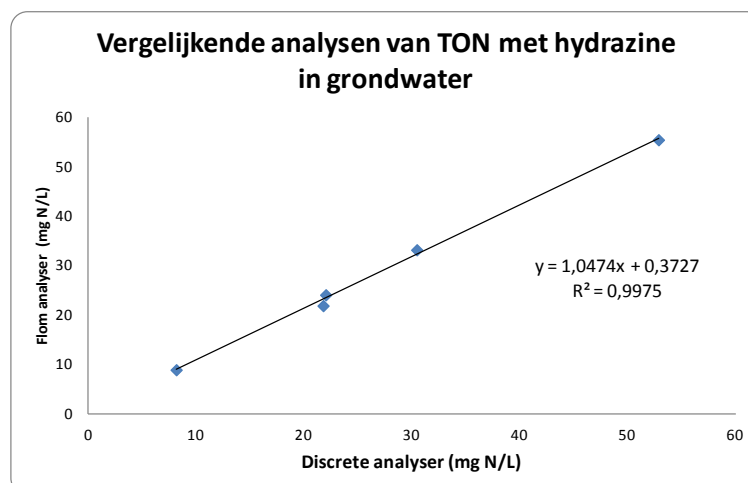


Figuur 12 Prestatiekenmerken voor de parameter TON - hydrazinemethode in water

#### 4.5. RESULTATEN TON MET HYDRAZINE IN GRONDWATER

Voor de matrix grondwater werden duplo analyses uitgevoerd van reële grondwaters. Deze duplo metingen werden uitgevoerd op dezelfde dag met een verschillende ijklijn. De resultaten zijn terug te vinden in Figuur 13. De bekomen resultaten zijn goed in overeenstemming.





Figuur 13 Vergelijkende analyses ( $n=5$ ) van TON in grondwater

Uit de duplo analyseresultaten ( $n=5$ ) werd de procentuele variatiecoëfficiënt ( $CV_R$ ) berekend. Deze bedraagt voor de bepaling van TON in neutraal medium 8.8%.

De nitraat kwaliteitsnorm voor grondwater bedraagt 50 mg nitraat/l of 11 mg N/l. Indien de rapporteergrens wordt gedefinieerd als 1/5 van de normwaarde (i.e. 2.2 mg N/l), voldoet een meetgebied vanaf 0.1 mg N/l aan deze eis.

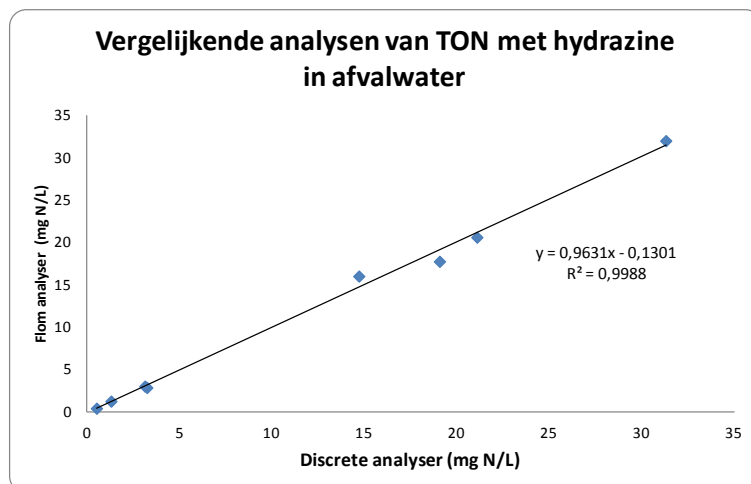
#### 4.6. RESULTATEN TON MET HYDRAZINE IN AFVALWATER

De validatie van TON in afvalwaters werd uitgevoerd op basis van duplo analyses van reële afvalwaters, al dan niet gedopeerd. De afvalwaters die hiervoor werden gebruikt zijn afkomstig van verschillende sectoren (voeding, wasserij, verpakking, textiel, chemie, metaalbewerking, horeca, groenteverwerking, afvalverwerking). Omwille van de beperkte houdbaarheid van TON in afvalwaters, werden de duplo metingen uitgevoerd op dezelfde dag, maar wel met 2 verschillende ijklijnen.

De resultaten van de gedopeerde monsters zijn weergegeven in Tabel 11.

De resultaten bekomen met de discrete analyser werden vergeleken met de resultaten bekomen met de doorstroomanalysemethode conform WAC/III/D/031<sup>8</sup> of met de gedopeerde waarde, en zijn terug te vinden in Figuur 11. De resultaten van TON in afvalwater, al dan niet gedopeerd, zijn goed in overeenstemming.

Uit de duplo analyseresultaten ( $n=8$ ) werd de procentuele variatiecoëfficiënt ( $CV_R$ ) berekend. Deze bedraagt voor de bepaling van nitriet in afvalwater, al dan niet gedopeerd, 3.2% en voldoet bijgevolg aan de maximale prestatie-eis voor precisie ( $=2 \times CV_R$ ) van 20% zoals beschreven in bijlage 4.2.5.2 van Vlarem II.



Figuur 14 Vergelijkende analyses ( $n=8$ ) van TON in afvalwater

Aan 3 verschillende types van afvalwater (deels gekleurd) werden doperingen toegevoegd enerzijds aan het onverdunde monster en anderzijds aan verschillende verdunningen ervan. De bekomen resultaten/rendementen zijn weergegeven in Tabel 13. Hieruit kan men afleiden dat het toevoegen van doperingen een duidelijk beeld geeft over de invloed van de matrix op het uiteindelijke analyseresultaat. Bij monsters 20111572 bv. werd vastgesteld dat vanaf een 40 x verdunning het rendement van de doping meer dan 90% bedraagt (cfr eis juistheid in bijlage 4.2.5.2 van Vlarem II). Analyses van meer geconcentreerde monsters (lagere verdunning) resulteerden in een onderschatting van de juiste waarde.

De bekomen resultaten tonen aan dat bij afvalwaters (met ongekende samenstelling) het aanbevolen is om gedopeerde monsters te analyseren. Deze methodiek kan er toe leiden dat de invloed van de matrix op het uiteindelijke analyseresultaat beperkt blijft.

Tabel 13 Resultaten en rendement van TON in afvalwater

Vitonr.	Monster mg N/l	Monster + spike mg N/l	spike mg N/l	verdunning	Rendement %
20111572	0,00	0,13	0,4	1	32
20111572	0,00	3,55	0,4	10	89
20111572	0,00	8,65	0,4	25	86
20111572	0,00	14,7	0,4	40	92
20111573	0,00	0,55	0,6	1	91
20111573	0,00	3,11	0,6	5	104
20111574	0,00	0,15	0,8	1	19
20111574	0,00	14,6	0,8	20	91
20111574	0,00	31,3	0,8	40	98

#### 4.7. BESLUIT

Bij het op punt stellen van de methode voor de bepaling van TON mbv de discreet analyser in water zijn er geen significante problemen vastgesteld. Initieel diende de methode wel geoptimaliseerd te worden wat betreft de hoeveelheid monster, hoeveelheid reagentia, incubatietijd,...

Bij het uitvoeren van deze analyses dienen wel volgende items mee in rekening gebracht te worden:

- De hydrazine oplossing dient minstens twee dagen voor gebruik te worden aangemaakt.
- De hydrazine oplossing dient op kamertemperatuur gebracht te worden voor gebruik.
- De houdbaarheid van de hydrazine oplossing is beperkt tot 1 week ipv 2 weken.

Voor de bepaling van TON in **drinkwater** en **grondwater** worden geen specifieke problemen vastgesteld. De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan de vereisten.

Voor de bepaling van TON in **afvalwater** wordt vastgesteld dat de matrix/kleur een invloed kan hebben op het analyseresultaat. Voor de analyse van afvalwaters en/of gekleurde monsters is het noodzakelijk om verschillende verdunningen van het monster te analyseren en doperingen aan het monster toe te voegen om de invloed van de matrix op het uiteindelijke analyseresultaat in te schatten. Duplo analyses kunnen de invloed van matrixinterferentie niet ondervangen, maar kunnen wel een beeld geven van de homogeniteit/heterogeniteit van het monster.

## HOOFDSTUK 5. BEPALING VAN NITRAAT EN NITRIET MET EEN CADMIUMKOLOM

---

De bepaling van nitraat en nitriet met een cadmiumkolom is niet beschreven in NEN 6604, wel is aangegeven dat deze methodiek eveneens mogelijk is. Deze methode is wel beschreven in EPA method EPA-127-A Rev. 5<sup>9</sup> en deze procedure werd toegepast voor de bepaling van nitraat en nitriet met een cadmiumkolom.

### 5.1. PRINCIPE

Nitraat wordt gereduceerd door een cadmium-koperreductor tot nitriet. Zowel het hierdoor ontstane nitriet als het in het monster aanwezige nitriet reageert vervolgens met sulfanilamide en naphthyleendiamine (NED) tot een rood gekleurde diazoverbinding. De extinctie gemeten bij 520 nm is een maat voor de aanwezige hoeveelheid nitraat.

Opmerking 1: Met deze methode wordt het gehalte aan TON bepaald. Voor het feitelijke nitraatgehalte behoort voor het nitrietgehalte te worden gecorrigeerd.

Opmerking 2: Nitraat kan ook worden bepaald door het aanwezige nitraat tot nitriet te reduceren met hydrazinesulfaat. Deze methode is gevalideerd in HOOFDSTUK 4.

### 5.2. INTERFERENTIE

Hoge concentraties aan ijzer, koper en andere metalen kunnen leiden tot onderschatting van het nitraat en nitriet gehalte. EDTA wordt toegevoegd aan de reagentia om deze interferentie te elimineren.

Monsters die olie en vet bevatten, kunnen de cadmiumkolom beschadigen. Pré-extractie met een organisch solvent kan deze interferentie elimineren.

Residuele chloor kan leiden tot een negatieve interferentie door een daling van de reductie efficiëntie. Indien nodig, natriumthiosulfaat toevoegen voor dechlorinatie.

### 5.3. REAGENTIA

#### Kopersulfaat, 2%

Los 20 g kopersulfaat, vochtvrij ( $\text{CuSO}_4$ ) of 31.3 g kopersulfaat, pentahydraat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) op in 1000 mL water.

#### Ammoniumchloridebuffer

Los 240 g ammoniumchloride ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) en 2.5 g  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  op in 800 ml water. pH aanpassen tot pH 8.5 met geconcentreerd ammoniumhydroxide en aanlengen met water tot 1000 ml.

#### Werkbuffer met 0.04% detergent

Voeg 0.4 ml 10% (w/v) Triton® X-100 oplossing toe aan 100 ml ammoniumchloridebuffer.

Kleurreagens (reagens NO<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub>)<sup>ii</sup>

Voeg in een maatkolf van 1 L voorzichtig 50 ml fosforzuur toe aan 500 mL water. Voeg 5.0 g sulfanilamide (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) toe, los op en voeg dan 0.25 g N-naphthylethyleenammoniumchloride (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) toe. Vul aan tot de maatstreep met water.

## Cadmium reductiekolom

De reductie efficiëntie van de cadmium reductiekolom dient dagelijks gecontroleerd te worden. Indien de gemeten waarde voor nitraat-N kleiner is dan 90% van de gemeten nitriet-N-waarde moeten de cadmium kolom geregenereerd worden.

De regeneratie van de cadmium kolom kan automatisch door het meetsysteem worden uitgevoerd en bestaat uit 2 behandelingen met 2% CuSO<sub>4</sub>, 5 behandelingen met een hoge nitraatstandaard gemengd met pH 8.5 werkbuffer. Deze cyclus herhalen tot een reductie efficiëntie van nitraat wordt bekomen van minimaal 90%.

## 5.4. RESULTATEN TON MET CADMIUM KOLOM IN DRINKWATER

De validatie van TON (nitraat + nitriet) in drinkwater werd uitgevoerd op synthetische monsters. Voor de validatie van de procedure werden steeds 3 onafhankelijke controlestandaarden gebruikt. De eerste standaard ligt op het laagste punt (=QC 1), de tweede op ¼ (= QC 2) en de derde op ¾ (=QC 3) van het ijkgebied.

Deze drie standaarden werden 10 keer per dag gemeten om hieruit de herhaalbaarheid te berekenen, en dit op 5 verschillende dagen gemeten, om hieruit de reproduceerbaarheid af te leiden. Uit de resultaten van de verschillende metingen (n=50) kon de juistheid berekend worden.

De waarde van de parameter nitraat en nitriet in drinkwater bedraagt 50 mg/l nitraat en 0.1 mg/l nitriet, respectievelijk, met de volgende opmerking: *“De waterleverancier zorgt ervoor dat de voorwaarde dat  $[nitraat]/50 + [nitriet]/0,5 \leq 1$ , 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.”*

Tabel 14 en Figuur 15 geven de prestatiekenmerken voor de parameter TON in drinkwater weer. De parameter TON zal hier worden getoetst aan de prestatie-eis voor nitraat. De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan de vooropgestelde eis voor nitraat zoals beschreven in het drinkwaterbesluit.

Tabel 14 Prestatiekenmerken voor de parameter TON in drinkwater

Parameter Matrix	TON DW**		Eis voor nitraat	
Meetgebied	mg N/l	0,1 - 2,5		
Lineariteit		Lineair		
Aantoonbaarheidsgrens	mg N/l	0,315	0,6***	OK
Bepalingsgrens	mg N/l	0,053		
Herhaalbaarheid (QC2)	%	2,5	10%*	OK
Reproduceerbaarheid (QC2)	%	2,9		
Juistheid (bias) (QC2)	%	2,3	10%	OK

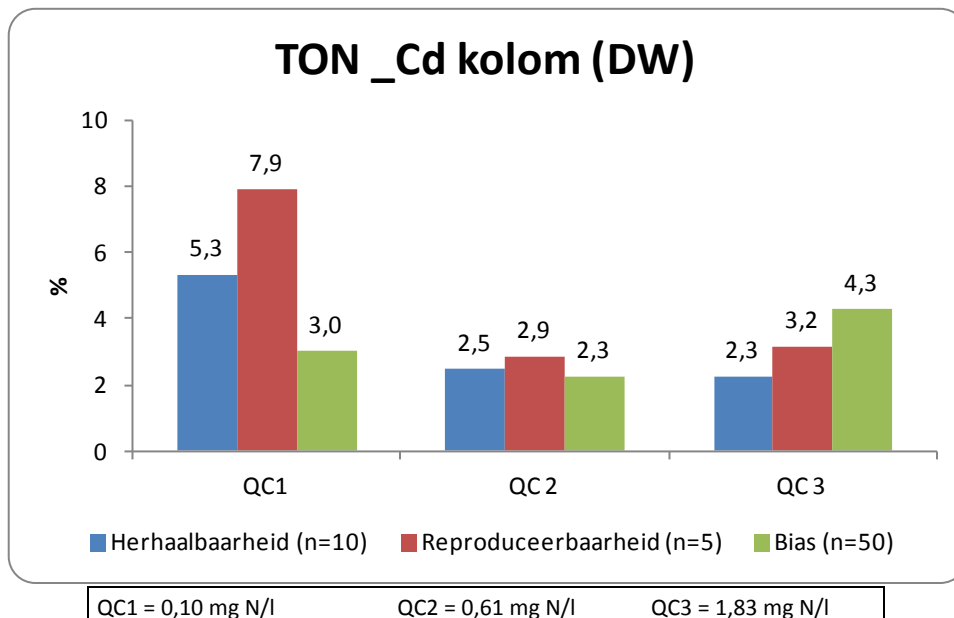
<sup>ii</sup> Kleurreagens: cfr NEN 6604 – methode voor de bepaling van TON met hydrazine

Parameter	TON		Eis voor nitraat	
Matrix	DW**			
Meetonzekerheid (QC2)	%	8,0		

\* Eis precisie = 2\* herhaalbaarheid

\*\* DW= drinkwater

\*\*\* overeenkomstig met 2.5 mg nitraat/l

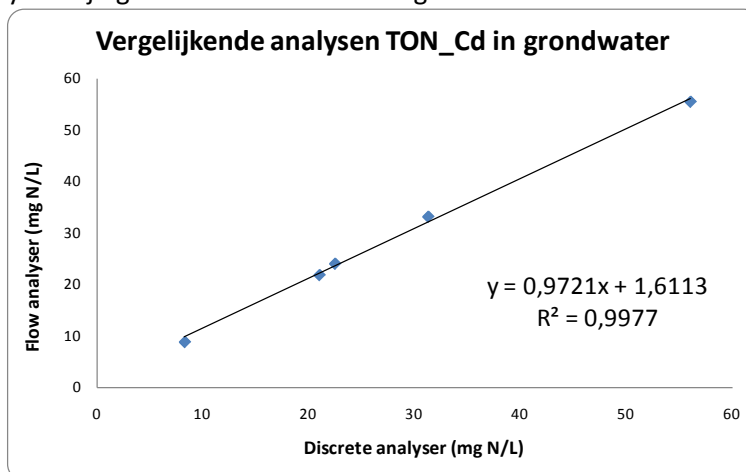


Figuur 15 Prestatiekenmerken voor de parameter TON in drinkwater

### 5.5. RESULTATEN TON MET CADMIUM KOLOM IN GRONDWATER

De validatie van TON in grondwater werd uitgevoerd op basis van duplo analyses van reële grondwaters. De duplo analyses werden uitgevoerd op verschillende dagen.

De resultaten bekomen met de discrete analyser werden vergeleken met de resultaten bekomen met de doorstroomanalysemethode conform WAC/III/D/031 zoals weergegeven in Figuur 16. De vergelijkende analyses zijn goed in overeenstemming.



Figuur 16 Vergelijkende analyses (n=5) van TON in grondwater

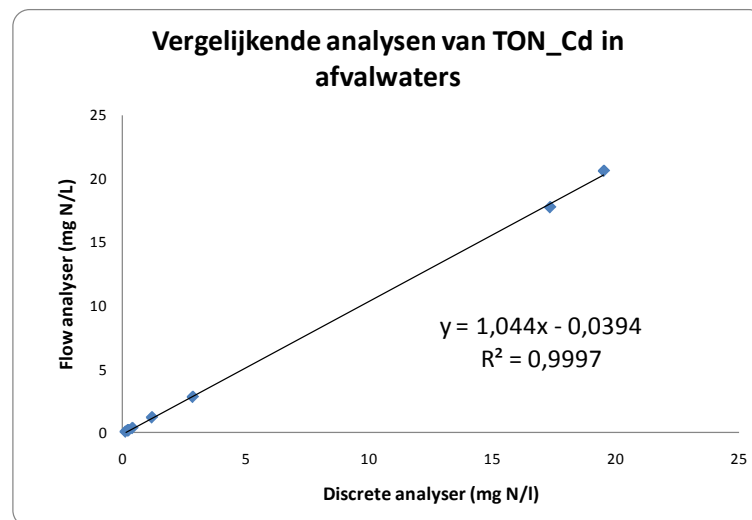
Uit de duplo analyseresultaten (n=5) werd de procentuele variatiecoëfficiënt ( $CV_R$ ) berekend. Deze bedraagt voor TON in grondwater 15%. Eliminatie van 1 duplo meting (meting 1: 5.33 mg/l en meting 2: 8.32 mg/l) resulteert in een daling van  $CV_R$  naar 5.9%.

De nitraat kwaliteitsnorm voor grondwater bedraagt 50 mg nitraat/l of 11 mg N/l. Indien de rapporteergrens wordt gedefinieerd als 1/5 van de normwaarde (i.e. 2.2 mg N/l), voldoet een meetgebied vanaf 0.1 mg N/l aan deze eis.

### 5.6. RESULTATEN TON MET CADMIUM KOLOM IN AFVALWATER

De validatie van afvalwater werd uitgevoerd op basis van duplo analyses van reële afvalwaters, al dan niet gedopeerd. De afvalwaters die hiervoor werden gebruikt zijn afkomstig van verschillende sectoren (voeding, wasserij, verpakking, textiel, chemie, metaalbewerking, horeca, groenteverwerking, afvalverwerking). De duplo analyses werden uitgevoerd op verschillende dagen.

De resultaten bekomen met de discrete analyser werden vergeleken met de resultaten bekomen met de doorstroomanalysemethode conform WAC/III/D/031 zoals weergegeven in Figuur 17. De vergelijkende analyses zijn goed in overeenstemming.



Figuur 17 Vergelijkende analyses (n=9) van TON in afvalwater

Uit de duplo analyseresultaten (n=9) werd de procentuele variatiecoëfficiënt ( $CV_R$ ) berekend. Deze bedraagt 3.2% en voldoet bijgevolg aan de vereiste precisie ( $=2 \times CV_R$ ) voor nitraat van 20% zoals beschreven in bijlage 4.2.5.2 van Vlarem II.

### 5.7. BESLUIT

Bij het op punt stellen van de methode voor de bepaling van TON met de Cd kolom in water zijn er geen significante problemen vastgesteld. Initieel diende de methode wel geoptimaliseerd te worden wat betreft de hoeveelheid monster, hoeveelheid reagentia, incubatietijd,...

Bij het uitvoeren van deze analyses dienen wel volgende items mee in rekening gebracht te worden:

- Bij de discrete analyser is de capaciteit van de Cd kolom kleiner dan bij de flow analyser. Eigen expertise toonde aan dat de (automatische) regeneratie van de Cd kolom bij de discrete analyser dagelijks dient uitgevoerd te worden. Voor de bepaling van TON met de Cd reductiekolom is het noodzakelijk om de reductie efficiëntie op te volgen.
- De experimenten toonden eveneens aan dat de werkbuffer dagelijks vers moet worden aangemaakt. Deze werd aangemaakt uit de stock oplossing waaraan geen TRITON©-X was toegevoegd en die een maand houdbaar is. Wanneer TRITON©-X is toegevoegd, is de werkbuffer maximaal 1 dag houdbaar.
- Het kleurreagens dient bewaard te worden bij 4°C in het donker.

Voor de bepaling van TON in **drinkwater** en **grondwater** worden geen specifieke problemen vastgesteld. De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan de vereisten.

Voor de bepaling van TON in **afvalwater** zijn de vergelijkende resultaten met de flow analyser in goede overeenstemming. Naar analogie met de andere parameters dient de nodige aandacht te besteed te worden aan de analyse van afvalwater. De complexiteit van deze matrix vereist dat de nodige controles dienen ingebouwd te worden om te verifiëren dat het uiteindelijke meetresultaat correct is i.e. uitvoeren van verdunningen, doperen van monsters, duplo analyses,...



---

## HOOFDSTUK 6. BEPALING VAN CHLORIDE MET DE THIOCYNAATMETHODE

---

De bepaling van de parameter chloride werd uitgevoerd volgens de methode beschreven in NEN 6604.

### 6.1. PRINCIPE

Chloride reageert met kwik(II)thiocynaat onder vorming van het niet-ioniseerde (maar wel oplosbare) kwik(II)chloride en een equivalente hoeveelheid vrij thiocynaat. Thiocynaat vormt met ijzer(II) een roodgekleurd ijzer(III)thiocynaatcomplex. De extinctie bij 480 nm is een maat voor het chloridegehalte.

### 6.2. INTERFERENTIE

Bromide, jodide, sulfide en thiocynaat interfereren de bepaling en worden als chloride meebepaald. Verder interfereren thiocynaat, cyanides, nitriet, ammonia en niet-ionogene detergenten de bepaling.

### 6.3. REAGENTIA

#### Kwikthiocynaatoplossing

Los in een maatkolf van 100 mL 0.416 g kwikthiocynaat ( $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ) op in 100 mL methanol. Leng aan tot de maatstreep met methanol. Meng en filtreer indien nodig.

#### Ijzernitratoplossing

Los in een maatkolf van 100 mL 20.2 g ijzernitrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) op. Voeg voorzichtig 4.44 mL geconcentreerd salpeterzuuroplossing toe. Vul aan tot de maatstreep met water.

#### Kleurreagens (reagens Cl)

Breng in een maatkolf van 500 mL 75 mL kwikthiocynaatoplossing en 75 mL ijzernitratoplossing. Leng aan tot de maatstreep met water.

### 6.4. RESULTATEN CHLORIDE IN DRINKWATER

De validatie van chloride in drinkwater werd uitgevoerd op standaardoplossingen.

Voor de validatie van de procedure werden steeds 3 onafhankelijke controlestandaarden gebruikt. De eerste standaard ligt op het laagste punt (=QC 1), de tweede op  $\frac{1}{4}$  (= QC 2) en de derde op  $\frac{3}{4}$  (=QC 3) van het ijkgebied.

Deze drie standaarden werden 10 keer per dag gemeten om hieruit de herhaalbaarheid te berekenen, en dit op 5 verschillende dagen gemeten, om hieruit de reproduceerbaarheid af te leiden. Uit de resultaten van de verschillende metingen (n=50) kon de juistheid berekend worden.

Tabel 15 en Figuur 18 geven de prestatiekenmerken voor de parameter chloride in drinkwater weer.

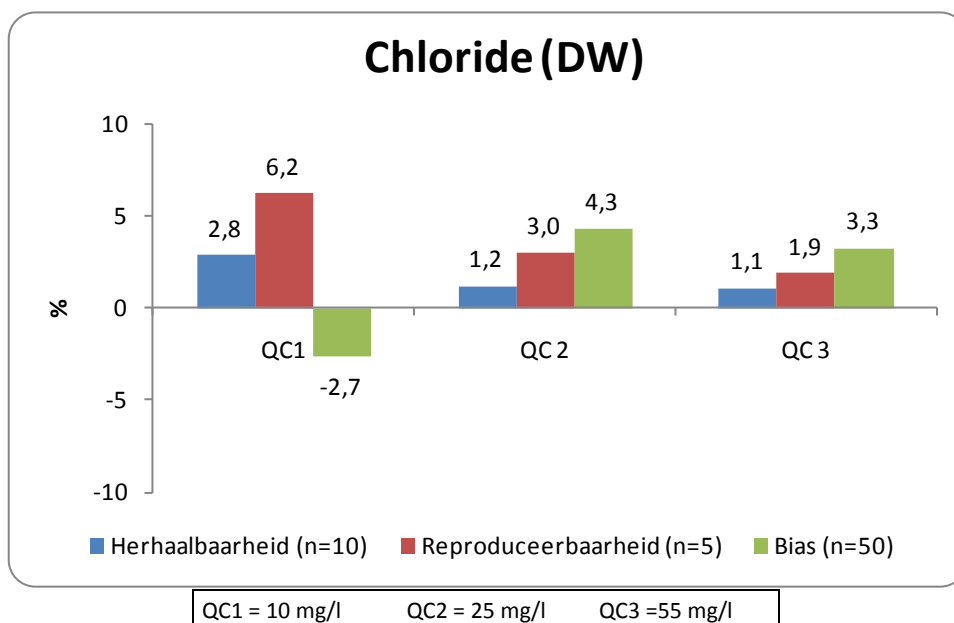
De waarde van de indicatorparameter Cl in drinkwater bedraagt 250 mg/l. De meetonzekerheid werd berekend op een concentratieniveau van 25 mg/l. De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan de vooropgestelde eis zoals beschreven in het drinkwaterbesluit.

Tabel 15 Prestatiekenmerken voor de parameter Cl in drinkwater

Parameter Matrix	chloride DW**		Eis	
Meetgebied	mg Cl/l	10 -70		
Lineariteit		kwadratisch		
Aantoonbaarheidsgrens	mg Cl/l	1.37	25	OK
Bepalingsgrens	mg Cl/l	2.74		
Herhaalbaarheid	%	1.2	10%*	OK
Reproduceerbaarheid	%	3.0		
Juistheid (bias)	%	4.3	10%	OK
Meetonzekerheid	%	10		

\* Eis precisie = 2\* herhaalbaarheid

\*\* DW= Drinkwater



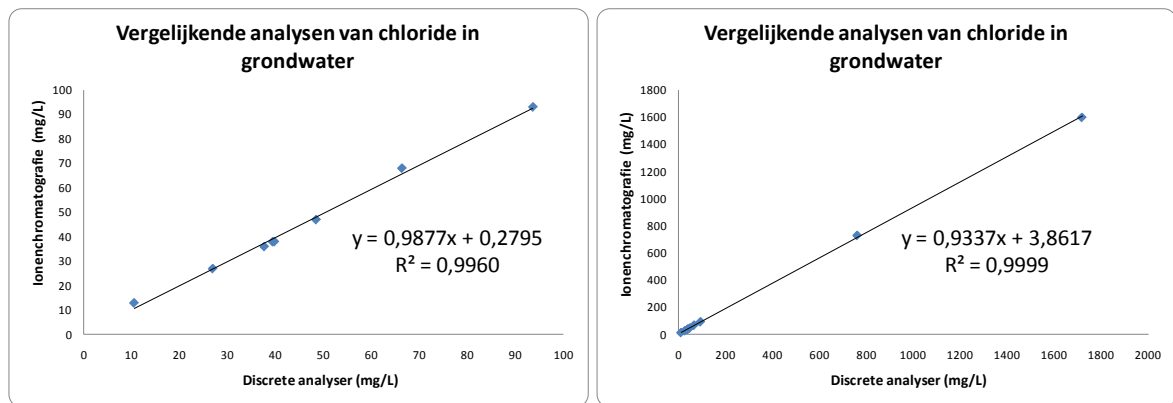
Figuur 18 Prestatiekenmerken voor de parameter Cl in drinkwater

### 6.5. RESULTATEN CHLORIDE IN GRONDWATER

De validatie van chloride in grondwater werd uitgevoerd op basis van duplo analyses van reële grondwaters. De duplo analyses werden uitgevoerd op verschillende dagen.

De resultaten bekomen met de discrete analyser werden vergeleken met de resultaten bekomen met de ionenchromatograaf conform WAC/III/C/001<sup>10</sup> zoals weergegeven in Figuur 19. In de linkse figuur zijn de gehalten tot 100 mg/l weergegeven, terwijl de rechtse figuur een uitgebreider gebied tot 2000 mg/l toont. De vergelijkende analyses zijn goed in overeenstemming.

Uit de duplo analyseresultaten (n=10) werd de procentuele variatiecoëfficiënt ( $CV_R$ ) berekend. Deze bedraagt 3.5%.



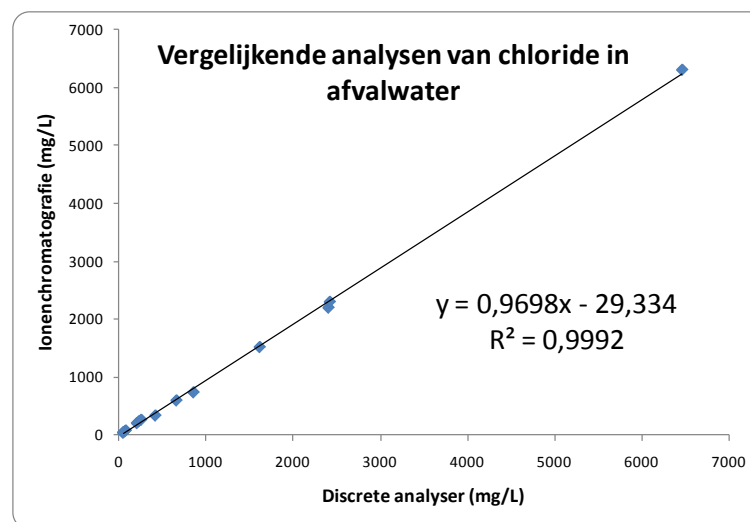
Figuur 19 Bepaling van Cl in grondwater [links: tot 100 mg/l (n=8) – rechts: tot 2000 mg/l (n=10)]

De chloride kwaliteitsnorm voor grondwater bedraagt 250 mg/l chloride. Indien de rapporteergrens wordt gedefinieerd als 1/5 van de normwaarde (i.e. 50 mg Cl/l), voldoet een meetgebied vanaf 10 mg Cl/l aan deze eis.

## 6.6. RESULTATEN CHLORIDE IN AFVALWATER

De validatie van chloride in afvalwater werd uitgevoerd op basis van duplo analyses van reële afvalwaters. De afvalwaters die hiervoor werden gebruikt zijn afkomstig van verschillende sectoren (voeding, wasserij, verpakking, textiel, chemie, metaalbewerking, horeca, groenteverwerking, afvalverwerking). De duplo analyses werden uitgevoerd op verschillende dagen.

De resultaten bekomen met de discrete analyser werden vergeleken met de resultaten bekomen met de ionenchromatograaf zoals weergegeven in Figuur 20. De vergelijkende analyses zijn goed in overeenstemming.



Figuur 20 Vergelijkende analyses (n=14) voor Cl in afvalwater

Uit de duplo analyseresultaten ( $n=14$ ) werd de procentuele variatiecoëfficiënt ( $CV_R$ ) berekend. Deze bedraagt 5.0% en voldoet bijgevolg aan de vereiste precisie ( $=2 \times CV_R$ ) van 20% zoals beschreven in bijlage 4.2.5.2 van Vlarem II.

### 6.7. BESLUIT

Bij de bepaling van chloride werd vastgesteld dat het noodzakelijk is om dagelijks verse reagentia aan te maken om te vermijden dat hoge blanco waarden worden bekomen waardoor de gevoeligheid van de methode sterk daalt.

Bij chloride is vastgesteld dat monsters met een concentratie lager dan 5 mg Cl/l niet betrouwbaar gemeten kunnen worden. Met de standaardadditie is getracht om een ijklijn op te nemen van 1 tot 10 mg Cl/l. Echter was bij deze methode de gevoeligheid te laag omdat de absorbanties bij de verschillende concentratieniveaus te dicht bij elkaar lagen nl. max. 0.075 absorbantie eenheden verschil. Bijgevolg werd een ijklijn opgesteld van 10 tot 70 mg Cl/l, wat analytisch resulteerde in goede resultaten. De validatie is op deze laatste methode uitgevoerd.

Een meetgebied vertrekkende vanaf 10 mg/l volstaat om te voldoen aan de vereiste aantoonbaarheids grens voor chloride in drinkwater van 25 mg/l en de vereiste rapporteergrens voor chloride in afvalwater van 25 mg/l.

Wanneer chloride gelijktijdig gemeten wordt met andere parameters is het belangrijk dat chloride als laatste parameter gemeten wordt. Bij de chloride metingen blijven restanten in de slangen van het toestel plakken. Daarom is het ook noodzakelijk om na deze analyse het systeem grondig met natriumhydroxide 1M te spoelen.

Voor de bepaling van chloride in **drinkwater** en **grondwater** worden geen specifieke problemen vastgesteld. De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan de vereisten.

Voor de bepaling van chloriden in **afvalwater** zijn de vergelijkende resultaten met de ionenchromatograaf in goede overeenstemming.

Bij de bepaling van chloride dient wel opgemerkt te worden dat enkel de bepaling met ionenchromatografie selectief is. Bij toepassing van spectrofotometrische methoden wordt simultaan chloride en bromide (halogenen) gemeten. Bijgevolg zal zowel voor discrete analyser als voor de doorstroomanalyse methode de som van beide anionen gemeten. Bij ionenchromatografie zullen chloride en bromide steeds afzonderlijk bepaald worden. In WAC is het toegestaan om de spectrofotometrische methoden toe te passen voor de bepaling van chloride.

---

## HOOFDSTUK 7. BEPALING VAN ORTHO-FOSFAAT

---

In eerste fase werd de procedure zoals beschreven in NEN 6604 gevolgd. Omwille van de beperkte gevoeligheid van deze methode was de opgestelde kalibratie niet geschikt voor de gewenste toepassing. Bijgevolg werd overgestapt op de US EPA methode (EPA-118- REV 6<sup>11</sup>). Bij de EPA methode is de concentratie aan ascorbinezuur, nodig voor het reductieproces, hoger dan in de NEN methode.

### 7.1. PRINCIPE

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.

### 7.2. INTERFERENTIE

Arsenaat interfereert de bepaling, evenals hoge concentraties silicaat, chroom, nitriet, nitraat, sulfide, ijzer, fluoride en oxiderende bestanddelen.

### 7.3. REAGENTIA

#### Ammoniummolybdaatoplossing

Los in een maatkolf van 100 mL 4.0 g ammoniummolybdaat ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) op. Leng aan tot de maatstreep met water.

#### Kaliumantimoonantitraatoplossing

Los in een maatkolf van 500 mL 1.5 g kaliumantimoonantitraat ( $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ) op. Leng aan tot de maatstreep met water.

#### Zwavelzuur (5N)

Voeg in een maatkolf van 500 mL voorzichtig 70 mL geconcentreerd zwavelzuur toe en leng aan tot de maatstreep met water.

#### Ascorbinezuur oplossing (reagens $\text{PO}_4\text{-1}$ )

Los in een maatkolf van 100 mL 1 g ascorbinezuur op. Leng aan tot de maatstreep met water. Opm. Afwijkende concentratie t.o.v. NEN 6604.

#### Kleurreagens (reagens $\text{PO}_4\text{-2}$ )

Voeg in een maatkolf van 100 mL 65 mL 5N zwavelzuur toe, 7.5 mL kaliumantimoonantitraatoplossing en 22 mL ammoniummolybdaatoplossing. Leng aan tot de maatstreep met water.

Opm. Afwijkende concentratie t.o.v. NEN 6604.

#### Natrium EDTA (reinigen van de cuvette)

Voeg in een maatkolf van 500 mL 5 g natrium EDTA en 10 g natriumhydroxide toe. Leng aan tot de maatstreep met water.

**7.4. RESULTATEN ORTHO-FOSFAAT IN DRINKWATER**

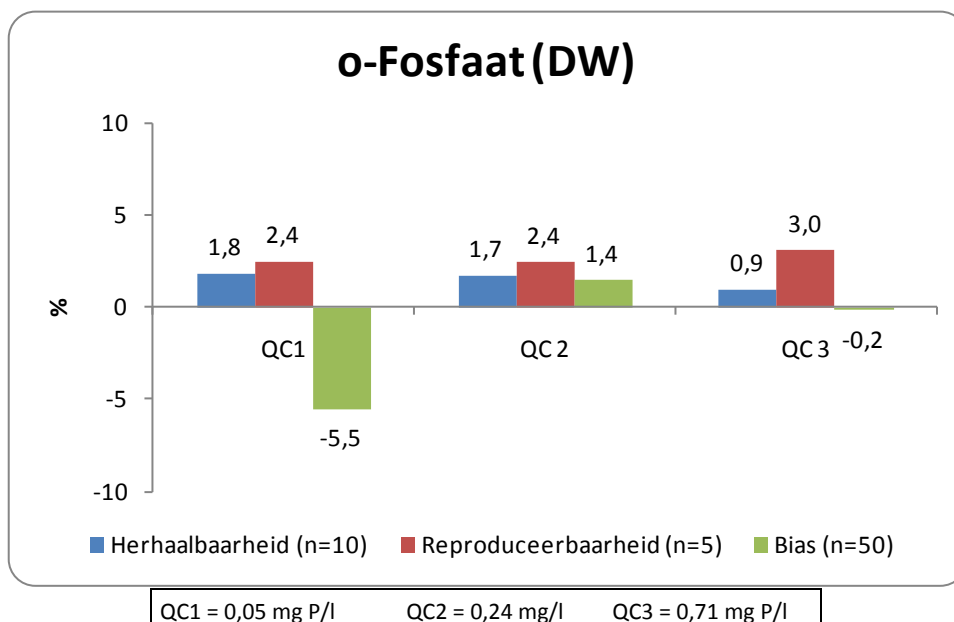
De validatie van ortho-fosfaat in drinkwater werd uitgevoerd op standaardoplossingen. Voor de validatie van de procedure werden steeds 3 onafhankelijke controlestandaarden gebruikt. De eerste standaard ligt op het laagste punt (=QC 1), de tweede op ¼ (= QC 2) en de derde op ¾ (=QC 3) van het ijkgebied.

Deze drie standaarden worden 10 keer per dag gemeten om hieruit de herhaalbaarheid te berekenen, en dit op 5 verschillende dagen gemeten, om hieruit de reproduceerbaarheid af te leiden. Uit de resultaten van de verschillende metingen (n=50) kon de juistheid berekend worden. De prestatiekenmerken voor de parameter ortho-fosfaat in drinkwater kan u terugvinden in Tabel 16 en Figuur 21.

Tabel 16 Prestatiekenmerken voor de parameter o-PO<sub>4</sub> in drinkwater

Parameter Matrix	o-Fosfaat DW*	
Meetgebied	mg P/l	0.05 – 1.0
Lineariteit		Lineair
Aantoonbaarheidsgrens	mg P/l	0.005
Bepalingsgrens	mg P/l	0.010
Herhaalbaarheid	%	1.7
Reproduceerbaarheid	%	2.4
Juistheid (bias)	%	1.4
Meetonzekerheid	%	6.3

\* DW= drinkwater



Figuur 21 Prestatiekenmerken voor de parameter o-PO<sub>4</sub> in drinkwater

### 7.5. RESULTATEN ORTHO-FOSFAAT IN GRONDWATER

Voor de matrix grondwater werden duplo analyses uitgevoerd van reële grondwaters gedopeerd met een o-fosfaat standaardoplossing op verschillende concentratieniveau's. Deze duplo metingen werden uitgevoerd op dezelfde dag met een verschillende ijklijn. De bekomen terugvindingsgraden zijn weergegeven in Tabel 17.

*Tabel 17 Rendement van dopering o-fosfaat in grondwater*

Monster mg P/l	Spike mg P/l	Resultaat mg P/l	% Rendement
0,00	0,20	0,20	98
0,00	0,40	0,39	98
0,10	0,50	0,63	106
0,01	0,75	0,77	101
0,03	1,25	1,19	93

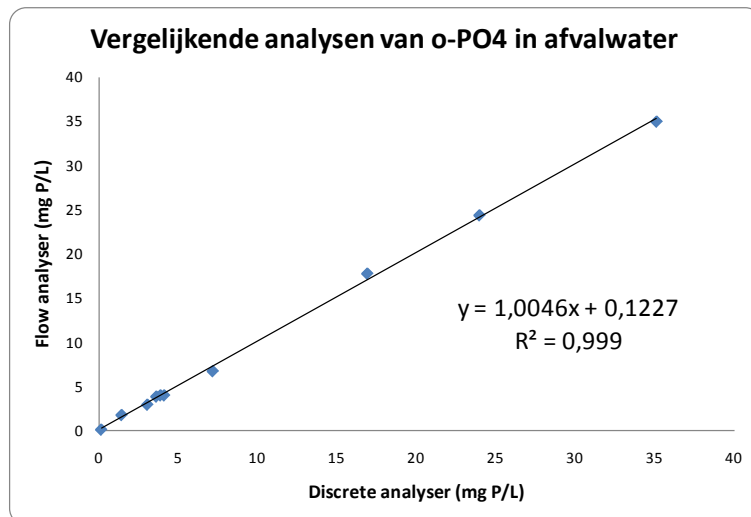
Uit de duplo analyseresultaten (n=5) werd de procentuele variatiecoëfficiënt ( $CV_R$ ) berekend. Deze bedraagt 2.3%. De juistheid van de methode werd afgeleid uit de verschillende doperingen met een rendement tussen 93 en 106%.

De fosfaat kwaliteitsnorm voor grondwater bedraagt 1.34 mg  $PO_4$ /l of 0.44 mg P/l. Indien de rapporteergrens wordt gedefinieerd als 1/5 van de normwaarde (i.e. 0.088 mg P/l), voldoet een meetgebied vanaf 0.05 mg P/l aan deze eis.

### 7.6. RESULTATEN ORTHO-FOSFAAT IN AFVALWATER

De validatie van ortho-fosfaat in afvalwaters werd uitgevoerd op basis van duplo analyses van reële afvalwaters. De afvalwaters die hiervoor werden gebruikt zijn afkomstig van verschillende sectoren (voeding, wasserij, verpakking, textiel, chemie, metaalbewerking, horeca, groenteverwerking, afvalverwerking). Omwille van de beperkte houdbaarheid van ortho-fosfaat in afvalwaters, werden de duplo metingen uitgevoerd op dezelfde dag, maar wel met 2 verschillende ijklijnen

De resultaten bekomen met de discrete analyser werden vergeleken met de resultaten bekomen met de doorstroomanalyse methode, zoals weergegeven in Figuur 22.



Figuur 22 Vergelijkende analyses(n=10) van o-PO<sub>4</sub> in afvalwater

Uit de duplo analyseresultaten (n=10) werd de procentuele variatiecoëfficiënt (CV<sub>R</sub>) berekend. Deze bedraagt 4.0% en voldoet bijgevolg aan de vereiste precisie (=2 x CV<sub>R</sub>) van 20% zoals beschreven in bijlage 4.2.5.2 van Vlarem II.

### 7.7. BESLUIT

In eerste fase werd de procedure zoals beschreven in NEN 6604 gevolgd. Omwille van de beperkte gevoeligheid van deze methode was deze kalibratie niet geschikt voor de gewenste toepassing.

Bijgevolg werd overgestapt op de EPA methode (EPA-118- REF 6). Bij de EPA methode is de concentratie aan ascorbinezuur, nodig voor het reductieproces, hoger dan in de NEN methode. Met de ingestelde configuratie van de discrete analyser en bij toepassing van de NEN methode blijkt de reductie niet volledig te zijn. De validatie werd dan ook uitgevoerd volgens de EPA methode. Bijgevolg zijn alle gegevens en resultaten in dit verslag bekomen met de EPA methode. Bij het gebruik van de procedure beschreven in de EPA methode werden wel de gevraagde prestatie-eisen bekomen.

Voor de bepaling van o-fosfaat in **drinkwater** en **grondwater** worden geen specifieke problemen vastgesteld. De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan de vereisten.

Voor de bepaling van o-fosfaat in **afvalwater** zijn de vergelijkende resultaten met de flow analyser in goede overeenstemming. Bij de analyse van afvalwater is het aanmaken van meerdere verdunningen en het doperen van monsters noodzakelijk om de invloed van de matrixeffecten uit te sluiten.



## HOOFDSTUK 8. BEPALING VAN SULFAAT MET DE TURBIDIMETRISCHE METHODE

---

De bepaling van de parameter sulfaat werd uitgevoerd volgens de methode beschreven in NEN 6604.

### 8.1. PRINCIPE

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.

### 8.2. INTERFERENTIE

Hoge concentraties carbonaat, bicarbonaat en chloride kunnen de bepaling interfereren. Verder kunnen afwijkingen ontstaan in sterk gekleurde en/of troebele monsters.

### 8.3. REAGENTIA

Neerslagoplossing (reagens  $\text{SO}_4$ )

Los in een bekeerglas 0.125 g gelatine op in ca. 300 mL heet water, laat ten minste 1h lang mengen. Koel af en breng over in een maatkolf van 500 mL. Voeg 5.0 g bariumchloride ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en 5.0 g natriumchloride ( $\text{NaCl}$ ) toe. Voeg vervolgens voorzichtig 2.5 mL geconcentreerd zoutzuur toe en vul aan tot de maatstreep met water.

### 8.4. MONSTERVEROORBEHANDELING

Omdat troebelheid en vaste deeltjes de meting kunnen storen, wordt aangeraden alle monsters te filtreren over een 0.45  $\mu\text{m}$  membraanfilter.

### 8.5. RESULTATEN SULFAAT IN DRINKWATER

De validatie van sulfaat in drinkwater werd uitgevoerd op standaardoplossingen.

Voor de validatie van de procedure werden steeds 3 onafhankelijke controlestandaarden gebruikt. De eerste standaard ligt op het laagste punt (=QC 1), de tweede op  $\frac{1}{4}$  (= QC 2) en de derde op  $\frac{3}{4}$  (=QC 3) van het ijkgebied.

Deze drie standaarden worden 10 keer per dag gemeten om hieruit de herhaalbaarheid te berekenen, en dit op 5 verschillende dagen gemeten, om hieruit de reproduceerbaarheid af te leiden. Uit de resultaten van de verschillende metingen ( $n=50$ ) kon de juistheid berekend worden. De prestatiekenmerken voor de parameter ortho-fosfaat in drinkwater kan u terugvinden in Tabel 16 en Figuur 21.

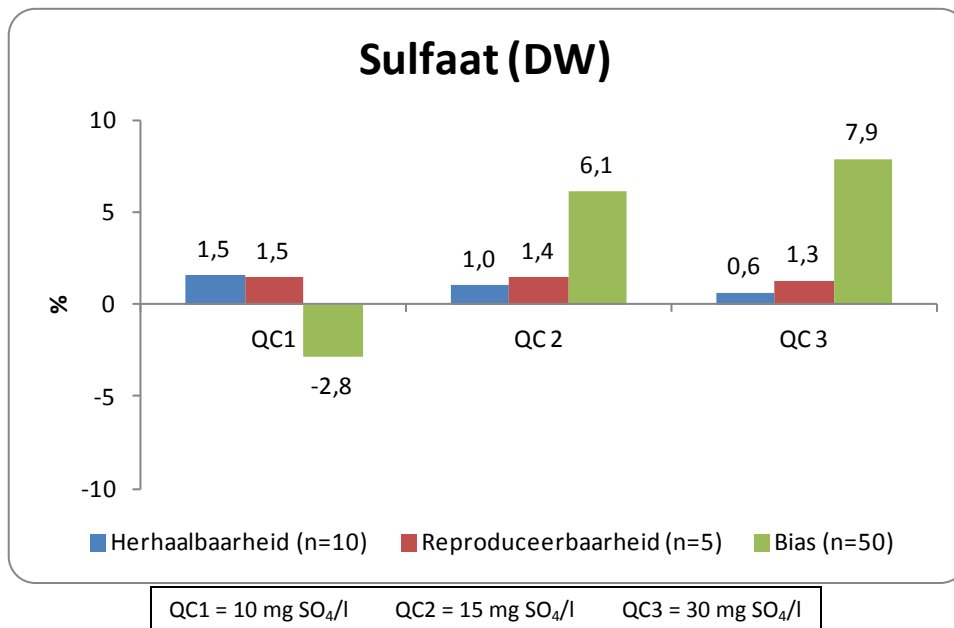
De waarde van de indicatorparameter  $\text{SO}_4$  in drinkwater bedraagt 250 mg/l. De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan de vooropgestelde eis zoals beschreven in het drinkwaterbesluit.

Tabel 18 Prestatiekenmerken voor de parameter sulfaat in drinkwater

Parameter Matrix	sulfaat DW**		Eis	
Meetgebied	mg SO <sub>4</sub> /l	10 -40		
Lineariteit		kwadratisch		
Aantoonbaarheidsgrens	mg SO <sub>4</sub> /l	0.76	25	OK
Bepalingsgrens	mg SO <sub>4</sub> /l	1.53		
Herhaalbaarheid (QC2)	%	1.0	10%*	OK
Reproduceerbaarheid (QC2)	%	1.4		
Juistheid (bias) (QC2)	%	6.1	10%	OK
Meetonzekerheid (QC2)	%	8.9		

\* Eis precisie = 2\* herhaalbaarheid

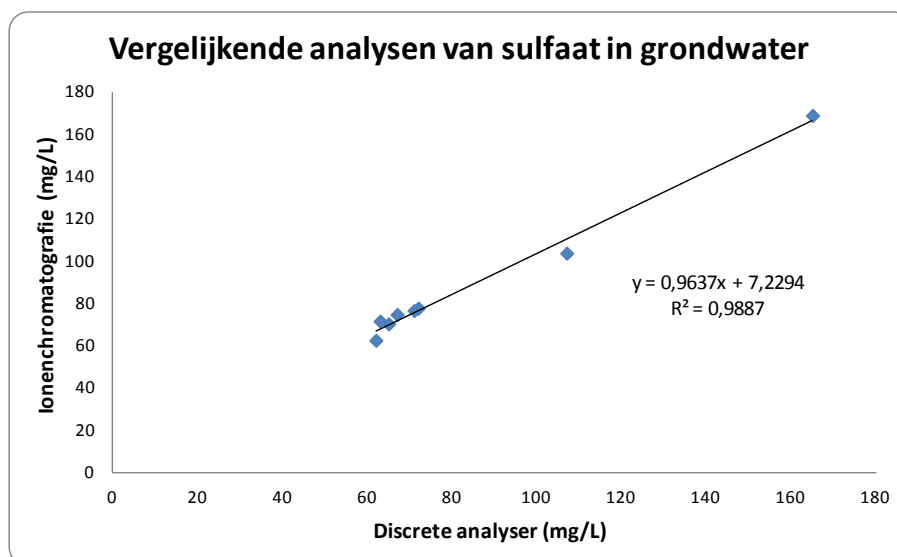
\*\* DW= Drinkwater



Figuur 23 Prestatiekenmerken voor de parameter sulfaat in drinkwater

### 8.6. RESULTATEN SULFAAT IN GRONDWATER

Voor de matrix grondwater werden duplo analyses uitgevoerd van reële grondwaters. Deze duplo metingen werden uitgevoerd op 2 dagen met een verschillende ijklijn. De bekomen resultaten werden vergeleken met de resultaten bekomen met ionenchromatografie. De resultaten zijn terug te vinden in Figuur 24 en zijn goed in overeenstemming.



Figuur 24 Vergelijkende analyses (n=8) van sulfaat in grondwater

Uit de duplo analysesresultaten (n=8) werd de procentuele variatiecoëfficiënt ( $CV_R$ ) berekend. Deze bedraagt voor de bepaling van sulfaat in grondwater 4.8%.

Aan 1 monster werd sulfaat gedopeerd en dit werd in beide meetreeksen meegemeten. Het bekomen rendement, weergegeven in Tabel 19, ligt tussen 101 en 110%.

Tabel 19 Rendement van dopering sulfaat in grondwater

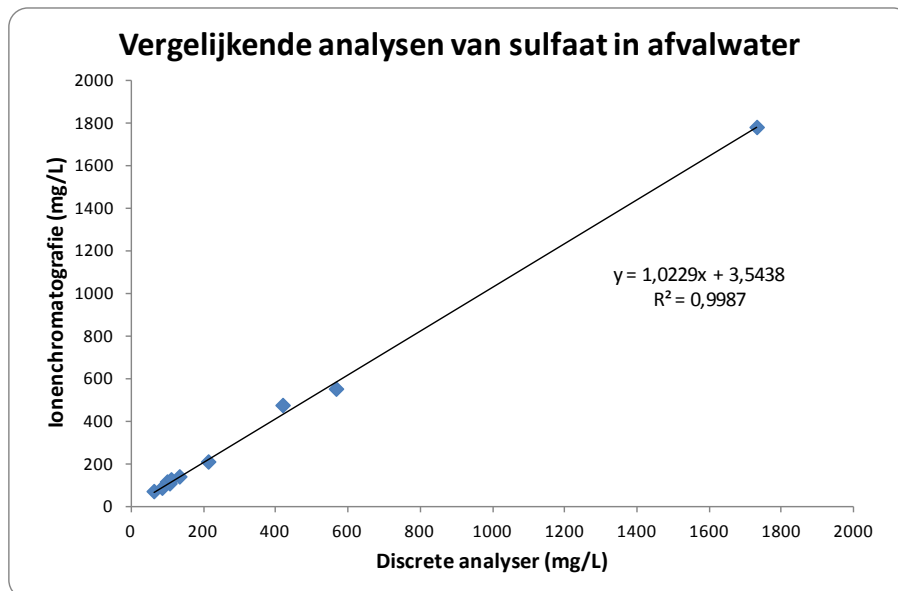
Vitonr.	Verdunning	Monster mg/L	Monster + spike mg/L	Spike mg/L	Rendement %
20111363	5	104	159	10	110
20111363	5	116	167	10	101

De kwaliteitsnorm van sulfaat in grondwater bedraagt 250 mg  $SO_4/l$ . Indien de rapporteergrens wordt gedefinieerd als 1/5 van de normwaarde (i.e. 50 mg  $SO_4/l$ ), voldoet een meetgebied vanaf 10 mg  $SO_4/l$  aan deze eis.

### 8.7. RESULTATEN SULFAAT IN AFVALWATER

De validatie van sulfaat in afvalwaters werd uitgevoerd op basis van duplo analyses van reële afvalwaters. De afvalwaters die hiervoor werden gebruikt zijn afkomstig van verschillende sectoren (voeding, wasserij, verpakking, textiel, chemie, metaalbewerking, horeca, groenteverwerking, afvalverwerking). De duplo metingen werden uitgevoerd op 2 dagen met verschillende ijklijnen. De resultaten bekomen met de discrete analyser werden vergeleken met de resultaten bekomen met ionenchromatografie, zoals weergegeven in Figuur 25.

Deze resultaten zijn goed in overeenstemming. Er werd wel vastgesteld dat bij 2 gekleurde afvalwaters positieve interferentie optrad (data niet opgenomen in de vergelijkende resultaten). Bij deze 2 monsters is het noodzakelijk om 'sample blanking' uit te voeren om alzo te corrigeren voor eigen kleur.



Figuur 25 Vergelijkende analyses (n=10) van sulfaat in afvalwater

Uit de duplo analyseresultaten (n=10) werd de procentuele variatiecoëfficiënt ( $CV_R$ ) berekend. Deze bedraagt voor de bepaling van sulfaat in afvalwater 8.6% en voldoet bijgevolg aan de vereiste precisie ( $=2 \times CV_R$ ) van 20% zoals beschreven in bijlage 4.2.5.2 van Vlarem II..

Aan verschillende afvalwaters werd sulfaat gedopeerd na verdunning. De bekomen rendementen, weergegeven in Tabel 20, ligt tussen 92 en 120%.

Tabel 20 Rendement van dopering sulfaat in afvalwater

Vitonr.	Verdunning	Monster mg/L	Monster + spike mg/L	Spike mg/L	Rendement %
20111560	5	118	178	10	120
20111561	10	258	364	10	105
20111563	5	86	132	10	92
20111567	20	530	751	10	110
20111570	100	2054	3127	10	107
20111574	10	259	364	10	105

## 8.8. BESLUIT

Bij het op punt stellen van de methode voor de bepaling van sulfaat in water zijn er geen significante problemen vastgesteld. Initieel diende de methode wel geoptimaliseerd te worden wat betreft de hoeveelheid monster, hoeveelheid reagentia, incubatietijd,...

Voor de bepaling van sulfaat in **drinkwater** en **grondwater** worden geen specifieke problemen vastgesteld. De bekomen prestatiekenmerken voldoen aan de vereisten.

Voor de bepaling van sulfaat in **afvalwater** zijn de vergelijkende resultaten met ionenchromatografie in goede overeenstemming. Naar analogie met de andere parameters dient de nodige aandacht te besteed te worden aan de analyse van afvalwater. De complexiteit van deze

matrix vereist dat de nodige controles dienen ingebouwd te worden om te verifiëren dat het uiteindelijke meetresultaat correct is i.e. uitvoeren van verdunningen, doperen van monsters, duplo analyses, correctie voor eigen kleur...

## HOOFDSTUK 9. BESLUIT

---

Voor de analyse van anionen en kationen in water die in het kader van de Vlaamse wetgeving worden uitgevoerd, wordt de discrete analyser meer en meer ingezet. Deze toestellen zijn geautomatiseerde spectrofotometers met een grote flexibiliteit en mogelijkheid tot grote omzet van analyse van parameters en monsters. De huidige WAC-methoden omvatten echter enkel manuele en /of doorstroomanalysemethoden voor deze parameters en er is geen controle over de juistheid en inzetbaarheid van de gebruikte procedures met de discrete analyser binnen de verschillende laboratoria. Bijgevolg is het noodzakelijk om na te gaan of deze methoden universeel inzetbaar zijn voor alle waterige matrices en of de kwaliteit en betrouwbaarheid van de analysedata voor deze parameters kan worden gegarandeerd.

Binnen het VITO laboratorium werd de inzetbaarheid van de discrete analyser geëvalueerd voor de bepaling van de volgende parameters:

- Bepaling van ammonium in neutraal en in zuur milieu
- Bepaling van nitraat en nitriet met de hydrazine methode en de Cd reductie methode
- Bepaling van nitriet
- Bepaling van chloride met de thiocynaatmethode
- Bepaling van ortho-fosfaat
- Bepaling van sulfaat met de turbidimetrische methode

Tijdens de evaluatie werd vastgesteld dat de discrete analyser een eenvoudig en flexibel inzetbaar systeem is dat een grote mate van automatisatie toelaat. Het biedt ook de mogelijkheid om de monsters automatisch te verdunnen, echter de range van verdunnen is afhankelijk van de nauwkeurigheid van de pipetteereenheid en de minimale pipetteerhoeveelheid.

Voor de bepaling van deze parameters in **drinkwater** en **grondwater** is de discrete analyser techniek inzetbaar. De bekomen prestatiekenmerken voor de verschillende parameters voldoen aan de vereisten beschreven in het drinkwaterbesluit en in VLAREM II bijlage 2.4.1 (*Milieukwaliteits- en milieukwantiteitsnormen voor grondwater*).

Voor de bepaling van deze parameters in **afvalwater** wordt vastgesteld dat de discrete analyser techniek qua bepalingsgrenzen en qua precisie voldoet aan de vooropgestelde eisen. Echter wat betreft de juistheid kunnen er bij de discrete analyser problemen optreden indien de nodige controles niet worden ingebouwd. Gezien de complexiteit van de matrix afvalwater dient de nodige aandacht besteed te worden aan de uiteindelijke juistheid van het resultaat. Bij analyse van afvalwater werd vastgesteld dat de matrix een belangrijke invloed kan hebben op het analyseresultaat. Zonder de nodige controles naar de invloed van de matrix kan het resultaat mogelijks foutief zijn. Mogelijkheden om de invloed van de matrix/kleur na te gaan zijn:

- Inzetten van meerdere verdunningen van het monster
- Doperen van het monster
- Kleurcorrectie uitvoeren
- Absorbantie van het blanco monster i.e. zonder toevoeging van kleurreagentia, controleren om te verifiëren dat de kleur geen significante bijdrage levert bij de analytische bepaling

---

Bij toepassing van de flow analyser worden de aanwezige storende interferenten deels ondervangen door het dialysemembraan. Bovendien wordt bij de flow analyser 'overflow' vastgesteld, dwz indien de concentratie van het monster te hoog is en bijgevolg buiten het meetgebied valt (overflow). Bij de discrete analyser daarentegen wordt dit niet waargenomen en kunnen foutieve resultaten gerapporteerd worden. Bij monsters met een hoog ammonium gehalte wordt een waarde < rapporteergrens bekomen indien deze onverdund worden gemeten. Enkel door het monster meerdere keren te verdunnen en te doperen kan gecontroleerd worden of het uiteindelijke resultaat de werkelijke waarde benadert.

Binnen de werkgroep Water dienen bijkomende afspraken voor wat betreft de uitvoering besproken te worden alvorens ISO 15923-1 in het WAC op te nemen. Deze zijn zowel gerelateerd aan de technische uitvoering als aan de noodzakelijke kwaliteitscontroles:

- Is koel bewaren bij 4°C van de reagentia in de carroussel wenselijk/vereist?
- Welke range van verdunnen wordt binnen de laboratoria toegelaten/toegepast?
- Blanco controle
- Vereiste kwaliteitscontrole voor de analyse van (afval)water: meten van verdunningen, doperingen,...
- ...

LITERATUURLIJST

<sup>1</sup> NEN 6604 ter beschikking: "Water- Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie

<sup>2</sup> <http://www.epa.gov/region4/sesd/oqa/discrete-analyzers.pdf>

<sup>3</sup> Drinkwaterbesluit - Besluit van de Vlaamse regering houdende reglementering inzake de kwaliteit en levering van water, bestemd voor menselijke consumptie, Belgisch Staatsblad. 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.

<sup>4</sup> VLAREM II - Bijlage 4.2.5.2. Controle en beoordeling van de meetresultaten op lozingen van bedrijfsafvalwater.

<sup>5</sup> VLAREM II - Bijlage 2.4.1. Milieukwaliteits- en milieukwantiteitsnormen voor grondwater.

<sup>6</sup> WAC/III/E/021, Compendium voor analyse van water, *Bepaling van het gehalte aan ammoniakale stikstof met behulp van doorstroomanalyse*,  
[https://esites.vito.be/sites/reflabos/2011/Online%20documenten/WAC\\_III\\_E\\_021.pdf](https://esites.vito.be/sites/reflabos/2011/Online%20documenten/WAC_III_E_021.pdf)

<sup>7</sup> WAC/III/D/031, Compendium voor analyse van water, *Bepaling van het gehalte aan nitrietstikstof en nitraatstikstof en de som van beide met behulp van doorstroomanalyse*,  
[https://esites.vito.be/sites/reflabos/2011/Online%20documenten/WAC\\_III\\_D\\_031.pdf](https://esites.vito.be/sites/reflabos/2011/Online%20documenten/WAC_III_D_031.pdf)

<sup>8</sup> WAC/III/D/031, Compendium voor analyse van water, *Bepaling van het gehalte aan nitrietstikstof en nitraatstikstof en de som van beide met behulp van doorstroomanalyse*,  
[https://esites.vito.be/sites/reflabos/2011/Online%20documenten/WAC\\_III\\_D\\_031.pdf](https://esites.vito.be/sites/reflabos/2011/Online%20documenten/WAC_III_D_031.pdf)

<sup>9</sup> EPA method EPA-127-A Rev 5, *Nitrate-N and nitrite-N in drinking and surface water, and domestic and industrial wastes*.

<sup>10</sup> WAC/III/C/001, Compendium voor analyse van water, *Bepaling van Bepaling van opgeloste anionen door vloeistofchromatografie. Bepaling van bromide, chloride, fluoride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat*,  
[https://esites.vito.be/sites/reflabos/2011/Online%20documenten/WAC\\_III\\_C\\_001.pdf](https://esites.vito.be/sites/reflabos/2011/Online%20documenten/WAC_III_C_001.pdf)

<sup>11</sup> EPA method EPA-118-A Rev. 6 *O-phosphate-P in drinking, saline and surface waters, and domestic and industrial wastes*.