

(Contract 061313)

**Bepaling van As in compost  
en evaluatie destructie met  
aqua regia**

**Finaal rapport**

**C. Vanhoof en K. Tirez**

**Studie uitgevoerd in opdracht van de OVAM**

**2006/MIM/R/150**

**Milieumetingen**

**December 2006**



# INHOUDSTAFEL

<b>INHOUDSTAFEL</b> .....	<b>1</b>
<b>SAMENVATTING</b> .....	<b>3</b>
<b>OVERZICHT TABELLEN</b> .....	<b>4</b>
<b>OVERZICHT FIGUREN</b> .....	<b>4</b>
<b>1 INLEIDING</b> .....	<b>5</b>
<b>2 ACHTERGRONDINFORMATIE</b> .....	<b>6</b>
<b>3 BESCHRIJVING EN RESULTATEN ONDERZOEK</b> .....	<b>12</b>
3.1    BESCHRIJVING ONDERZOEK .....	12
3.2    COMPENDIUMMETHODE.....	13
3.3    RESULTATEN.....	14
3.3.1 <i>Verwerking van de bekomen ringtestresultaten</i> .....	14
3.3.2 <i>Bespreking resultaten</i> .....	24
3.3.3 <i>Implementatie aqua regia destructie methode</i> .....	25
<b>4 BESLUIT</b> .....	<b>26</b>
<b>5 REFERENTIES</b> .....	<b>27</b>



## SAMENVATTING

Op vraag van diverse laboratoria en in het kader van maximale implementatie van de Europese normmethoden werd door de OVAM aan VITO om technische ondersteuning gevraagd bij de evaluatie van de aqua regia destructiemethode voor compostanalyses conform EN 13650, alsook bij de evaluatie van de As resultaten van de OVAM ringtest van maart 2006. Deze laatste parameter werd immers voor de eerste maal opgenomen in parameterpakket 5 (compost).

Momenteel worden voor compostanalyses steeds 2 destructiemethoden toegepast, enerzijds voor de bepaling van de metalen (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn) een verassing bij 450°C, waarbij het veraste materiaal wordt opgelost in HNO<sub>3</sub>, en anderzijds voor de bepaling van Hg een zuurdestructie onder reflux. Voor de parameter As werd voor de OVAM ringtest van maart 2006 eveneens de verassingsmethode vooropgesteld.

In deze studie werd onderzocht of de aqua regia destructiemethode onder reflux (conform EN 13650: 2001 *Bodemverbeterende middelen en groeimedia – Extractie van in koningswater oplosbare elementen*<sup>1</sup>) resulteert in vergelijkbare resultaten met de huidige destructiemethoden. Daarenboven laat de aqua regia destructie methode toe om slechts 1 destructie uit te voeren voor de bepaling van alle metalen (incl. Hg).

Vrijblijvend werd aan de laboratoria die deelnamen aan de OVAM ringtest van maart 2006 (voor parameterpakket 5) gevraagd om deel te nemen aan deze vergelijkende studie. Hiervoor werd gevraagd het OVAM ringtestmonster (maart 2006) van compost in duplo te destrueren volgens de aqua regia destructieprocedure.

Uit dit onderzoek kunnen volgende bevindingen geformuleerd worden:

Tijdens de OVAM AARDE ringtest van maart 2006 werden voor de bepaling van de parameter As geen significante problemen gedetecteerd. Vergelijkende analyses van As na verassing bij 450°C en na aqua regia duiden aan dat gelijkwaardige resultaten worden bekomen.

Op basis van de resultaten van de ringtest kan gesteld worden dat voor de elementen Cd en Ni significant hogere concentraties voor dit compostmonster worden bekomen bij toepassing van de aqua regia destructie, terwijl voor Cr significant lagere meetwaarden worden bekomen. Voor de elementen As, Cu, Hg, Pb en Zn worden geen afwijkende meetwaarden genoteerd.

Gezien de acceptatie van de aanpassing van analysemethoden voor compost zowel een Vlaamse als een Federale bevoegdheid is, is een overleg lopende om na te gaan of de Europese standaardmethode EN 13650: 2001 *Bodemverbeterende middelen en groeimedia – Extractie van in koningswater oplosbare elementen* kan geïmplementeerd worden als de referentiemethode.

Verdere acties naar eventuele implementatie van de aqua regia destructiemethode zullen verder worden opgevolgd binnen de OVAM Werkgroep Compost waaraan vertegenwoordigers van de verschillende betrokken partijen deelnemen.

## OVERZICHT TABELLEN

Tabel 1: Metaalconcentraties in compost (n=3) <sup>5</sup> .....	7
Tabel 2: Vergelijkende ringtestresultaten metaalanalysen op compost (n=10) .....	7
Tabel 3: Vergelijkende analyseresultaten van compost in functie van de monstervoorbehandeling .....	9
Tabel 4: Prestatiekenmerken VITO pakket 5 – matrix compost .....	11
Tabel 5: Ringtestresultaten na verassing en na aqua regia (AR) destructie per laboratorium .....	14
Tabel 6: Overzicht resultaten na verassing en na aqua regia destructie .....	15

## OVERZICHT FIGUREN

Figuur 1: Bepaling van Cr en Ni in functie van de ontsluiting (verassing en HF:HNO <sub>3</sub> :HCl destructie) .....	8
Figuur 2: As resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie .....	16
Figuur 3: Box&Whisker plot voor arseen .....	16
Figuur 4: Cd resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie .....	17
Figuur 5: Box&Whisker plot voor cadmium .....	17
Figuur 6: Cu resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie .....	18
Figuur 7: Box&Whisker plot voor koper .....	18
Figuur 8: Pb resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie .....	19
Figuur 9: Box&Whisker plot voor lood .....	19
Figuur 10: Cr resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie .....	20
Figuur 11: Box&Whisker plot voor chroom .....	20
Figuur 12: Ni resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie .....	21
Figuur 13: Box&Whisker plot voor nikkel .....	21
Figuur 14: Zn resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie .....	22
Figuur 15: Box&Whisker plot voor zink .....	22
Figuur 16: Hg resultaten per laboratorium na reflux en aqua regia destructie .....	23
Figuur 17: Box&Whisker plot voor kwik .....	23

# 1 INLEIDING

Tot op heden werd in het kader van compostanalyses (OVAM, parameterpakket 5) de gehalten van de metalen Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn en Hg bepaald. Met het ministerieel besluit van 28 juni 2005 houdende bepaling van de analysepakketten waarvoor laboratoria kunnen erkend worden, werd arseen toegevoegd bij de metalen. In het wettelijk kader 'secundaire grondstoffen' is immers ook voor arseen een norm vastgelegd. Bijgevolg werd de parameter arseen in de OVAM ringtest van maart 2006 mee opgenomen.

Momenteel worden voor deze analyses steeds 2 destructiemethoden toegepast, enerzijds voor de bepaling van de metalen (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn) een verassing bij 450°C, waarbij het veraste materiaal wordt opgelost in HNO<sub>3</sub>, en anderzijds voor de bepaling van Hg een zuurdestructie onder reflux. Voor de parameter As werd voor de OVAM ringtest van maart 2006 eveneens de verassingsmethode vooropgesteld.

Op vraag van diverse laboratoria en in het kader van maximale implementatie van de Europese normmethoden werd door de OVAM aan VITO om technische ondersteuning gevraagd bij de evaluatie van de aqua regia destructiemethode voor compostanalyses, alsook een evaluatie van de As resultaten.

In deze studie zal onderzocht worden of de aqua regia destructiemethode onder reflux (conform EN 13650: 2001 *Bodemverbeterende middelen en groeimedia – Extractie van in koningswater oplosbare elementen*<sup>2</sup>) resulteert in vergelijkbare resultaten met de huidige destructiemethoden. Daarenboven laat de aqua regia destructie methode toe om slechts 1 destructie uit te voeren voor de bepaling van alle metalen (incl. Hg).

Vrijblijvend werd aan de laboratorium gevraagd om deel te nemen aan deze vergelijkende studie. Hiervoor werd gevraagd het OVAM ringtestmonster (maart 2006) van compost in duplo te destrukeren volgens de aqua regia destructieprocedure. De parameters As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn en Hg dienden op dit destruaat bepaald te worden. De resultaten van de OVAM ringtest zullen bij de verwerking als vergelijkende referentiewaarde worden gebruikt.

De resultaten en gegevens zullen verwerkt worden in een rapport en de relevante informatie zal worden opgenomen in de CMA methode.

## 2 ACHTERGRONDINFORMATIE

Gestandaardiseerde procedures voor de bepaling van de karakteristieken van bodemverbeterende middelen worden vastgelegd door CEN Technical Committee 223 (Soil improvers and growing media). Binnen werkgroep 4 (Analytical Methods) van deze commissie werd besloten dat voor de bepaling van metalen in bodemverbeterende middelen vooral aandacht diende besteed te worden aan wat de plant over een tijdsperiode mogelijk kan opnemen. Om deze reden werd geopteerd voor een aqua regia ontsluiting:

- EN13650: 2001 Soil improvers and growing media - Extraction of aqua regia soluble elements

In Nederland werd in opdracht van het Ministerie van VROM (Directoraat-generaal voor Milieubeheer) aan de Universiteit van Amsterdam onderzoek verricht naar de bepaling van zware metalen in compost.<sup>3</sup> Uit literatuuronderzoek blijkt dat zowel natte als droge verassing van het compostmonster wordt omschreven. De natte verassing omvat een destructie van het compostmonster met zuren zoals  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ ,... m.b.v. een reflux systeem of met een microgolfoven. De droge verassing omvat eerst een verassingstap bij  $450^\circ\text{C}$  of  $550^\circ\text{C}$  waarna het veraste monster wordt opgelost in zuren. Naast de literatuurstudie werd onderzoek verricht waarbij het gebruik van het reflux systeem werd vergeleken met de ontsluiting in een microgolfoven. Als ontsluitingsmiddelen werd aqua regia,  $\text{HNO}_3$  en  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  getoetst. Uit de resultaten blijkt dat er geen significant verschil is in destructies uitgevoerd met een refluxkoeler of met microgolfoven. Vermits een ontsluiting in een microgolfoven sneller verloopt, is hieraan de voorkeur gegeven. Destructies met  $\text{HNO}_3$  en aqua regia leverden vergelijkbare resultaten op. Het gebruik van  $\text{H}_2\text{SO}_4$  voor de bepaling van Pb is echter af te raden omdat  $\text{PbSO}_4$  neerslaat. Als referentie destructiemethode voor de bepaling van zware metalen in compost werd in Nederland bijgevolg de aqua regia destructiemethode met microgolf voorgeschreven.

In Duitsland werd in 1993 een interlaboratorium ringtest georganiseerd voor de karakterisering van compost. Gebaseerd op deze resultaten werd een methodeboek voor de analyse van compost gepubliceerd.<sup>4</sup> Voor de bepaling van de zware metalen in compost werd de aqua regia destructiemethode met het refluxsysteem omschreven als referentiemethode.

T.H. Christensen<sup>5</sup> vergeleek 4 destructiemethoden voor de bepaling van oa. de metalen Co, Ni, Cr, Cd, Pb, Cu en Zn in compost. Volgende destructiemethoden werden geëvalueerd:

- Droge verassing:  $450^\circ\text{C}$ , 1 uur + aqua regia
- Aqua regia (kooktemperatuur)
- $\text{HNO}_3$  ( $100^\circ\text{C}$ )
- $\text{HNO}_3$  + verassing  $450\text{-}500^\circ\text{C}$ , 45 minuten

Een gedetailleerde beschrijving van de destructiemethoden is beschreven in de publicatie van T.H. Christensen. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 1.



**Tabel 1: Metaalconcentraties in compost (n=3)<sup>5</sup>**

Element	Verassen (mg/kg)	Aqua regia (mg/kg)	HNO <sub>3</sub> (mg/kg)	HNO <sub>3</sub> +verassen (mg/kg)
Co	4.35	4.75	3.4	3.65
Ni	70	76	59	65
Cr	245	335	340	380
Cd	4.5	5.7	5.3	6.2
Pb	535	600	680	690
Cu	250	315	305	310
Zn	1710	1735	1730	1740

De bekomen data toonden aan dat de destructie met verassing (450°C, 1 uur) resulteerde in lagere resultaten t.o.v. de aqua regia destructiemethode. Om de data te vergelijken werd voor elk element het rendement berekend uit de gemeten metaalconcentratie gedeeld door de maximaal bekomen concentratie van dit element bij 1 van de 4 ontsluitingsmethoden. Globaal gezien werden de hoogste rendementen, voor alle elementen hoger dan 88%, bekomen bij toepassing van de aqua regia destructiemethode.

In Vlaanderen werd door VITO in juni 2000 een ringtest voor de karakterisering van compost georganiseerd. Als ontsluitingsmethode voor de bepaling van de zware metalen Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, en Cr werd een verassing bij 450°C gedurende 6 uur toegepast conform de methode CMA/2/IV/6, waarbij het veraste monster werd opgelost in HNO<sub>3</sub>. Voor de bepaling van Hg werd een additionele destructie onder reflux met HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uitgevoerd (CMA/2/IV/6). Gezien het feit dat er gestreefd wordt om de totaalgehalten aan metalen te bepalen, werd als alternatieve methode de microgolfdestructie met HF:HNO<sub>3</sub>:HCl geëvalueerd (CMA/2/II/A.3). Beide destructiemethoden werden geëvalueerd op een groencompost en een GFT compost. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 2.

**Tabel 2: Vergelijkende ringtestresultaten metaalanalysen op compost (n=10)**

Parameter	Destructie- methode	Groencompost		GFT compost	
		Conc.(mg/kg)	%RSD	Conc.(mg/kg)	% RSD
Cd	CMA/2/IV/6	0.72	29.8	0.67	44.5
	CMA/2/II/A.3	0.89	27.5	0.79	47.2
Cr	CMA/2/IV/6	16.9	24.4	24.9	18.0
	CMA/2/II/A.3	31.3	23.7	38.7	15.5
Cu	CMA/2/IV/6	23.3	30.9	40.2	15.3
	CMA/2/II/A.3	28.4	39.7	49.0	19.5
Ni	CMA/2/IV/6	9.6	22.8	10.1	22.4
	CMA/2/II/A.3	12.6	25.5	15.7	31.9
Pb	CMA/2/IV/6	56.9	10.2	71.2	15.0
	CMA/2/II/A.3	59.0	20.0	73.3	15.3
Zn	CMA/2/IV/6	154	7.50	221	9.6
	CMA/2/II/A.3	170	11.3	239	9.0
Hg	CMA/2/IV/6	0.133	55.0	0.135	53.0
	CMA/2/II/A.3	0.229	87.0	0.190	38.7

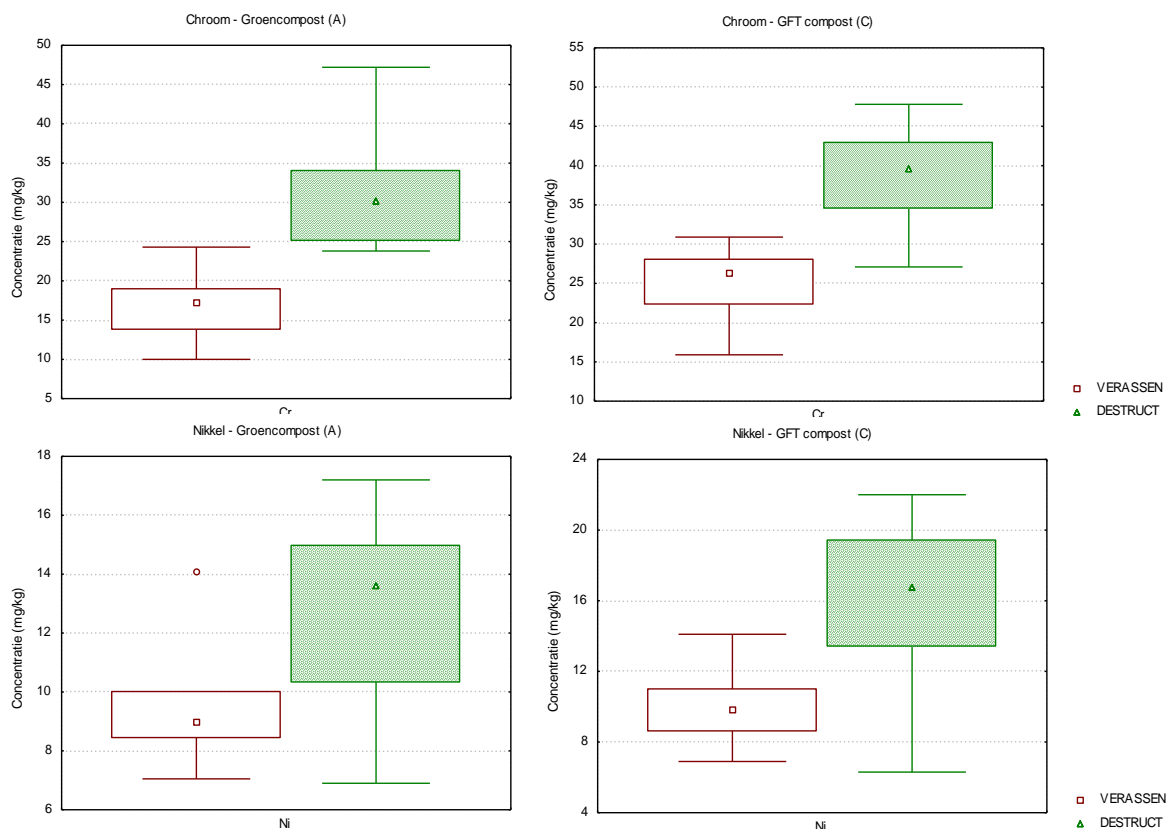
CMA/2/IV/6 : Verassen + HNO<sub>3</sub>

CMA/2/II/A.3 : HF :HNO<sub>3</sub> :HCl

Om te kunnen vaststellen of de bekomen resultaten met beide destructiemethoden al dan niet significant verschillend zijn, werden de individuele meetwaarden onderworpen aan een gepaarde T-test (2-zijdig, 95% betrouwbaarheidsinterval).

Voor de elementen Cd, Pb en Hg zijn geen significante verschillen tussen beide destructiemethoden waar te nemen voor de beide compostmonsters. Voor het element Cu en Zn zijn de resultaten niet eenduidig; Cu is enkel significant verschillend in de GFT compost, terwijl Zn enkel significant verschillend is in de groencompost.

De ontsluitingsmethode met HF:HNO<sub>3</sub>:HCl levert voor beide compostmonsters voor de elementen Cr en Ni een significante verhoging op t.o.v. de verassingmethode, zoals weergegeven in Figuur 1.



**Figuur 1: Bepaling van Cr en Ni in functie van de ontsluiting (verassing en HF:HNO<sub>3</sub>:HCl destructie)**

In 2005 werden naar aanleiding van het bekomen van verschillende gehalten in metaalconcentraties tussen een aantal laboratoria door VLACO een 6-tal compostmonsters naar VITO gestuurd. De eerste 3 monsters werden eveneens door erkend laboratorium 1 geanalyseerd, terwijl de andere 3 monsters door een tweede erkend laboratorium werden geanalyseerd. Door VITO werden analyses in duplo uitgevoerd conform de monstervoorbehandelingsprocedure beschreven in CMA. Daarnaast werden dezelfde monsters eveneens voorbehandeld met een snijmolen om invloed van (alternatieve en efficiëntere) monstervoorbehandeling in kaart te brengen.

Procedure monstervoorbehandeling: het compostmonster werd eerst manueel gehomogeniseerd en in 2 deelmonsters opgesplitst. Beide deelmonsters werden gedroogd bij 70°C overnacht. Deelmonster 1 werd gezeefd over 1 mm (conform CMA procedure) en de

restfractie werd verder verfijnd met de schijvenmaalmolen. Vervolgens werd deelmonster 1 gedurende 10 minuten gehomogeniseerd met de turbula. Van dit voorbehandelde deelmonster werden 2 analyseporties A en B genomen. Deelmonster 2 werd na dragen verfijnd met de snijmolen gebruikmaken van een zeef van 1 mm. Van dit voorbehandelde deelmonster werden 2 analyseporties C en D genomen.

De resultaten van deze analyses zijn weergegeven in Tabel 3.

**Tabel 3: Vergelijkende analyseresultaten van compost in functie van de monstervoorbehandeling**

		Monster 1		% RSD	LABO 1	Monster 2		% RSD	LABO 1
		Meting 1	Meting 2			Meting 1	Meting 2		
Arseen	A/B	3,9	4,0	1,8		4,7	4,6	1,5	
	C/D	4,9	4,3	9,2		5,2	4,4	11,8	
Cadmium	A/B	0,52	0,48	5,7	<b>0,43</b>	0,56	0,5	8,0	<b>0,5</b>
	C/D	0,63	0,7	7,4		0,61	0,6	1,2	
Chroom	A/B	18	17	4,0	<b>18,4</b>	15	14	4,9	<b>17,8</b>
	C/D	19	18	3,8		19	16	12,1	
Koper	A/B	50	46	5,9	<b>33,7</b>	45	44	1,6	<b>29,3</b>
	C/D	45	43	3,2		138	35	84,2	
Lood	A/B	42	41	1,7	<b>44</b>	145	110	19,4	<b>40,1</b>
	C/D	46	45	1,6		36	44	14,1	
Nikkel	A/B	10	9,5	3,6	<b>9,2</b>	8,3	7,5	7,2	<b>7,6</b>
	C/D	11	11	0,0		8,6	8,5	0,8	
Zink	A/B	696	641	5,8	<b>190</b>	200	190	3,6	<b>165</b>
	C/D	265	257	2,2		237	240	0,9	

		Monster 3		% RSD	LABO 1	Monster 4		% RSD	LABO 2
		Meting 1	Meting 2			Meting 1	Meting 2		
Arseen	A/B	4,3	4,5	3,2	<b>4,6</b>	5,1	5	1,4	
	C/D	4,8	3,7	18,3		5,3	4,9	5,5	
Cadmium	A/B	0,53	0,45	11,5	<b>0,4</b>	0,93	0,92	0,8	<b>0,5</b>
	C/D	0,61	0,76	15,5		0,9	0,68	19,7	
Chroom	A/B	19	19	0,0	<b>23</b>	30	29	2,4	<b>28</b>
	C/D	22	23	3,1		28	23	13,9	
Koper	A/B	44	42	3,3	<b>79</b>	54	60	7,4	<b>37</b>
	C/D	47	41	9,6		49	50	1,4	
Lood	A/B	65	64	1,1	<b>109</b>	87	115	19,6	<b>66</b>
	C/D	58	83	25,1		139	90	30,3	
Nikkel	A/B	11	11	0,0	<b>14</b>	13	12	5,7	<b>12</b>
	C/D	12	9,5	16,4		11	12	6,1	
Zink	A/B	275	242	9,0	<b>244</b>	284	309	6,0	<b>182</b>
	C/D	281	240	11,1		306	322	3,6	

		Monster 5		% RSD	LABO 2	Monster 6		% RSD	LABO 2
		Meting 1	Meting 2			Meting 1	Meting 2		
Arseen	A/B	5,5	5,6	1,3		3,9	3,9	0,0	
	C/D	5,5	5,1	5,3		4,5	3,6	15,7	
Cadmium	A/B	0,88	0,91	2,4	<b>0,7</b>	0,79	0,76	2,7	<b>0,5</b>
	C/D	0,9	0,93	2,3		0,97	0,74	19,0	
Chroom	A/B	15	15	0,0	<b>19</b>	18	16	8,3	<b>29</b>
	C/D	16	15	4,6		19	17	7,9	

		Monster 5		% RSD	LABO 2	Monster 6		% RSD	LABO 2
		Meting 1	Meting 2			Meting 1	Meting 2		
Koper	A/B	39	48	14,6	<b>38</b>	43	45	3,2	<b>33</b>
	C/D	37	44	12,2		47	42	7,9	
Lood	A/B	71	79	7,5	<b>87</b>	75	65	10,1	<b>67</b>
	C/D	62	67	5,5		61	48	16,9	
Nikkel	A/B	6,4	6,3	1,1	<b>7,6</b>	7,6	7,2	3,8	<b>12</b>
	C/D	6,6	6,1	5,6		8,4	7,8	5,2	
Zink	A/B	221	229	2,5	<b>202</b>	212	207	1,7	<b>169</b>
	C/D	234	238	1,2		269	241	7,8	

Op basis van deze analyses kan geen significant verschil tussen beide voorbehandelingsmethoden worden vastgesteld, wel worden voor de elementen As, Cd, Pb en Cu regelmatig hoge meetspreidingen bekomen bij de duplo-analysen. Bij de elementen Pb en Cu kunnen deze meer dan 20% bedragen, terwijl voor As en Cd deze gesitueerd zijn beneden de 20%. Deze hoge meetspreidingen kunnen toegeschreven worden aan het heterogene karakter van compostmonsters. Dit wordt ook in dagdagelijkse evaluatie van resultaten vastgesteld en om deze reden hanteert VLACO dat bij hoge waarden een heranalyse dient te gebeuren. Indien het verschil tussen beide resultaten meer dan 20 % bedraagt, wordt 1 van de twee waarden gerapporteerd. Indien het verschil minder dan 20 % is, wordt het gemiddelde berekend. Bij ringtestanalysen in het kader van erkenningen (AARDE) zijn dergelijke uitschieters niet waarneembaar omdat de laboratoria één meetwaarde rapporteren. Uitschieters worden voorafgaandelijk verwijderd indien meervoudige analyses werden uitgevoerd.

De voorbehandelingsmethode met behulp van een snijmolen (met 1 mm zeef) strekt tot aanbeveling omdat een homogener verdeling van de deeltjesgrootte van het compostmonster wordt bekomen. Indien voorafgaandelijk wordt gezeefd over 1 mm en enkel de groffere fractie wordt verkleind, is het nadien moeilijk om een goede homogenisatie van het compostmonster te bekomen.

Niettegenstaande een goede homogenisatie van het compostmonster wordt uitgevoerd, kan de heterogeniteit van het compostmonsters leiden tot sterk uiteenlopende resultaten. Het uitvoeren van duplo-analysen strekt tot aanbeveling om dit te ondervangen.

In het kader van het vastleggen van de prestatiekenmerken werd voor parameterpakket 5 *Compost* deze kenmerken bepaald. Van de verschillende parameters werd de intra-reproduceerbaarheid en de bias t.o.v. het methodegemiddelde bepaald volgens de richtlijnen beschreven in CMA/6/A en CMA/6/B. Deze laatste werden bepaald – in de mate van het mogelijke – rond de normwaarde. De intralaboratorium meetonzekerheid werd berekend uit de bekomen intra-reproduceerbaarheid en de bias. Voor de bepaling van de intra-reproduceerbaarheid werden duplo-analysen van compostmonsters uitgevoerd op verschillende dagen. Hiervoor werd steeds vertrokken vanuit het oorspronkelijke monster zodat van alle fasen van de analysecyclus de bijdrage aan de totale meetonzekerheid wordt in rekening gebracht.

De prestatiekenmerken bepaald in het VITO laboratorium zijn weergegeven in Tabel 4 en kunnen gehanteerd worden als leidraad. Binnen de werkgroep compost moeten nog in overleg met de erkende laboratoria de prestatie-eisen gedefinieerd worden.

**Tabel 4: Prestatiekenmerken VITO pakket 5 – matrix compost**

Parameter	Eenheid	Normwaarde	Intralab. Meetonzekerheid		
			Bias (%)	CV <sub>R</sub> (%)	U (%)
Arseen	mg/kg ds	15/20 <sup>(1)</sup>	- <sup>(2)</sup>	26 <sup>(3)</sup>	51
Cadmium	mg/kg ds	1.5	1.6	7.8	17
Chroom	mg/kg ds	70	-3.9	14	33
Koper	mg/kg ds	90	7.8	13	35
Lood	mg/kg ds	120	-1.5	15	32
Nikkel	mg/kg ds	20	-8.2	16	40
Zink	mg/kg ds	300	7.7	16	40

(1) Productnorm: 20 mg/kg ds; kwaliteitsnorm: 15 mg/kg ds

(2) Nog onvoldoende gegevens beschikbaar

(3) Laag concentratieniveau (tussen 5 en 15 mg/kg ds)

## 3 BESCHRIJVING EN RESULTATEN ONDERZOEK

### 3.1 Beschrijving onderzoek

Het doel van dit onderzoek is tweeledig:

1. Evaluatie van de bepaling van As in compost. Tijdens de AARDE ringtest van maart 2006 zal de parameter As voor de eerste maal mee worden opgenomen als een te bepalen parameter. Als destructiemethode wordt voorgeschreven dat het monster dient verast te worden bij 450°C gedurende 6 uur en vervolgens opgelost in HNO<sub>3</sub>.
2. Evaluatie van de destructiemethode met aqua regia onder reflux conform EN13650:2001. De resultaten van de zware metalen na toepassing van deze destructiemethode zullen vergeleken worden met de resultaten bekomen na de destructie volgens de verassingsmethode.

De testen werden uitgevoerd op het compostmonster dat verdeeld werd tijdens de AARDE ringtest van maart 2006. Voor deze ringtest werd een GFT compostmonster (500 l) geïncubated bij IOK in Beerse. Dit monster werd in het VITO laboratorium door manueel omzetten gehomogeniseerd en homogene (niet gedroogde) laboratoriummonsters werden aangemaakt.

De monstervoorbehandeling van de compost i.e. drogen bij 70°C en afzeven over 1 mm (eventueel met verfijnen) werd door de deelnemende laboratoria zelf uitgevoerd.

Via een schrijven werd aan de laboratoria die deelnamen aan de ringtest AARDE voor het parameterpakket 5 (Compost), gevraagd om te participeren aan deze studie voor de evaluatie van de aqua regia destructiemethode (zie bijlage 1). De parameters As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn en Hg dienden bijkomend op het AARDE ringtestmonster (maart 2006) bepaald te worden na destructie (in duplo) met aqua regia. Een aangepaste versie van de compendiummethode CMA/2/IV/6 *Bereiden van extracten en analyseoplossingen* werd aan de deelnemende laboratoria bezorgd.

Volgende laboratoria hebben aan deze ringtest meegewerkt:

- Bodemkundige Dienst van België
- Chemiphar
- ERC
- Federaal Agentschap voor de Voedselveiligheid (FAVV)
- Laboratorium Van Vooren
- LOVAP
- OWS
- VITO

De resultaten van de AARDE ringtest werden bij de verwerking als vergelijkende referentiewaarde gebruikt.

## 3.2 Compendiummethode

De destructiemethode voor de analyse van compost is beschreven in CMA/2/IV/6 *Bereiden van extracten en analyseoplossingen* in punt 4.3 voor de bepaling van de zware metalen en in punt 4.4 voor de bepaling van Hg.

Voor de bepaling van As in compost werd de destructie procedure zoals beschreven in punt 4.3 vooropgesteld om door de verschillende laboratoria toe te passen tijdens de AARDE ringtest van maart 2006. Bijgevolg werd het element As mee opgenomen in het toepassingsgebied van de destructiemethode. De aangepaste methode is als volgt:

### 4.3 Bereiding van de analyseoplossing voor de bepaling van de zware metalen arseen, cadmium, koper, lood, nikkel, zink en chroom, en de totaalgehalten aan fosfor, kalium, calcium en magnesium

2 g gedroogd en gemalen analysemateriaal, bereid volgens methode CMA/5/B.1, afwegen tot op 1 mg in een kwarts kroesje, in een koude moffeloven plaatsen, de temperatuur verhogen tot  $450 \pm 10^\circ\text{C}$  en gedurende minimaal 6 u bij deze temperatuur verassen tot de as grijs tot roodbruin is. Na afkoelen de as met 20 ml verdund salpeterzuur overbrengen in een beker van 100 ml en naspoelen met wat water. Het kroesje naspoelen met 10 ml verdund salpeterzuur en vervolgens met wat water. Alles overbrengen in de beker van 100 ml. Water toevoegen tot maximaal 50 ml. De beker afdekken met een horlogeglas en gedurende 30 minuten digerezen op een verwarmplaat bij  $90 \pm 10^\circ\text{C}$ . Na afkoelen filtreren door een ploofilter in een maatkolf van 100 ml. Horlogeglas en beker spoelen met water. Het residu op de filter meermaals naspoelen met water. Aanlengen tot de maatstreep en schudden. De analyseoplossing dient kleurloos te zijn, zoniet moet gedurende langere tijd verast worden. Een blanco-oplossing bereiden op identieke wijze, doch zonder staal af te wegen.

In de methode CMA/2/IV/6 punt 4.4 is de procedure voor de destructie van Hg beschreven en deze is als volgt:

### 4.4 Bereiding van de analyseoplossing voor de bepaling van kwik

1 g gedroogd en gemalen analysemateriaal, bereid volgens methode CMA/5/B.1, tot 1 mg afwegen in een erlenmeyer van 100 ml.  
4 ml geconcentreerd salpeterzuur en 3 ml geconcentreerd zwavelzuur toevoegen en omzwenken. De erlenmeyer aansluiten op een refluxkoeler. Na 15 minuten langs bovenaan 2 ml geconcentreerd waterstofperoxyde toevoegen en omzwenken. Na 15 minuten nogmaals 2 ml geconcentreerd waterstofperoxyde toevoegen, omzwenken en zacht verhitten tot koken, steeds onder refluxkoeling. Gedurende 20 minuten zacht laten koken. Na afkoelen 20 ml water toevoegen, mengen en filtreren door een ploofilter in een maatkolf van 50 ml. De erlenmeyer spoelen met water. Het residu op de filter meermaals naspoelen met water. Aanlengen tot de maatstreep en schudden. Een blanco-oplossing bereiden op identieke wijze, doch zonder staal af te wegen.

In punt 4.5 van dezelfde methode werd bijkomend een procedure uitgeschreven voor de destructie van compost met aqua regia onder refluxcondities conform EN 13650. De destructiemethode is als volgt:

### 4.5 Bereiding van de analyseoplossing voor de bepaling van de elementen arseen, cadmium, koper, lood, nikkel, zink en chroom, kwik en de totaalgehalten aan fosfor, kalium, calcium en magnesium

2 g gedroogd en gemalen analysemateriaal, bereid volgens methode CMA/5/B.1, tot 1 mg afwegen in een reactiekolf van minimaal 250 ml.  
Het monster bevochtigen met 0.5 tot 1 ml water. Voeg al mengend 21 ml geconcentreerd waterstofchloride en 7 ml geconcentreerd salpeterzuur toe, indien nodig, druppelsgewijs om

schuimvorming tegen te gaan. De reactiekolf aansluiten op een refluxkoeler. Laat de reactiekolf, onder refluxkoeling, op kamertemperatuur staan om een trage reactie van het organisch materiaal mogelijk te maken.

Opm.: De hoeveelheid toegevoegd zuur kan 0.85 g organisch materiaal oxideren. Bij grotere hoeveelheden, dient stapsgewijs additioneel salpeterzuur (1 ml voor elke 0.17g boven 0.85g) worden toegevoegd met een maximum van 10 ml.

Langzaam verhitten tot koken, steeds onder refluxkoeling. Gedurende 2 uur zacht laten koken. Na afkoelen filtreren door een plooi-filter en opvangen in een maatkolf van 100 ml. De reactiekolf spoelen met water. Het residu op de filter meermaals naspoelen met water. Aanlengen tot de maatstreep en schudden. Een blanco-oplossing bereiden op identieke wijze, doch zonder staal af te wegen.

### 3.3 Resultaten

#### 3.3.1 Verwerking van de bekomen ringtestresultaten

Van de 8 deelnemende laboratoria werden analyseresultaten van de 8 metalen (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn en Hg) na destructie met aqua regia bekomen. Elk laboratoria voerde minimaal een duplo analyse uit van deze destructie en bijhorende meting. De individuele analyseresultaten van de verschillende laboratoria zijn opgenomen in bijlage 2. In Tabel 5 is een overzicht gegeven van de gemiddelde waarde en meetspreiding per laboratorium en dit voor elke parameter. Ter vergelijking werd het analyseresultaat van het betreffende laboratoria bekomen tijdens de ringtest AARDE van maart 2006 weergegeven.

Tabel 5: Ringtestresultaten na verassing en na aqua regia (AR) destructie per laboratorium

	LAB 1		LAB 2		LAB 3	
	AR mg/kg ds	Verassing mg/kg ds	AR mg/kg ds	Verassing mg/kg ds	AR mg/kg ds	Verassing mg/kg ds
<b>As</b>	16.5 ± 2.6%	17.6	15.5 ± 6.6%	15.0	17.3 ± 6.1%	15.8
<b>Cd</b>	1.10 ± 9.2%	0.84	1.11 ± 10%	0.86	1.08 ± 0.7%	1.02
<b>Cr</b>	33.2 ± 2.9%	43.0	26.0 ± 6.1%	36.3	40.5 ± 3.3%	37.4
<b>Cu</b>	78.7 ± 2.4%	74.9	60.1 ± 6.1%	56.4	71.1 ± 2.5%	67.3
<b>Pb</b>	113 ± 13%	89.5	108 ± 3.8%	93.7	123 ± 0.6%	104
<b>Ni</b>	11.0 ± 4.4%	9.45	9.2 ± 1.3%	8.61	14.7 ± 8.2%	8.64
<b>Zn</b>	382 ± 0.6%	379	381 ± 7.3%	322	341 ± 3.7%	329
<b>Hg</b>	0.09 ± 4.8%	0.08	0.09	0.09	0.09 ± 8.3%	0.13

	LAB 4		LAB 5		LAB 6	
	AR mg/kg ds	Verassing mg/kg ds	AR mg/kg ds	Verassing mg/kg ds	AR mg/kg ds	Verassing mg/kg ds
<b>As</b>	11.3 ± 20%	9.15	13.0 ± 0%	13	<b>2.5 ± 15%</b>	-
<b>Cd</b>	0.90 ± 0.8%	0.69	1.00 ± 14%	0.76	1.07 ± 2.0%	-
<b>Cr</b>	34.2 ± 6.6%	35.7	24.0 ± 5.9%	32	34.4 ± 12%	-
<b>Cu</b>	66.3 ± 3.5%	66.3	53.0 ± 2.7%	56	68.4 ± 3.2%	-
<b>Pb</b>	98.5 ± 8.2%	122	79.5 ± 0.9%	72	98.8 ± 0.2%	-
<b>Ni</b>	12.7 ± 5.9%	8.71	9.5 ± 16%	6.5	10.8 ± 0.8%	-
<b>Zn</b>	320 ± 4.0%	290	308 ± 0.7%	314	380 ± 4.6%	-
<b>Hg</b>	-	0.09	0.05 ± 19%	0.066	0.08 ± 6.9	-

Aanduidingen in vet en schuingedrukt: uitschieters, verwijderd uit dataset voor verdere evaluatie.



	LAB 7		LAB 8	
	AR mg/kg ds	Verassing mg/kg ds	AR mg/kg ds	Verassing mg/kg ds
<b>As</b>	13.9 ± 3.9%	11.6	14.8 ± 15%	13.5
<b>Cd</b>	<b>0.3 ± 9.5%</b>	0.59	0.94 ± 19%	0.94
<b>Cr</b>	26.4 ± 2.1%	29.4	29.7 ± 1.1%	34.6
<b>Cu</b>	68.7 ± 4.5%	55.9	56.1 ± 0.5%	70.4
<b>Pb</b>	105 ± 26%	87.6	74.9 ± 4.5%	86.3
<b>Ni</b>	8.8 ± 5.0%	5.75	10.2 ± 7.9%	7.72
<b>Zn</b>	309 ± 13%	270	317 ± 2.7%	320
<b>Hg</b>	0.10 ± 13%	0.156	-	< 0.05

Uit deze resultaten werd per parameter de gemiddelde waarde berekend en de bijhorende relatieve standaarddeviatie. Deze meetwaarden werden vergeleken met de gemiddelde resultaten bekomen in de AARDE ringtest na toepassing van de traditionele destructiemethode. In Tabel 6 is een overzicht gegeven van deze verwerking, alsook een aanduiding van het aantal verwerkte resultaten, en de te toetsen normwaarde.

**Tabel 6: Overzicht resultaten na verassing en na aqua regia destructie**

	Norm mg/kg ds	Aqua regia destructie			Verassing ringtest resultaten		
		Aantal	Gemidd. mg/kg ds	RSD %	Aantal	Gemidd. mg/kg ds	RSD %
<b>As</b>	15/20*	7	14,6	14	11	14,1	16
<b>Cd</b>	1,5	7	1,03	8,3	11	0,83	14
<b>Cr</b>	70	8	31,0	18	12	36,4	13
<b>Cu</b>	90	8	65,3	13	12	68,4	16
<b>Pb</b>	120	8	100	16	12	92,2	15
<b>Ni</b>	20	8	10,9	18	11	8,7	21
<b>Zn</b>	300	8	342	10	12	320	9
<b>Hg</b>	1	8	0,08	21	10	0,08	46

\* Productnorm: 20 mg/kg ds, Kwaliteitsnorm: 15 mg/kg ds

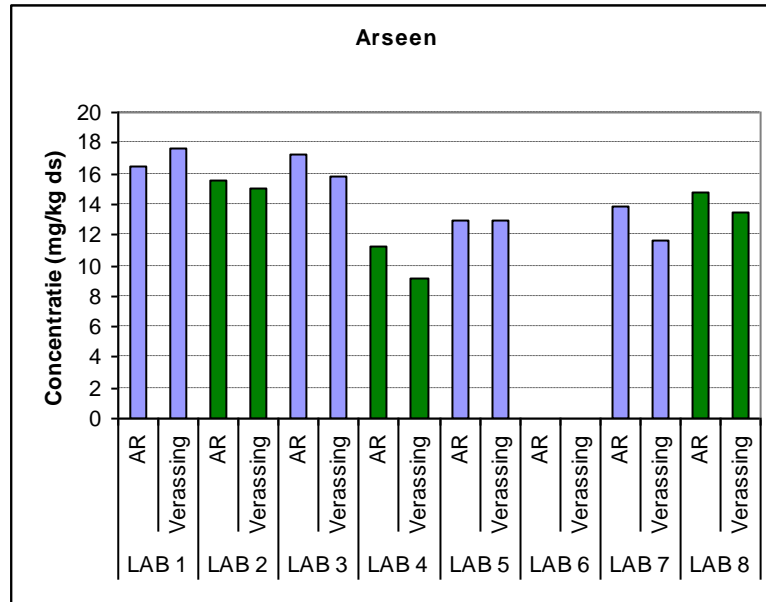
Uit deze resultaten kan afgeleid worden dat de meetspreidingen bekomen bij toepassing van de aqua regia destructie vergelijkbaar zijn met deze bij toepassing van de traditionele destructie. Enkel voor het element Hg wordt een significant verschil gedetecteerd, een verschil dat eerder kan toegeschreven worden aan het lage concentratieniveau.

In (Figuur 2, Figuur 4, Figuur 6, Figuur 8, Figuur 10, Figuur 12, Figuur 14 en Figuur 16) zijn per parameter en per laboratorium de individuele resultaten weergegeven.

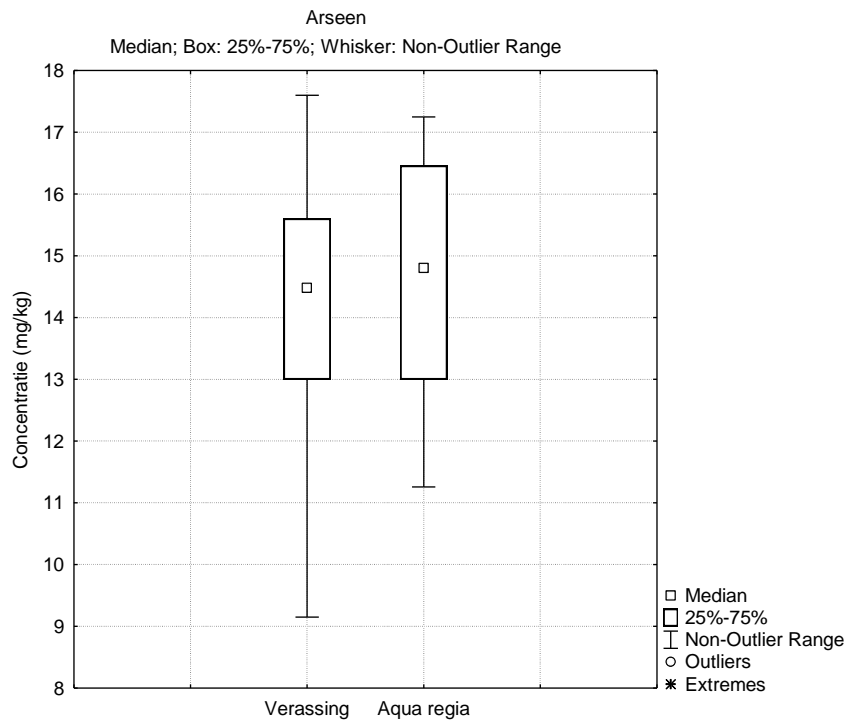
De resultaten per parameter en per destructiemethode werden grafisch verwerkt in een Box & Whisker plot. Een boxplot geeft op eenvoudige wijze de verdeling van de resultaten weer. Volgende statistische gegevens kunnen hieruit afgeleid worden: de mediaanwaarde, het 25ste percentiel, het 75ste percentiel, alsook de metingen die ver verwijderd liggen van de rest. De onderste lijn van de box wordt gevormd door de 25ste percentielwaarde, de bovenste lijn door de 75<sup>ste</sup> percentielwaarde, waardoor 50% van de metingen binnen de box liggen. De boxlengte komt dus overeen met de interkwartielwaarde (d.i. de 75ste percentielwaarde verminderd met de 25ste percentielwaarde). Het punt binnen in de box is de mediaanwaarde voor de groep van metingen. De metingen die 1,5 tot 3 boxlengtes verwijderd zijn van de boven- of ondergrens van de box worden outliers genoemd en

aangeduid door een cirkeltje (o). Tenslotte duidt de boxplot ook de grootste en de kleinste meetwaarde aan die net geen outlier zijn. De lijnen getrokken vanaf de grenzen van de box eindigen bij deze waarden en worden whiskers genoemd.

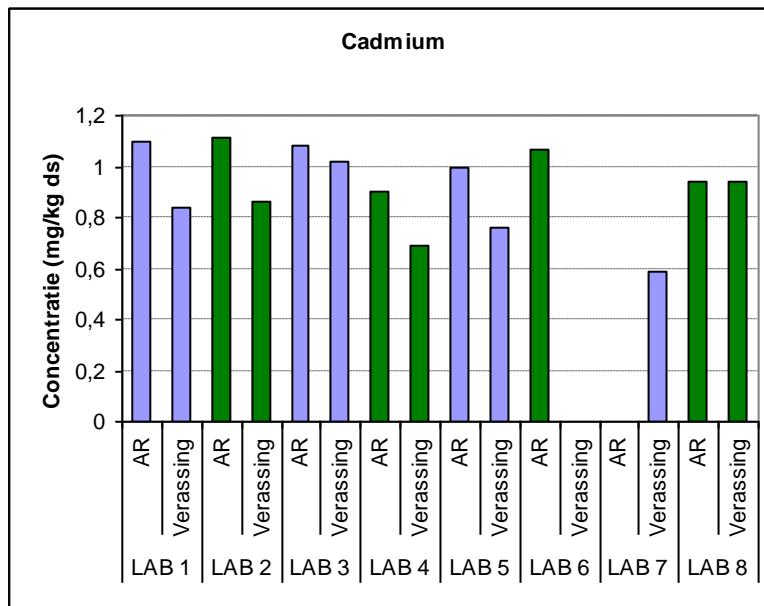
In Figuur 3, Figuur 5, Figuur 7, Figuur 9, Figuur 11, Figuur 13, Figuur 15 en Figuur 17 worden per parameter de Box & Whisker plots gegeven van de resultaten bekomen na verassing en na aqua regia ontsluiting.



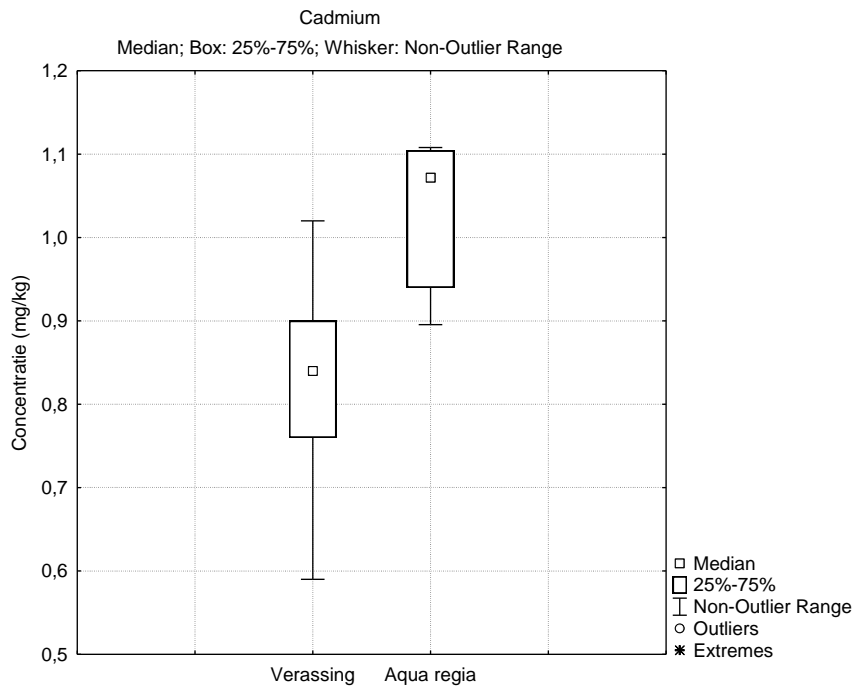
**Figuur 2: As resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie**



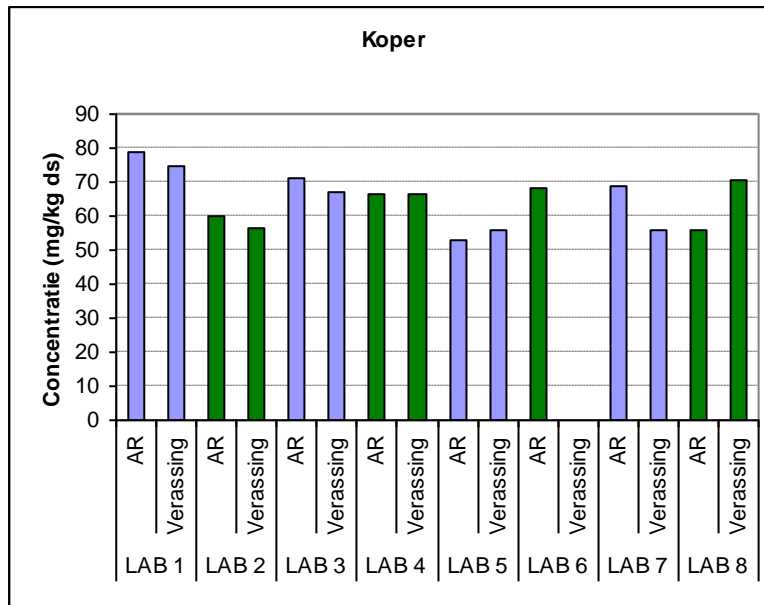
**Figuur 3: Box&Whisker plot voor arseen**



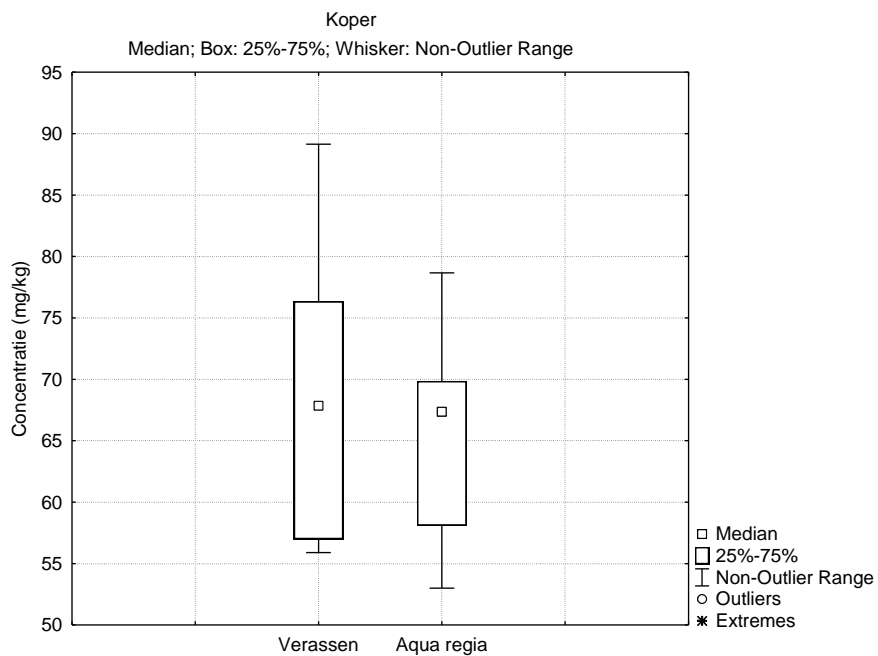
**Figuur 4: Cd resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie**



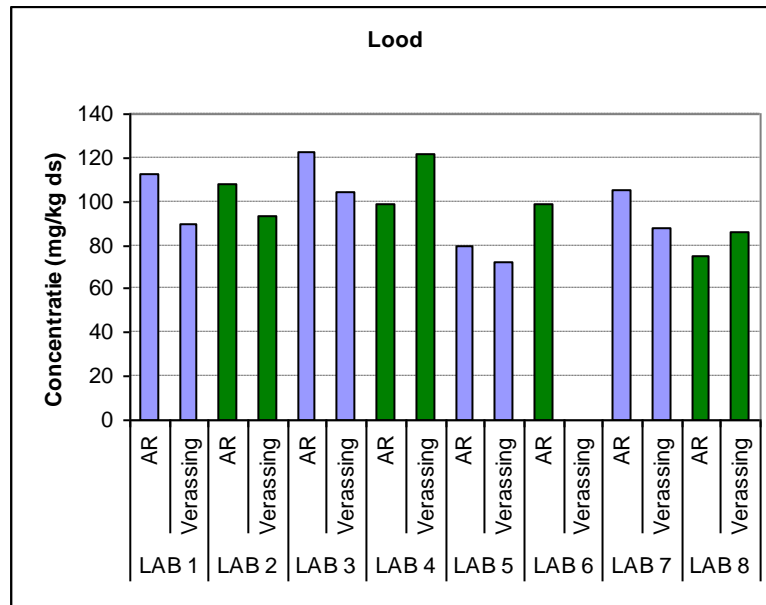
**Figuur 5: Box&Whisker plot voor cadmium**



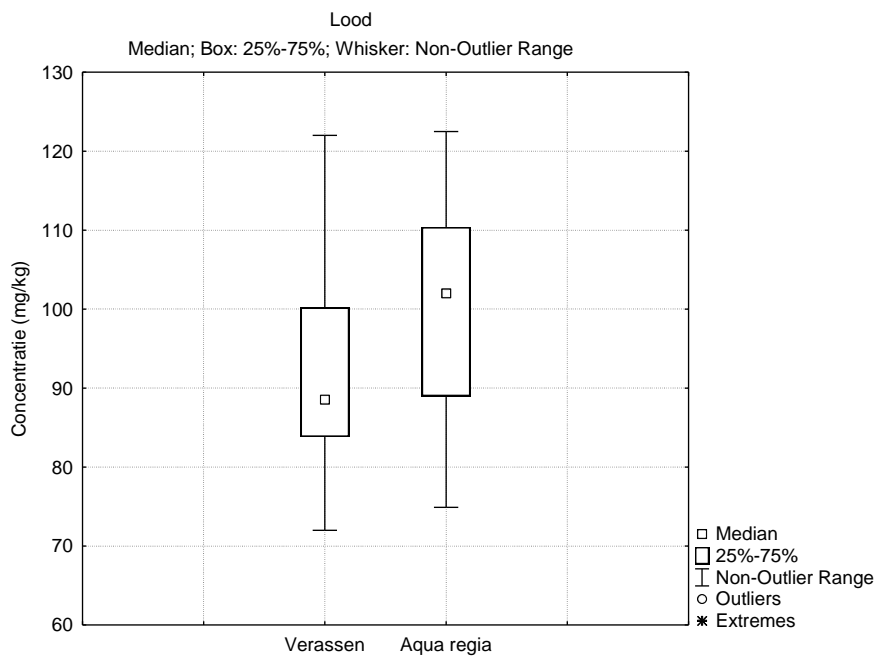
**Figuur 6: Cu resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie**



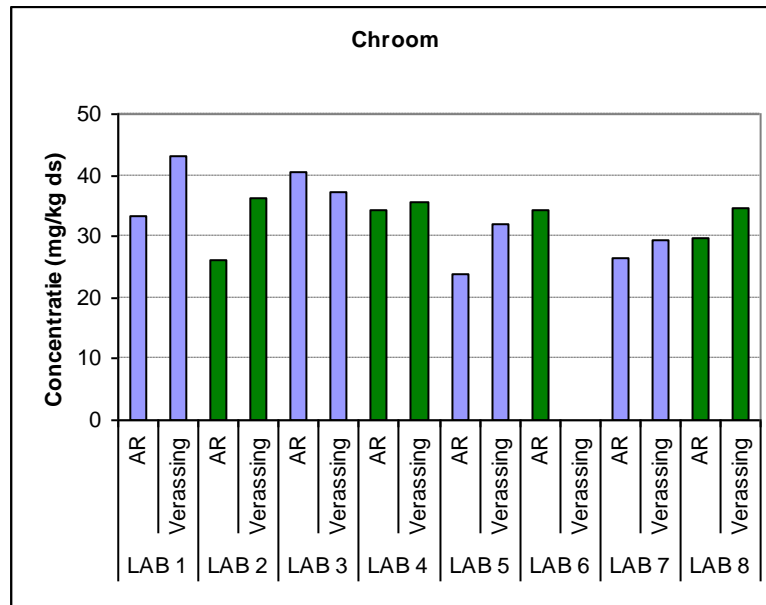
**Figuur 7: Box&Whisker plot voor koper**



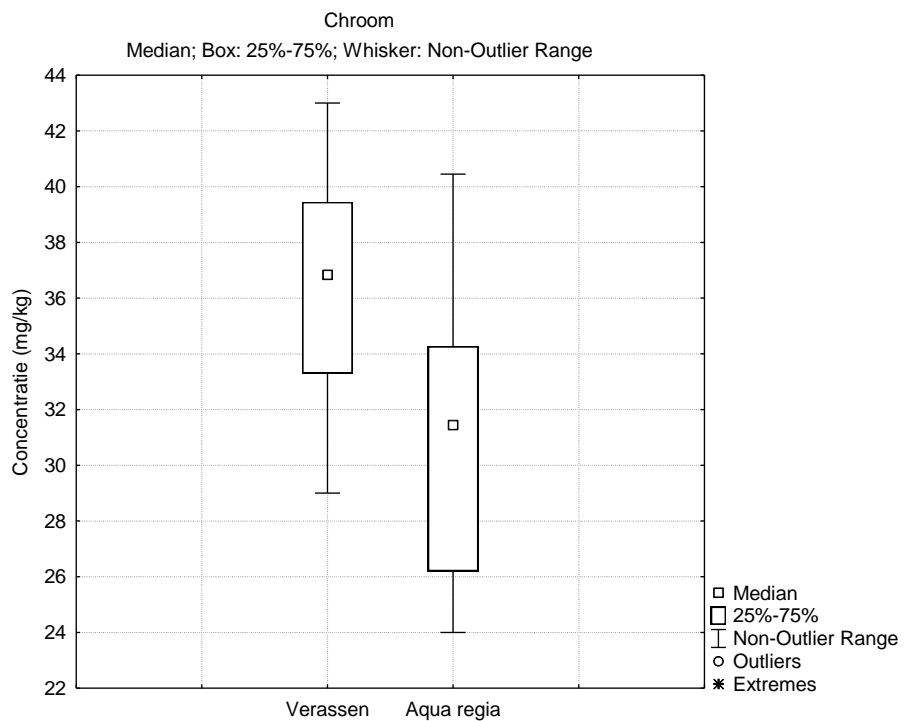
**Figuur 8: Pb resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie**



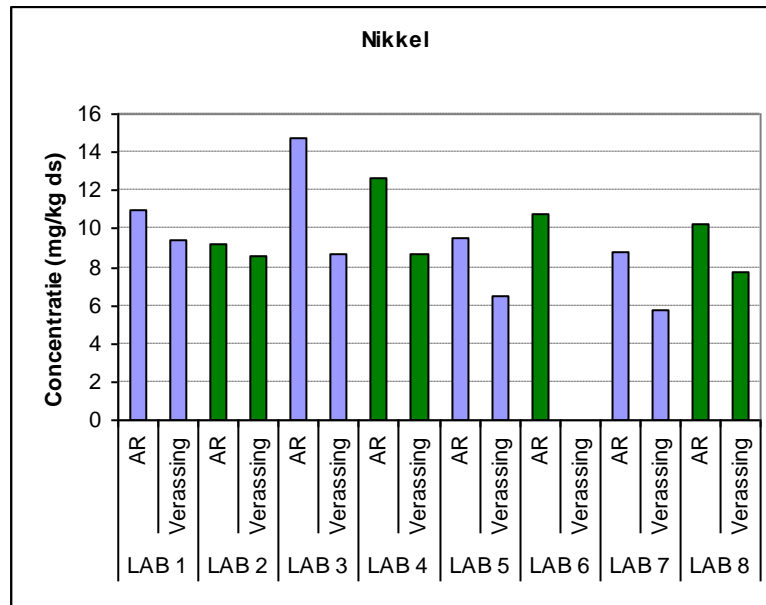
**Figuur 9: Box&Whisker plot voor lood**



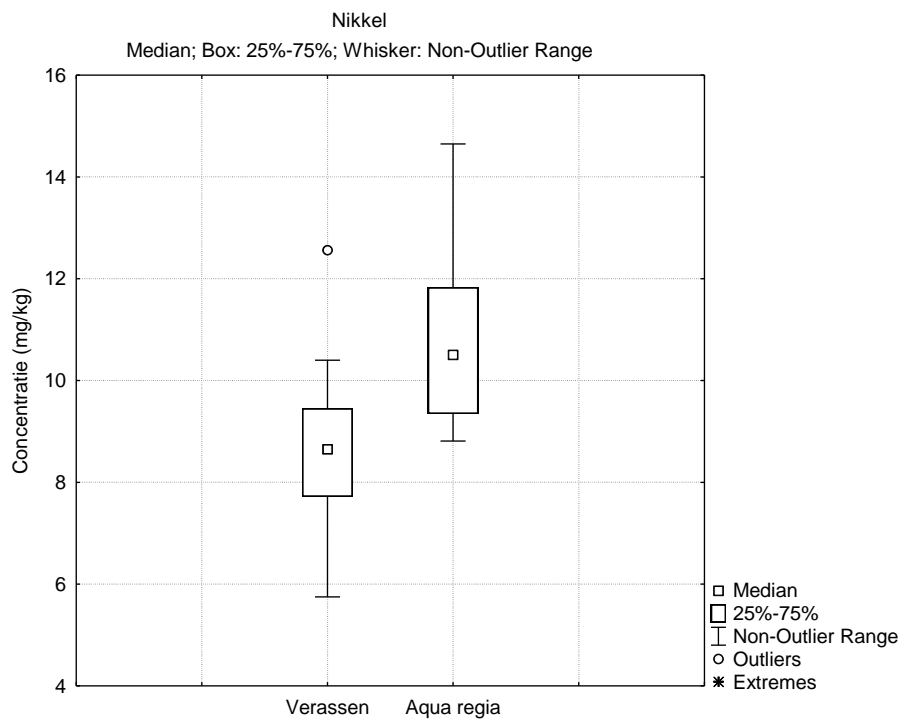
**Figuur 10: Cr resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie**



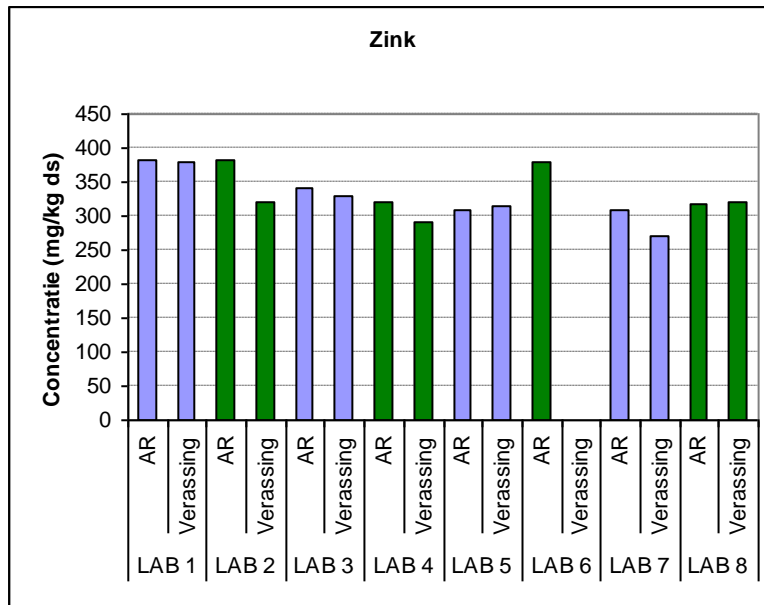
**Figuur 11: Box&Whisker plot voor chroom**



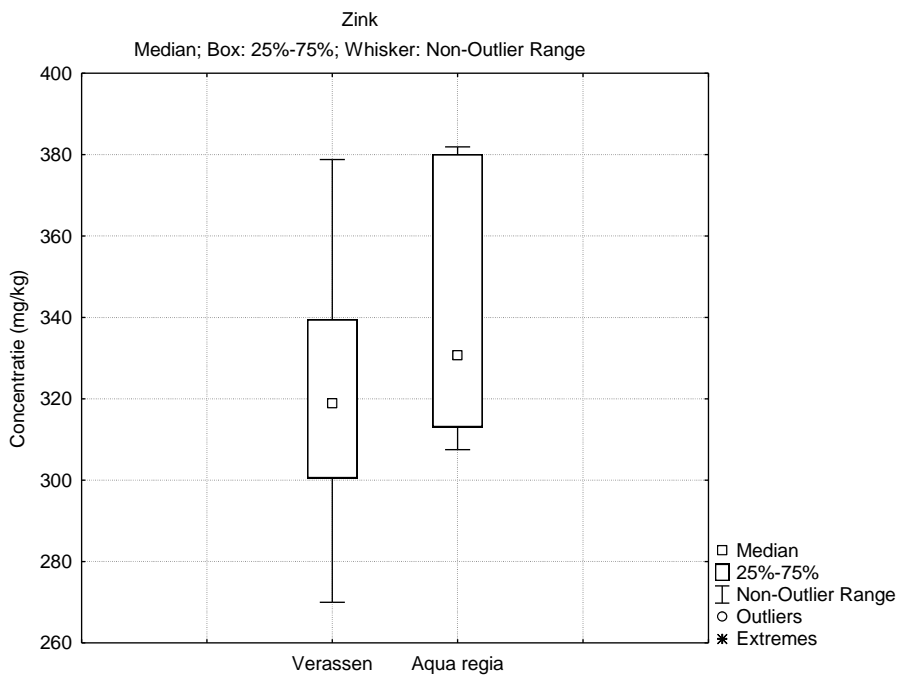
**Figuur 12: Ni resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie**



**Figuur 13: Box&Whisker plot voor nikkel**

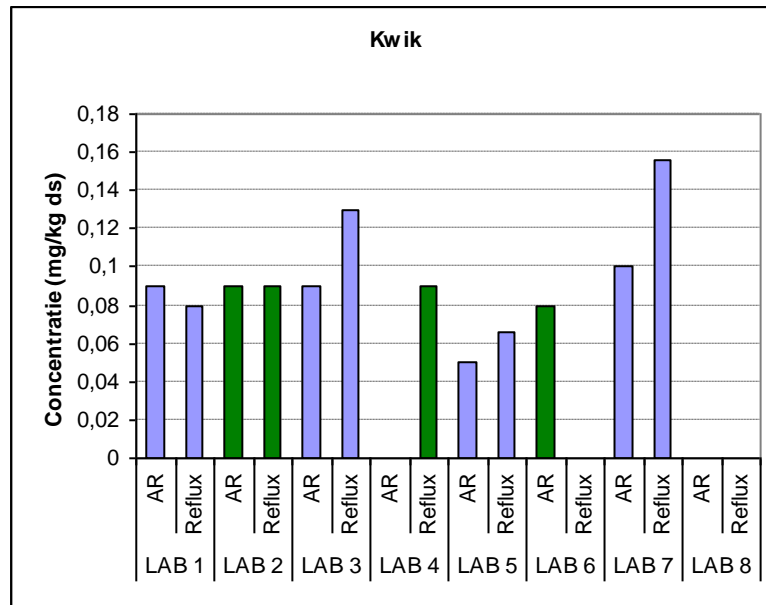


**Figuur 14: Zn resultaten per laboratorium na verassing en aqua regia destructie**

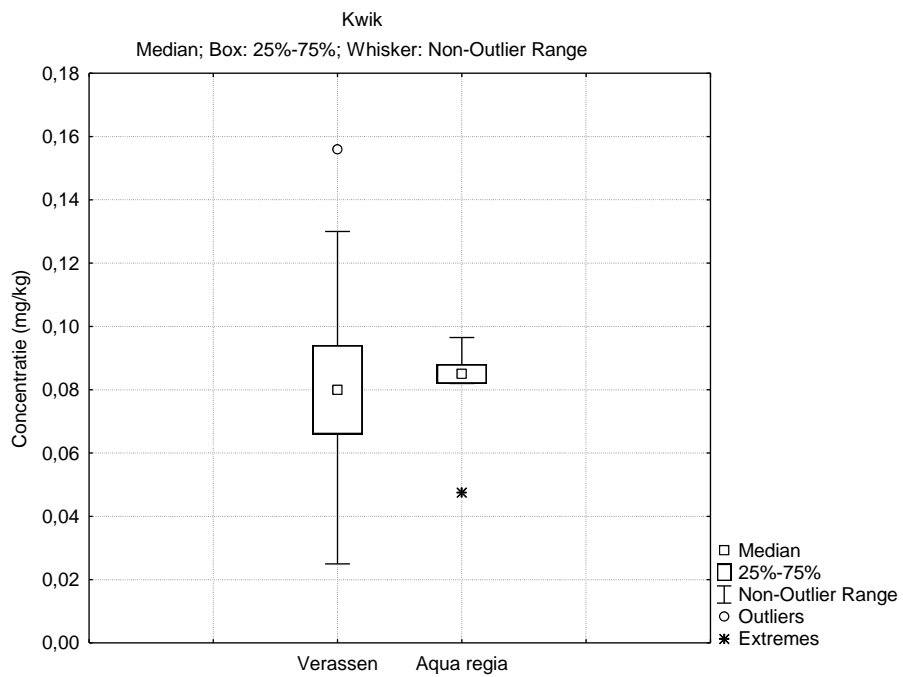


**Figuur 15: Box&Whisker plot voor zink**





**Figuur 16: Hg resultaten per laboratorium na reflux en aqua regia destructie**



**Figuur 17: Box&Whisker plot voor kwik**

### 3.3.2 Bespreking resultaten

Bij de evaluatie van de destructiemethode werd eveneens de monstervoorbehandeling meegenomen als een mogelijke variabele. Aan de laboratoria werd een gehomogeniseerd, niet-gedroogd compostmonster bezorgd. De laboratoria dienden zelf het compostmonster te drogen bij 70°C en te zeven over 1 mm (eventueel met verfijnen).

Om te kunnen vaststellen of de bekomen resultaten met beide destructiemethoden (verassing t.o.v. aqua regia) al dan niet significant verschillend zijn, werden de individuele meetwaarden per parameter onderworpen aan een gepaarde T-test (2-zijdig, 95% betrouwbaarheidsinterval).

Bij vergelijking van de As resultaten bekomen na de aqua regia destructie en na verassing worden er geen significante verschillen waargenomen, noch in concentratieniveau, noch in meetspreiding.

Bij evaluatie van de elementen Cu, Pb, Zn en Hg worden niet significant verschillende resultaten bekomen. Beide methoden resulteren bijgevolg in vergelijkbare resultaten zowel binnen 1 laboratorium als tussen de laboratoria. Wel wordt door een aantal laboratoria uitschieters waargenomen voor Pb en Zn bij het uitvoeren van duplo analyses. Deze kunnen waarschijnlijk toegeschreven worden aan de heterogeniteit van het compostmonster. Niettegenstaande een goede homogenisatie van het compostmonster wordt uitgevoerd, kunnen steeds uitschieters bekomen worden. Bijgevolg is het voor compost ook aangewezen om voldoende monster in bewerking te nemen tijdens de destructie om alzo het effect van heterogeniteit maximaal mogelijk te ondervangen. In de voorgeschreven methode wordt 2 gram vooropgesteld.

De resultaten van de elementen Cd en Ni duiden op een significant verhoogde meetwaarde voor dit compostmonster na toepassing van de aqua regia destructie. Deze verhogingen worden waargenomen zowel in de vergelijkende resultaten binnen 1 labo (Figuur 4 en Figuur 12) als bij de vergelijkende data van de gemiddelde waarden (Figuur 5 en Figuur 13). Voorafgaandelijk aan de ringtest werd aangegeven dat het gebruik van HCl als destructiemiddel mogelijk problemen kon veroorzaken bij AAS metingen. Door minstens 1 laboratorium werd de Cd bepaling uitgevoerd met grafietoven-AAS. Het laboratorium heeft aangegeven dat de destructie met HNO<sub>3</sub>:HCl geen specifieke problemen oplevert.

Voor het element Cr werd voor dit compostmonster een significant verlaagde meetwaarde bekomen na toepassing van de aqua regia destructie. Deze verlaging wordt waargenomen zowel in de vergelijkende resultaten binnen 1 labo (Figuur 10) als bij de vergelijkende data van de gemiddelde waarden (Figuur 11).

Op basis van deze resultaten kan gesteld worden dat voor de elementen Cr, Cd en Ni er een significante afwijking is voor dit compostmonster bij toepassing van de aqua regia destructie. Voor de elementen As, Cu, Hg, Pb en Zn worden geen afwijkende meetwaarden genoteerd.

### 3.3.3 Implementatie aqua regia destructie methode

Gezien compost en het vastleggen van de analysemethoden voor compost niet alleen een bevoegdheid is van de Vlaamse Overheid, maar ook een Federale bevoegdheid, is het noodzakelijk dat bij aanpassing van methoden deze door beide instanties worden erkend. Het voorstel tot implementatie van de aqua regia destructie voor compost (en bodemverbeterende middelen) werd bijgevolg voorgelegd aan de Federale Overheidsdienst (FOD) Volksgezondheid. Bij dit overleg werd aangegeven dat momenteel het volgende Ministerieel Besluit gepubliceerd is:

Publicatie : 2006-02-28

FEDERALE AGENTSCHAP VOOR DE VEILIGHEID VAN DE VOEDSELKETEN

14 FEBRUARI 2006. - Ministerieel besluit betreffende de handel in meststoffen, bodemverbeterende middelen en teeltsubstraten

.....

Besluit :

Artikel 1. De ontledingen van de monsters van meststoffen, bodemverbeterende middelen, teeltsubstraten, zuiveringslib en alle producten bedoeld in de verordening nr. 2003/2003 van het Europees Parlement en de Raad van 13 oktober 2003 inzake meststoffen en het koninklijk besluit van 7 januari 1998 betreffende de handel in meststoffen, bodemverbeterende middelen en teeltsubstraten worden uitgevoerd *volgens de methoden die door de Europese Gemeenschap zijn vastgesteld. Bij ontstentenis hiervan worden de ontledingen uitgevoerd volgens de methoden die goedgekeurd zijn door de Benelux Economische Unie. Bij ontstentenis hiervan worden de ontledingen uitgevoerd volgens de methoden die in gebruik zijn in de laboratoria van het Federale Agentschap voor de Veiligheid van de Voedselketen (FAVV). De teksten van laatste genoemde methoden kunnen bij deze laboratoria verkregen worden.*

.....

Op dit moment is er nog onduidelijkheid of met de term '*methoden die door de Europese Gemeenschap zijn vastgesteld*' gerefereerd wordt naar de bestaande EN methoden (opgesteld binnen CEN/TC 223). Gezien het huidige KB meststoffen momenteel in herziening is, werd door de Federale Overheidsdienst (FOD) Volksgezondheid aan het FAVV-controlebeleid de juridische interpretatie van de term 'vastgestelde EG-methoden' gevraagd. In de herziene versie van het KB meststoffen, kan eventueel een aangepaste beschrijving van de toe te passen methode worden opgenomen. In afwachting van de verduidelijking van deze term, zal nog geen standpunt worden ingenomen naar toe te passen destructiemethode. Deze lopende acties zullen verder worden opgevolgd binnen de Werkgroep Compost. Deze werkgroep staat onder toezicht van OVAM en experts van OVAM, VLACO, FAVV, Agrolab-ILVO, FOD Volksgezondheid en VITO zijn hierbij vertegenwoordigd.

## 4 BESLUIT

Tijdens de OVAM AARDE ringtest van maart 2006 werden voor de bepaling van de parameter As geen significante problemen gedetecteerd. Vergelijkende analyses van As na verassing bij 450°C en na aqua regia duiden aan dat er gelijkwaardige resultaten worden bekomen.

Op basis van de resultaten van de ringtest kan gesteld worden dat voor de elementen Cd en Ni significant hogere concentraties voor dit compostmonster worden bekomen bij toepassing van de aqua regia destructie, terwijl voor Cr significant lagere meetwaarden worden bekomen. Voor de elementen As, Cu, Hg, Pb en Zn worden geen afwijkende meetwaarden genoteerd.

Gezien de acceptatie van de aanpassing van analysemethoden voor compost zowel een Vlaamse als een Federale bevoegdheid is, is een overleg lopende tussen de verschillende betrokken partijen. Een aantal acties zijn lopende om na te gaan of de Europese standaardmethode EN 13650: 2001 *Bodemverbeterende middelen en groeimedia – Extractie van in koningswater oplosbare elementen* kan geïmplementeerd worden als de referentiemethode.

Verdere acties naar eventuele implementatie van de aqua regia destructiemethode zullen verder worden opgevolgd binnen de OVAM Werkgroep Compost waaraan vertegenwoordigers van de verschillende betrokken partijen deelnemen.

## 5 REFERENTIES

---

<sup>1</sup> EN 13650: 2001 Bodemverbeterende middelen en groeimedia – Extractie van in koningswater oplosbare elementen.

<sup>2</sup> EN 13650: 2001 Bodemverbeterende middelen en groeimedia – Extractie van in koningswater oplosbare elementen.

<sup>3</sup> J.W.A. Lustenhouwer en J. Hin, *Zware Metalen in Compost; bemonstering en analyse*, Ministerie van VROM, Afvalstoffen 42, Staatsuitgeverij/DOP, 's Gravenhage, 1988.

<sup>4</sup> *Methodenbuch zur Analyse von Kompost*, Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V., Stuttgart, 1994.

<sup>5</sup> T.H. Christensen, *Comparison of Methods for preparation of municipal compost for analysis of metals by atomic absorption spectrometry*, Intern. J. Environ. Anal. Chem., vol 12 (1982), 211-221.

# Bijlage 1

## **Betreft: Evaluatie aqua regia destructiemethode voor compost**

Geachte mevrouw,  
Geachte heer,

Tot op heden werd in het kader van compostanalyses (OVAM, parameterpakket 5) de gehalten van de metalen Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn en Hg bepaald. Met het ministerieel besluit van 28 juni 2005 houdende bepaling van de analysepakketten waarvoor laboratoria kunnen erkend worden, werd arseen toegevoegd bij de metalen. In het wettelijk kader 'secundaire grondstoffen' is immers ook voor arseen een norm vastgelegd. Bijgevolg wordt de parameter arseen in de OVAM ringtest van maart 2006 mee opgenomen.

Momenteel worden voor deze analyses steeds 2 destructiemethoden toegepast, enerzijds voor de bepaling van de metalen (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni en Zn) een verassing bij 450°C, waarbij het veraste materiaal wordt opgelost in HNO<sub>3</sub>, en anderzijds voor de bepaling van Hg een zuurdestructie onder reflux. Voor de parameter As werd voor de OVAM ringtest van maart 2006 eveneens de verassingsmethode vooropgesteld.

Op vraag van diverse laboratoria en in het kader van maximale implementatie van de Europese normmethoden werd door de OVAM aan VITO om technische ondersteuning gevraagd bij de evaluatie van de aqua regia destructiemethode voor compostanalyses, alsook een evaluatie van de As resultaten.

In deze studie zal onderzocht worden of de aqua regia destructiemethode onder reflux (conform EN 13650: 2001 Bodemverbeterende middelen en groeimmedia – Extractie van in koningswater oplosbare elementen) resulteert in vergelijkbare resultaten met de huidige destructiemethoden. Daarenboven laat de aqua regia destructie methode toe om slechts 1 destructie uit te voeren voor de bepaling van alle metalen (incl. Hg).

Vrijblijvend vragen wij aan uw laboratorium om deel te nemen aan deze vergelijkende studie. Hiervoor vragen wij u het OVAM ringtestmonster (maart 2006) van compost labonummer/5.A/0315 in duplo te destrueren volgens de methode toegevoegd in bijlage (CMA/2/IV/6 punt 4.5). De parameters As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn en Hg dienen op dit destruaat bepaald te worden. De resultaten van de OVAM ringtest zullen bij de verwerking als vergelijkende referentiewaarde worden gebruikt. Gelieve door reply op deze mail uw medewerking aan deze vergelijkende studie al dan niet te bevestigen zodat een beeld kan gevormd worden van de deelnemende laboratoria.

Gelieve de resultaten van deze vergelijkende studie ten laatste op 26 april 2006 mede te delen aan Chris Vanhoof ([christine.vanhoof@vito.be](mailto:christine.vanhoof@vito.be)). De resultaten kunt u invullen in het bijgevoegde invulformulier.

Voor bijkomende vragen kan u steeds terecht bij Chris Vanhoof (014/33 50 38).

Hoogachtend,

Kristof Tirez



## Invulformulier

### Compost - aqua regia destructie

Periode : 03.2006

Laboratorium	
Contactpersoon	

#### RESULTATEN

	<i>Meting 1</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Meting 2</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Gemiddelde</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>RSD</i> <i>%</i>
As			#DIV/0!	#DIV/0!
Cd			#DIV/0!	#DIV/0!
Cr			#DIV/0!	#DIV/0!
Cu			#DIV/0!	#DIV/0!
Pb			#DIV/0!	#DIV/0!
Ni			#DIV/0!	#DIV/0!
Zn			#DIV/0!	#DIV/0!
Hg			#DIV/0!	#DIV/0!

#### OPMERKINGEN ANALYSE

	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	

## BEREIDING VAN EXTRACTEN EN ANALYSEOPLOSSINGEN

### 1 PRINCIPE

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/IV/C.6 van mei 1994.

Vers analysemateriaal wordt bij kamertemperatuur geëxtraheerd met water en met een ammonium-acetaatbuffer bij pH 4,65.

Het waterig extract dient voor de bepaling van de nitraatstikstof en de ammoniumstikstof, de chloriden en de elektrische geleidbaarheid.

Het ammoniumacetaat-extract dient voor de bepaling van extraheerbare gehalten aan fosfor, kalium, calcium en magnesium.

Gedroogd en gemalen analysemateriaal (CMA/5/B.1) wordt verast bij 450°C, en de as opgelost met verdund salpeterzuur.

Deze analyseoplossing dient voor de bepaling van de zware metalen cadmium, koper, lood, nikkel, zink en chroom en voor de totaalgehalten aan fosfor, kalium, calcium en magnesium.

Gedroogd en gemalen analysemateriaal (CMA/5/B.1) wordt onder reflux gedestreeerd met een mengsel van salpeterzuur, zwavelzuur en waterstofperoxyde. Deze analyseoplossing dient voor de bepaling van kwik.

### 2 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 2.1 erlenmeyers van 500 ml, glas, met brede hals
- 2.2 kwarts kroesjes, inhoud 25 ml
- 2.3 moffeloven met regelbare temperatuur bij 450 + 10°C
- 2.4 glazen bekers van 100 ml, hittebestendig
- 2.5 verwarmplaat met regelbare temperatuur bij 90 + 10°C
- 2.6 erlenmeyers van 100 ml met slijpstuk, pyrex
- 2.7 asvrije papieren ploofilter
- 2.8 snelle papier ploofilter
- 2.9 schudtoestel
- 2.10 horlogeglas
- 2.11 maatkolf van 100 en 50 ml
- 2.12 refluxkoeler
- 2.13 reactiekolf van minimaal 250 ml

### 3 REAGENTIA

- 3.1 ammoniumacetaat-buffer pH 4,65; 38,54g ammoniumacetaat onder zacht opwarmen oplossen in 500 ml water in een beker van 1 l, afkoelen en 300 ml water toedienen, 20 ml geconcentreerd azijnzuur (96 %, d. 1,05) toevoegen en afkoelen. Terwijl de pH gemeten wordt, geconcentreerd azijnzuur (96 %, d. 1,05) toedruppelen tot pH 4,65. Overgieten in een maatkolf van 1 l, aanlengen en schudden.
- 3.2 verdund salpeterzuur ong. 7 M; 1 l geconcentreerd salpeterzuur (3.3) mengen met 1 l water en afkoelen.
- 3.3 geconcentreerd salpeterzuur, 65 % d. 1,40
- 3.4 geconcentreerd zwavelzuur, 96 % d. 1,84
- 3.5 geconcentreerd waterstofperoxyde, 30 % d. 1,11
- 3.6 *geconcentreerd waterstofchloride, 37 % d. 1,18*

## 4 ANALYSEPROCEDURE

Bepaal de volumedichtheid van het analysemonster conform de compendiummethode CMA/2/IV/24.

### 4.1 Bereiding van het waterig extract

Weeg een gewichtsequivalent af van 50 ml vers analysemateriaal in een erlenmeyer van 500 ml, berekend op basis van de volumedichtheidsbepaling (CMA/2/IV/24). Voeg 250 ml water toe en extraheer gedurende 1 uur gebruik makend van een schudtoestel.

Filtreren door een ploofilter. De eerste portie van het filtraat weggooien. Bij een te langzaam verloop van de filtratie kan een alternatieve scheidingsmethode (vacuumfiltratie, centrifugatie, decantatie, ...) gebruikt worden.

Indien meer dan 20 % van het materiaal (gewichtspersent in de droge stof, volgens methode CMA/2/IV/21) groter is dan 20 mm, worden de hoeveelheden met een factor 5 verhoogd en worden aangepaste recipiënten gebruikt.

Het extract kan in een plastic fles in de koelkast bewaard worden. Het is echter wenselijk onverwijld met de bepalingen verder te gaan.

### 4.2 Bereiding van het ammoniumacetaat-extract

Weeg een gewichtsequivalent af van 50 ml vers analysemateriaal in een erlenmeyer van 500 ml, berekend op basis van de volumedichtheidsbepaling (CMA/2/IV/24). Voeg 250 ml ammoniumacetaat-buffer toe en extraheer gedurende 1 uur gebruik makend van een schudtoestel. Filtreren door een ploofilter. De eerste portie van het filtraat weggooien.

Indien meer dan 20 % van het materiaal (gewichtspersent in de droge stof, volgens methode CMA/2/IV/21) groter is dan 20 mm, worden de hoeveelheden van het analysemateriaal en het water met een factor 5 verhoogd en worden aangepaste recipiënten gebruikt.

Het extract kan in een plastic fles in de koelkast bewaard worden. Het is echter wenselijk onverwijld met de bepalingen van fosfor, kalium, calcium en magnesium verder te gaan. De ammoniumacetaat-buffer doet dienst als blanco-oplossing.

### 4.3 Bereiding van de analyseoplossing voor de bepaling van de zware metalen **arseen, cadmium, koper, lood, nikkel, zink en chroom**, en de totaalgehalten aan fosfor, kalium, calcium en magnesium

2 g gedroogd en gemalen analysemateriaal, bereid volgens methode CMA/5/B.1, afwegen tot op 1 mg in een kwarts kroesje, in een koude moffeloven plaatsen, de temperatuur verhogen tot  $450 \pm 10^\circ\text{C}$  en gedurende minimaal 6 u bij deze temperatuur verassen tot de as grijs tot roodbruin is. Na afkoelen de as met 20 ml verdund salpeterzuur overbrengen in een beker van 100 ml en naspoelen met wat water. Het kroesje naspoelen met 10 ml verdund salpeterzuur en vervolgens met wat water. Alles overbrengen in de beker van 100 ml. Water toevoegen tot maximaal 50 ml. De beker afdekken met een horlogeglas en gedurende 30 minuten digerezen op een verwarmplaat bij  $90 \pm 10^\circ\text{C}$ . Na afkoelen filtreren door een ploofilter in een maatkolf van 100 ml. Horlogeglas en beker spoelen met water. Het residu op de filter meermaals naspoelen met water. Aanlengen tot de maatstreep en schudden. De analyseoplossing dient kleurloos te zijn, zoniet moet gedurende langere tijd verast worden. Een blanco-oplossing bereiden op identieke wijze, doch zonder staal af te wegen.

#### 4.4 Bereiding van de analyseoplossing voor de bepaling van kwik

1 g gedroogd en gemalen analysemateriaal, bereid volgens methode CMA/5/B.1, tot 1 mg afwegen in een erlenmeyer van 100 ml.  
4 ml geconcentreerd salpeterzuur en 3 ml geconcentreerd zwavelzuur toevoegen en omzwenken. De erlenmeyer aansluiten op een refluxkoeler. Na 15 minuten langs bovenaan 2 ml geconcentreerd waterstofperoxyde toevoegen en omzwenken. Na 15 minuten nogmaals 2 ml geconcentreerd waterstofperoxyde toevoegen, omzwenken en zacht verhitten tot koken, steeds onder refluxkoeling. Gedurende 20 minuten zacht laten koken. Na afkoelen 20 ml water toevoegen, mengen en filtreren door een ploofilter in een maatkolf van 50 ml. De erlenmeyer spoelen met water. Het residu op de filter meermaals naspoelen met water. Aanlengen tot de maatstreep en schudden. Een blanco-oplossing bereiden op identieke wijze, doch zonder staal af te wegen.

#### 4.5 *Bereiding van de analyseoplossing voor de bepaling van de elementen arseen, cadmium, koper, lood, nikkel, zink en chroom, kwik en de totaalgehalten aan fosfor, kalium, calcium en magnesium*

*2 g gedroogd en gemalen analysemateriaal, bereid volgens methode CMA/5/B.1, tot 1 mg afwegen in een reactiekolf van minimaal 250 ml.  
Het monster bevochtigen met 0.5 tot 1 ml water. Voeg al mappend 21 ml geconcentreerd waterstofchloride en 7 ml geconcentreerd salpeterzuur toe, indien nodig, druppelsgewijs om schuimvorming tegen te gaan. De reactiekolf aansluiten op een refluxkoeler. Laat de reactiekolf, onder refluxkoeling, op kamertemperatuur staan om een trage reactie van het organisch materiaal mogelijk te maken.*

*Opm.: De hoeveelheid toegevoegd zuur kan 0.85 g organisch materiaal oxideren. Bij grotere hoeveelheden, dient stapsgewijs additioneel salpeterzuur (1 ml voor elke 0.17g boven 0.85g) worden toegevoegd met een maximum van 10 ml.*

*Langzaam verhitten tot koken, steeds onder refluxkoeling. Gedurende 2 uur zacht laten koken. Na afkoelen filtreren door een ploofilter en opvangen in een maatkolf van 100 ml. De reactiekolf spoelen met water. Het residu op de filter meermaals naspoelen met water. Aanlengen tot de maatstreep en schudden. Een blanco-oplossing bereiden op identieke wijze, doch zonder staal af te wegen.*

## 5 REFERENTIE

- NBN EN 13652:2001 Bodemverbeterende middelen en groeimedia – Extractie van in water oplosbare voedingsstoffen en elementen.
- *NBN EN 13650:2001 Bodemverbeterende middelen en groeimedia – Extractie van in koningswater oplosbare elementen.*

# Bijlage 2

## Compost - aqua regia destructie

Periode : 03.2006

Laboratorium	LAB 1
Contactpersoon	

### RESULTATEN

	<i>Meting 1</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Meting 2</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Meting 3</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Gemiddelde</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>RSD</i> <i>%</i>
As	17	17	16	16,5	2,6
Cd	1,0	1,2	1,1	1,10	9,2
Cr	32	34	34	33,2	2,9
Cu	80	79	77	78,7	2,4
Pb	129	103	107	113	12,8
Ni	11	11	11	11,0	4,1
Zn	546	384	380	382	0,6
Hg	0,091	0,085	0,15	0,09	4,8

## Compost - aqua regia destructie

Periode : 03.2006

Laboratorium	LAB 2
Contactpersoon	

### RESULTATEN

	<i>Meting 1</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Meting 2</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Gemiddelde</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>RSD</i> <i>%</i>
As	16,2	14,8	15,5	6,6
Cd	1,03	1,19	1,11	10,3
Cr	27,1	24,9	26,0	6,1
Cu	62,7	57,5	60,1	6,1
Pb	104,9	110,7	107,8	3,8
Ni	9,16	9,33	9,2	1,3
Zn	361,1	400,3	380,7	7,3
Hg	0,09		0,09	

### OPMERKINGEN ANALYSE

	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>	
		meetwaarde voor kwik bedraagt 0,431 mg/kg ds en is reproduceerbaar op ander tijdstip; komt echter niet overeen met meting 1 en met meting cfr CMA/2/IV/20	

## Compost - aqua regia destructie

Periode : 03.2006

Laboratorium	LAB 3
Contactpersoon	

### RESULTATEN

	<i>Meting 1</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Meting 2</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Gemiddelde</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>RSD</i> <i>%</i>
As	18	16,5	17,3	6,1
Cd	1,08	1,07	1,1	0,7
Cr	41,4	39,5	40,5	3,3
Cu	72,3	69,8	71,1	2,5
Pb	122	123	122,5	0,6
Ni	15,5	13,8	14,7	8,2
Zn	332	350	341,0	3,7
Hg	0,09	0,08	0,1	8,3



## Compost - aqua regia destructie

Periode : 03.2006

Laboratorium	LAB 4
Contactpersoon	

### RESULTATEN

	<i>Meting 1</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Meting 2</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Meting 3</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Gemiddelde</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>RSD</i> <i>%</i>
As	10,61	9,41	13,75	11,3	19,9
Cd	0,904	0,894	0,890	0,9	0,8
Cr	36,7	33,5	32,3	34,2	6,6
Cu	64,1	68,7	66,1	66,3	3,5
Pb	89	101	105	98,5	8,2
Ni	12,13	13,54	12,43	12,7	5,9
Zn	308	319	334	320,4	4,0
Hg	/	/	/		

### OPMERKINGEN ANALYSE

Hg	De kwikbepaling op deze analyse-oplossing lukt niet met CV-AAS. Bij toevoeging van SnCl <sub>2</sub> treedt er een overvloedige schuimvorming op.
----	---

## Compost - aqua regia destructie

Periode : 03.2006

Laboratorium	LAB 5
Contactpersoon	

### RESULTATEN

	<i>Meting 1</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Meting 2</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Gemiddelde</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>RSD</i> <i>%</i>
As	13	13	13,0	0,0
Cd	0,9	1,1	1,0	14,1
Cr	25	23	24,0	5,9
Cu	52	54	53,0	2,7
Pb	79	80	79,5	0,9
Ni	8,4	10,5	9,5	15,7
Zn	309	306	307,5	0,7
Hg	0,054	0,041	0,0	19,4

## Compost - aqua regia destructie

Periode : 03.2006

Laboratorium	LAB 6
Contactpersoon	

### RESULTATEN

	<i>Meting 1</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Meting 2</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Gemiddelde</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>RSD</i> <i>%</i>
As	2,22	2,75	2,5	15,0
Cd	1,09	1,06	1,07	2,0
Cr	37,39	31,36	34,4	12,4
Cu	66,85	69,93	68,4	3,2
Pb	98,94	98,70	98,8	0,2
Ni	10,87	10,75	10,8	0,8
Zn	391,69	367,25	379,5	4,6
Hg	0,08	0,09	0,08	6,9

## Compost - aqua regia destructie

Periode : 03.2006

Laboratorium	LAB 7
Contactpersoon	

### RESULTATEN

	<i>Meting 1</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Meting 2</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Meting 3</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Meting 4</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Gemiddelde</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>RSD</i> <i>%</i>
As	14,57	14,08	13,87	13,26	13,9	3,9
Cd	0,3	0,31	0,35	0,28	0,31	9,5
Cr	26,27	27,2	26,2	25,97	26,4	2,1
Cu	66,32	72,61	69,68	66,02	68,7	4,5
Pb	87,6	145,8	87,14	100,23	105,2	26,4
Ni	9,41	8,64	8,37	8,83	8,8	5,0
Zn	339,53	347,4	270,99	277,34	308,8	13,0
Hg	0,084	0,112	0,101	0,089	0,097	13,0

### OPMERKINGEN ANALYSE

	<i>Meting 1</i>	<i>Meting 2</i>			
Inhomogeen staal voor lood en zink ?					

## Compost - aqua regia destructie

Periode : 03.2006

Laboratorium	LAB 8
Contactpersoon	

### RESULTATEN

	<i>Meting 1</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Meting 2</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>Gemiddelde</i> <i>mg/kg ds</i>	<i>RSD</i> <i>%</i>
As	16,42	13,25	14,8	15,1
Cd	1,06	0,81	0,9	19,0
Cr	29,92	29,47	29,7	1,1
Cu	56,29	55,91	56,1	0,5
Pb	72,55	77,30	74,9	4,5
Ni	10,75	9,62	10,2	7,9
Zn	323,34	311,30	317,3	2,7
Hg	< 0,005	< 0,005		