

—
]

1000



postbus 80200, 2508 GE den haag
johan van oldenbarneveltlaan 5

☎ 070-512710

stichting toegepast onderzoek reiniging afvalwater

Toepassing van blokdestructie bij de CZV-bepaling van afvalwater

Inhoud

Inhoud	I - II
Ten geleide	III
1 SAMENVATTING	1 - 2
2 INLEIDING	3
3 OPZET EN UITVOERING VAN HET ONDERZOEK	4
4 INVENTARISATIE VAN ERVARINGEN MET BLOKDESTRUCTIE	5 - 10
4.1 Aantal en soorten onderzochte monsters	5
4.2 Probleemstoffen in industrieel afvalwater	5 - 7
4.3 Toegepaste verwarmingsbronnen	7 - 8
4.4 Verwarmingsprocedure destructieblok	9
4.5 Ervaringen met gebruik van destructieblokken	9 - 10
5 DE KWALITEIT VAN VERWARMING DOOR EEN DESTRUCTIEBLOK	11 - 15
5.1 Algemeen	11
5.2 Technische beschrijving van de destructieblokken	11
5.3 De gelijkmatigheid van verwarming	11 - 13
5.3.1 <i>meetopstelling</i>	11
5.3.2 <i>meetomstandigheden</i>	12
5.3.3 <i>meetprocedure</i>	12
5.3.4 <i>resultaten</i>	12 - 13
5.4 Meting van de opwarmkrommen	13 - 15
5.4.1 <i>kwiteitseis voor gewenste opwarmsnelheid</i>	13
5.4.2 <i>resultaten</i>	13 - 14
5.4.3 <i>discussie</i>	14 - 15
6 VERGELIJKEND ONDERZOEK	16 - 24
6.1 Algemeen	16
6.2 Uitvoering van het onderzoek	16
6.2.1 <i>reagentia</i>	16
6.2.2 <i>meetomstandigheden</i>	16
6.2.3 <i>titrimetrische eindbepaling</i>	16
6.2.4 <i>onderzoek aan synthetische oplossingen</i>	17 - 19
6.2.5 <i>onderzoek aan praktijkmonsters</i>	19
6.3 Beoordeling van de vergelijkbaarheid van de resultaten	19 - 20
6.4 Resultaten	20 - 23
6.4.1 <i>blancobepalingen met Gerhardt-blok op 300 ° C</i>	20
6.4.2 <i>oplossingen met kaliumwaterstoftalaat en aniline</i>	20 - 21
6.4.3 <i>oplossingen met aceton</i>	21

4 DEC 2003



120365

6.4.4	<i>oplossingen met methanol en tolueen</i>	21
6.4.5	<i>oplossingen met diethylamine en pyridine</i>	21 - 22
6.4.6	<i>oplossingen met aromatische koolwaterstoffen</i>	22 - 23
6.4.7	<i>praktijkmonsters</i>	23
6.5	Samenvatting van de resultaten	24
7	METHODENEVALUEREND RINGONDERZOEK	25 - 26
8	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	27 - 28
9	LITERATUUR	29
Bijlage:	1. Resultaten ringonderzoeken uit 1981 - 1984	30 - 31
	2. Specificaties destructieblokken	32
	3. Resultaten vergelijkend onderzoek met statische bewerking	33 - 48
	4. Gebruikte reagentia en hulpmiddelen	49
	5. Samenstelling praktijkmonsters 3, 4 en 5	50

Ten geleide

In hun commentaar op de ontwerp-NEN voor de bepaling van het Chemisch Zuurstof Verbruik (CZV) verzochten de waterkwaliteitsbeheerders in de definitieve NEN een destructieblok als verwarmingsbron op te nemen.

Met een dergelijk blok kunnen de grote aantallen CZV-bepalingen die zij jaarlijks moeten verrichten, veel efficiënter worden uitgevoerd dan met de kookplaten of de gasbranders die in de ontwerp-NEN werden voorgeschreven.

Dit rapport beschrijft het onderzoek dat de verantwoordelijke NNI-commissie daarvoor nodig achtte. Dat onderzoek werd op aanbeveling van de Onderzoek-adviescommissie* door het algemeen bestuur van de STORA opgedragen aan TAUW Infra Consult b.v. en namens de STORA begeleid door een commissie bestaande uit dr. W. Fieggen (voorzitter), H.C. Romijn, drs. P. van Tulder en drs. G. IJff.

Den Haag, april 1989

De directeur van de STORA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

*Deze commissie bestond uit:

prof.ir. J.H. Kop (voorzitter), drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff (secretaris) en ir. J. Boschloo, ir. R. den Engelse, prof.dr. P.G. Fohr, ir. A.E. van Giffen, ir. J.J. de Graeff, dr.ir. P.J. Huiswaard, dr. S.P. Klapwijk, ir. A.B. van Luin, ir. Tj. Meijer, ir. L.P. Savelkoul, wijlen ir. H.M.J. Scheltinga, dr.ir. D.W. Scholte Ubink en ir. M. Tiessens (leden).

1 SAMENVATTING

Dit rapport beschrijft onderzoek naar de toepasbaarheid van blokdestructie bij de bepaling van het Chemisch Zuurstof Verbruik (CZV) van huishoudelijk en industrieel afvalwater. Het verrichte onderzoek omvatte een inventariserend onderzoek, praktisch laboratoriumonderzoek binnen één laboratorium en een methodenevaluerend ringonderzoek.

Inventariserend onderzoek

Inventariserend onderzoek, door enquêtering en interviews, naar reeds aanwezige kennis over blokdestructie bij de CZV-bepaling toonde aan dat er weinig concrete kennis over de toepasbaarheid voor industrieel afvalwater bestaat. Wel is door een klein aantal laboratoria van waterkwaliteitsbeheerders vergelijkend onderzoek verricht met blokdestructie naar het CZV van in- en effluenten van zuiveringsinrichtingen. Daarbij is geconstateerd dat de CZV-waarden bepaald met blokdestructie niet significant verschillen van die bepaald met Argandse gasbrander of elektrische kookplaat. In de huidige praktijk wordt voorverwarming van een destructieblok op 200 °C toegepast. De praktische werkwijze bij toepassing van een destructieblok wijkt af van de werkwijze uit NEN 6633, omdat in tegenstelling tot NEN 6633 het monster met reagentia niet onder koeling wordt gemengd. Over de mate van verwarming door een destructieblok en met name het aspect van de gelijkmatigheid van verwarming door een destructieblok ontbreken gegevens.

Praktisch onderzoek

Praktisch onderzoek is uitgevoerd met drie verschillende destructieblokken. Twee typen destructieblokken (Skalar SA 5620, Gerhardt SMA 20) maken gebruik van waterkoeling, terwijl Merck TR 105 luchtkoelers gebruikt.

kwaliteit van verwarming door destructieblokken

Temperatuurverschillen, gemeten in de destructiebuizen gevuld met siliconenolie of zand, tussen de verschillende posities van het destructieblok blijven beperkt tot maximaal 10 °C. Dit gold voor de beide destructieblokken met waterkoeling (Gerhardt en Skalar). Bij een destructieblok voorverwarmd op 200 °C is dus sprake van een gelijkmatige verwarming; het reactiemengsel voor het CZV (met een kookpunt van circa 148 °C) kookt dus in elke buis. De temperatuurinstelling op 150 °C van het destructieblok met luchtkoelers blijkt eveneens te voldoen: bij dit blok worden zeer geringe temperatuurverschillen (maximaal 2 °C) tussen de verschillende posities gemeten. Plaatselijke oververhitting van het reactiemengsel wordt voorkomen door een grote massa van het aluminium verwarmingsblok en een verspreide plaatsing van verwarmingselementen in het blok. Een PID-temperatuurregeling bij verwarmingsblokken met een kleinere massa zorgt voor een gelijkmatige verwarming en voorkomt plaatselijke oververhitting.

vergelijkend onderzoek

De CZV-waarden bij verschillende synthetische oplossingen en praktijkmonsters bepaald met een destructieblok zijn vergelijkbaar met die van een Argandse gasbrander of elektrische kookplaat.

Bij synthetische oplossingen en praktijkmonsters met moeilijk oxydeerbare verbindingen in hoge concentraties, blijken de waarden voor het

CZV met een destructieblok hoger te liggen door een volledig oxydatie van deze verbindingen. Experimenten met oplossingen van verschillende aromatische koolwaterstoffen toonden aan dat de CZV-waarde afhankelijk is van de gebruikte soort verwarmingsbron. Toepassing van een Argandse gasbrander geeft een lager CZV dan toepassing van een elektrische kookplaat met name bij hoge concentraties. ISO 6060 vermeldt de geringe oxydeerbaarheid van aromatische koolwaterstoffen bij de CZV-bepaling; NEN 6633 gaat hier vooralsnog aan voorbij. Monsters met hoge concentraties aromatische koolwaterstoffen maken slechts een klein deel uit (< 10%) van het totaal aantal afvalwatermonsters.

Methodenevaluerend ringonderzoek

Een methodenevaluerend ringonderzoek werd georganiseerd met acht laboratoria. Voor zeven monsters van verschillende samenstelling werd aangetoond dat de waarden voor het CZV bepaald met een destructieblok niet significant verschillen van het CZV bepaald volgens NEN 6633. De reproduceerbaarheid voor de verschillende monsters met toepassing van blokdestructie is gelijkwaardig aan de reproduceerbaarheid bij toepassing van de methoden voor gelijkmatige verwarming, vermeld in NEN 6633.

2 INLEIDING

De NNI-commissie 39001 "Onderzoekingsmethoden voor afvalwater" heeft in 1986 een ontwerp NEN 6633 voor de bepaling van het Chemisch Zuurstof Verbruik (in het vervolg afgekort tot CZV) ter kritiek uitgegeven. Daarbij is door de waterkwaliteitsbeheerders de wens geuit een destructieblok als verwarmingsbron op te nemen in NEN 6633. De belangrijkste beweegredenen voor deze toepassing van een destructieblok zijn:

- grotere capaciteit en efficiëntie bij de CZV-bepaling;
- minder ruimtebeslag dan bij een opstelling van Argandse gasbranders of elektrische kookplaten;
- de mogelijkheid van koppeling met een geautomatiseerde eindbepaling.

Mede omdat het CZV als basis voor de berekening van de verontreinigingsheffing op lozingen van industrieel afvalwater wordt gebruikt, heeft de NNI-commissie onderzoek noodzakelijk geacht om aan te tonen dat een destructieblok eveneens goed toepasbaar is voor de CZV-bepaling van industrieel afvalwater. Het onderzoek bestond uit de volgende onderdelen:

- inventarisatie van de huidige kennis op het gebied van toepassing van blokdestructie, door enquêtering en het interviewen van laboratoria;
- praktisch onderzoek naar de kwaliteit van de verwarming van verschillende typen destructieblokken;
- praktisch onderzoek naar de vergelijkbaarheid van de CZV-waarden van synthetische oplossingen en praktijkmonsters, bepaald met verschillende typen destructieblokken, elektrische kookplaten en Argandse gasbranders.
- een methodenevaluerend ringonderzoek naar de CZV-bepaling met destructieblok, Argandse gasbranders of elektrische kookplaten volgens NEN 6633.

Deze onderdelen worden achtereenvolgens beschreven in de hoofdstukken 4 tot en met 7. In hoofdstuk 8 volgen de conclusies en aanbevelingen. Alle meetwaarden en de resultaten van de statistische bewerkingen worden in bijlage 3 gegeven.

stand van zaken

Door het enquêteren van laboratoria van waterkwaliteitsbeheerders, industriële en commerciële laboratoria is een beeld verkregen over de stand van zaken op het gebied van de toepassing van blokdestructie. Dit beeld werd gecompleteerd door interviews met een aantal laboratoria.

kwaliteit van de verwarming

De kwaliteitseisen voor de verwarming zijn een gelijkmatige verwarming en de afwezigheid van plaatselijke oververhitting tijdens het opwarmen door het destructieblok van het reactiemengsel dat wordt gebruikt voor de CZV-bepaling. De wijze waarop blokdestructie reeds toegepast wordt, heeft een belangrijke rol gespeeld bij de uitvoering van het praktisch onderzoek in deze fase. Voor het praktisch onderzoek zijn diverse temperatuurmetingen aan een drietal verschillende destructieblokken uitgevoerd.

vergelijkend onderzoek

Probleemgevallen voor de CZV-bepaling zijn monsters met een laag CZV in combinatie met hoge chlorideconcentraties en monsters die moeilijk oxydeerbare verbindingen en vluchtige verbindingen bevatten. Voor deze probleemgevallen is een aantal synthetische oplossingen bereid. Een aantal praktijkmonsters met de vermelde probleemstoffen is geselecteerd. Het CZV van de synthetische oplossingen en praktijkmonsters is bepaald in het vergelijkend onderzoek. De resultaten van het vergelijkend onderzoek zijn na uitgebreide statistische verwerking geëvalueerd om te kunnen beoordelen of er sprake is van significante verschillen voor het CZV van de synthetische oplossingen en praktijkmonsters. Waar sprake is van significante verschillen zijn ook de resultaten, verkregen met elektrische kookplaten, vermeld.

methodenevaluerend ringonderzoek

In combinatie met een ringonderzoek voor heffingenparameters georganiseerd door de DBW-RIZA in mei 1988 is het methodenevaluerend ringonderzoek voor de CZV-bepaling georganiseerd. De CZV-bepaling met een destructieblok en de CZV-bepaling volgens NEN 6633 zijn als twee verschillende methoden behandeld. Acht laboratoria hebben zeven verschillende monsters in dit ringonderzoek onderzocht. Het normblad ISO 5725 is als richtlijn voor de statistische verwerking gebruikt die met behulp van het "INTLAB" computerprogramma verder is uitgewerkt. Uit deze statistische verwerking worden gegevens verkregen over de reproduceerbaarheid (= spreiding van de CZV-waarde voor elk monster tussen de laboratoria) en herhaalbaarheid (= gemiddelde spreiding voor de CZV-waarde binnen één laboratorium voor één monster). De reproduceerbaarheid en herhaalbaarheid voor beide methoden (destructieblok en Argandse gasbrander of elektrische kookplaat) worden vergeleken.

4 INVENTARISATIE VAN ERVARINGEN MET BLOKDESTRUCTIE

Voor een inventarisatie van de ervaring met blokdestructie zijn laboratoria van waterkwaliteitsbeheerders alsmede enkele industriële en commerciële laboratoria benaderd (in totaal 27). Aan deze laboratoria werd in eerste instantie verzocht een enquêteformulier in te vullen. Door deze enquêtering en daaropvolgende gesprekken in de praktijk situatie van de laboratoria werden gegevens verzameld over de volgende aspecten:

- aantal en soort monsters door deze laboratoria in één jaar (1987) onderzocht op het CZV;
- probleemstoffen in afvalwatermonsters en de frequentie waarin deze voorkomen in afvalwatermonsters;
- de toegepaste verwarmingsbronnen en in welke gevallen deze worden toegepast;
- in hoeverre de werkwijze bij toepassing van een destructieblok afwijkt van de werkwijze omschreven in NEN 6633;
- resultaten uit eerdere onderzoeken uitgevoerd naar de geschiktheid van blokdestructie;
- de toegepaste procedure voor verwarming bij een destructieblok.

Van de 27 laboratoria werd door 23 een ingevuld enquêteformulier teruggezonden. De vier laboratoria waarvan in eerste instantie geen antwoord werd ontvangen, bleken bij navraag geen destructieblok toe te passen. De inventarisatie is uitgewerkt op basis van de 23 ontvangen enquêteformulieren.

Na verwerking van de enquêtegegevens is een kleinere groep van acht laboratoria geïnterviewd.

4.1 Aantal en soorten onderzochte monsters

In 1987 werden door de geënquêteerde laboratoria circa 110000 monsters op het CZV onderzocht. Daarvan werden er 80000 onderzocht op de laboratoria van waterkwaliteitsbeheerders; deze monsters bestaan voor het grootste deel uit monsters van influenten, effluenten en onderdelen van het zuiveringsproces in rioolwaterzuiveringsinrichtingen. In fig. 1 zijn deze 80000 monsters verdeeld naar soort. Door de commerciële en industriële laboratoria worden voor het grootste deel monsters van industrieel afvalwater onderzocht.

4.2 Probleemstoffen in industrieel afvalwater

In 1987 zijn 55000 monsters van industrieel afvalwater op het CZV onderzocht. Figuur 2 geeft hiervan een nadere specificatie. De aard van de probleemstoffen voor de CZV-bepaling en de mate waarin deze voorkomen in het industrieel afvalwater is aangegeven in tabel 1. Maximaal 9000 van de 55000 onderzochte monsters blijken een probleemstof voor de CZV-bepaling te bevatten. De schattingen in de tabel zijn gebaseerd op de aantallen afvalwatermonsters die door de laboratoria worden onderzocht per soort bedrijfsafvalwater en zijn derhalve aan de hoge kant; immers niet alle monsters van de vermelde soorten bedrijfsafvalwater bevatten deze probleemstoffen.

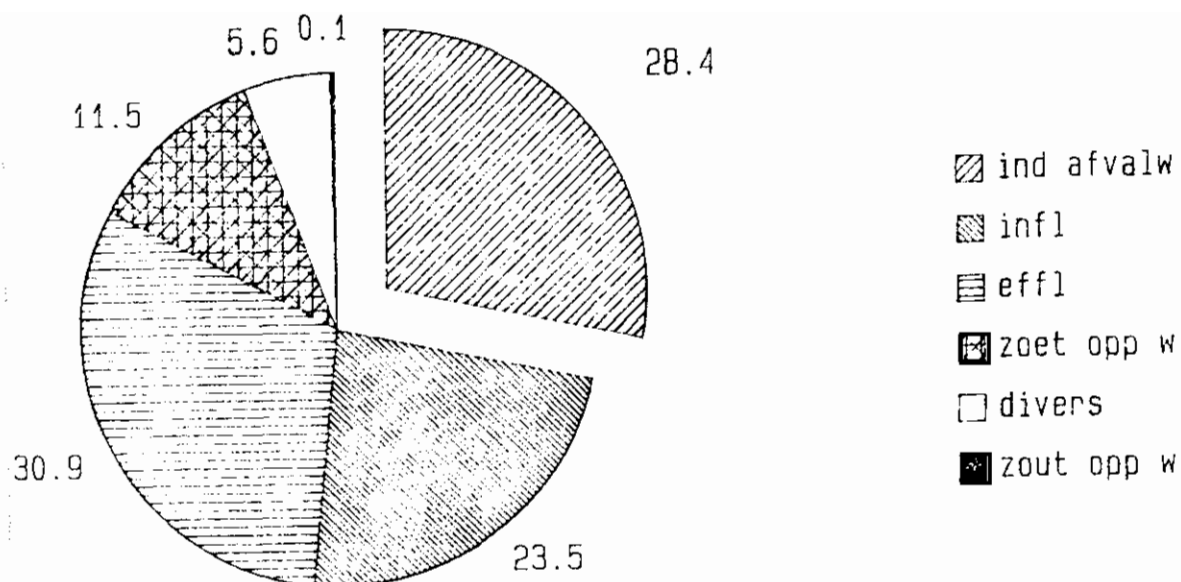


Fig.1. Overzicht van de monsters onderzocht op het CZV (1987)

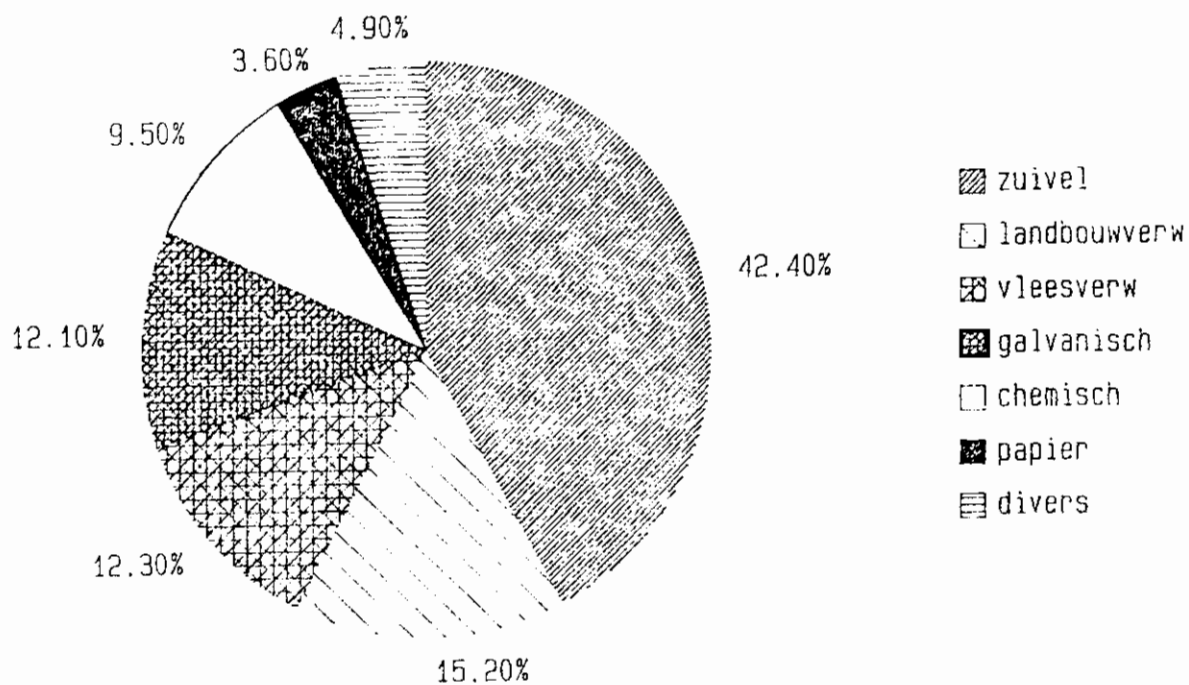


Fig. 2. Overzicht van de soorten onderzocht industrieel afvalwater

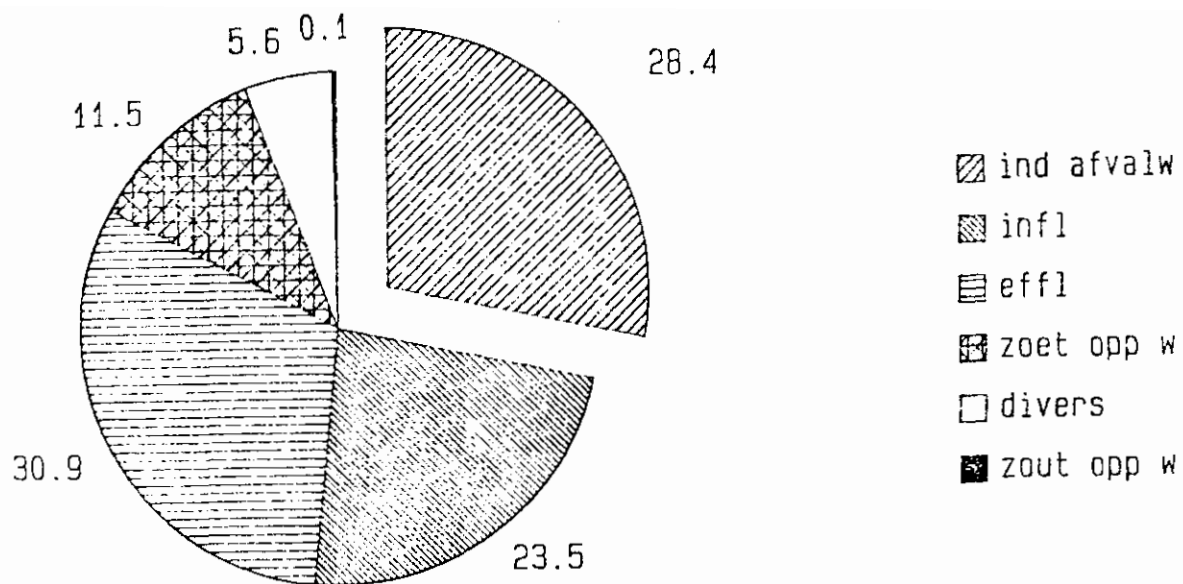


Fig.1. Overzicht van de monsters onderzocht op het CZV (1987)

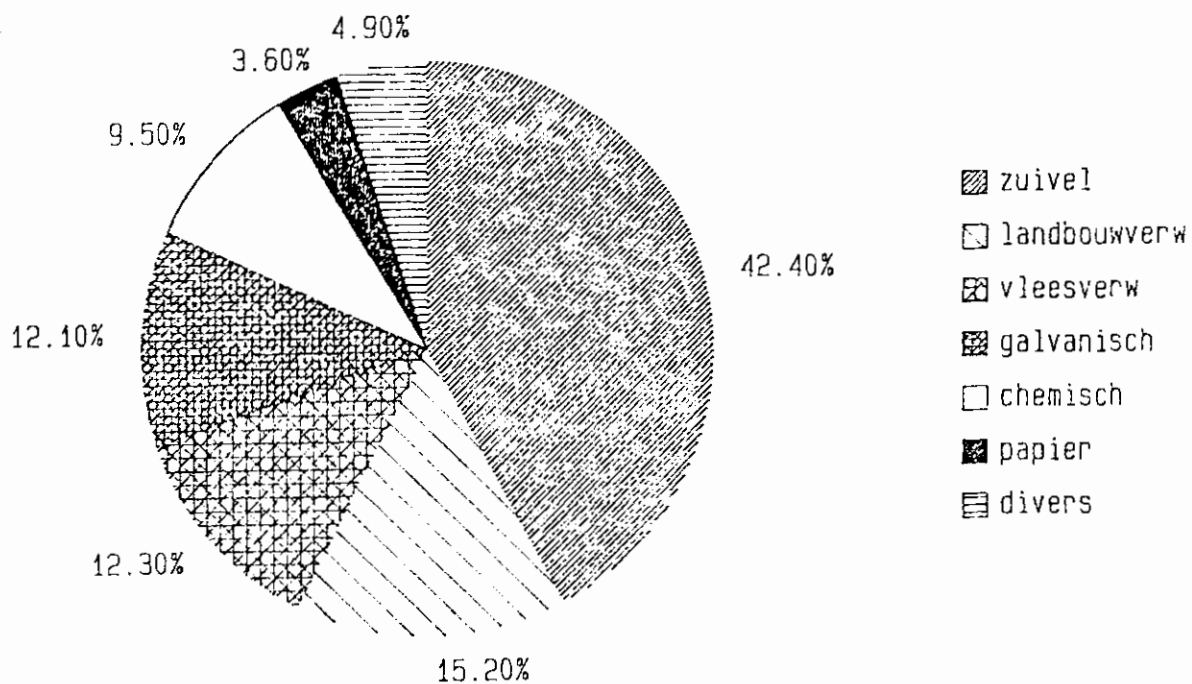


Fig. 2. Overzicht van de soorten onderzocht industrieel afvalwater

probleemstof	schatting aantal monsters	afvalwater van	specifieke verbindingen in het afvalwater
laag CZV in combinatie met hoog chloride	5000	koelwater- lozingen op zout water galvanische bedrijven	-
moeilijk oxydeerbare verbindingen	1000	olieindustrie, papier-, be- strijdings- middelen- industrie en vuilstort	koolwaterstoffen, pak's, carbamaten, ethyleendiamine, latexachtige produkten
vluchtige verbindingen	3000	drukkerijen, wasserijen, tuinbouw en kwekerijen	aromaten, alcoholen

Tabel 1. Overzicht van probleemstoffen in industrieel afvalwater

4.3 Toegepaste verwarmingsbronnen

Dertien van de geënquêteerde laboratoria beschikten over een destructieblok. Van hen passen drie het destructieblok incidenteel toe. De overige laboratoria maken routinematig gebruik van het destructieblok. Een inventarisatie van het aantal laboratoria waar een bepaald type verwarmingsbron in gebruik is voor industrieel afvalwater en overige soorten water geeft tabel 2.

	industrieel afvalwater			overige soorten water		
	gas	kookplaat	blok	gas	kookplaat	blok
aantal laboratoria	4	14	5	4	9	10

Tabel 2. Overzicht van aantal laboratoria in samenhang met de
verschillende toegepaste verwarmingsbronnen

Tabel 3 geeft een overzicht van de in gebruik zijnde merken en typen destructieblokken. De constructie van deze destructieblokken dwingt de gebruikers tot een afwijking van de werkwijze omschreven in NEN 6633³ (zie fig. 3). De afwijking bestaat hierin dat de destructieblokken voorzien zijn van een hefinrichting waarin de waterkoelers vast gemonteerd zijn. Het is hierdoor niet mogelijk monster met reagentia onder koeling te mengen. In NEN 6633 is in de werkwijze vastgelegd dat monster en reagentia in de platbodemblokkol gemengd moeten worden als de kol aangelsloten is op een koeler. Bij gebruik van het destructieblok wordt het monster met reagentia gemengd zonder dat de buis op een koeler is

aangesloten. Voor afvalwatersoorten met vluchtige verbindingen zou dit gevolgen kunnen hebben voor het te bepalen CZV. Bij het destructieblok

merk	type	aantal laboratoria	bijzonderheden
Skalar	SP-500	7	-
Gerhardt	SMA-20	2	-
Gerhardt	KT-8	1	-
Technicon	BD-20	1	-
Ströhlein	CSB	1	blok met luchtkoelers
Cenco	340202-045	1	blok niet meer verkrijgbaar

Tabel 3. Overzicht gebruikte merken destructieblokken

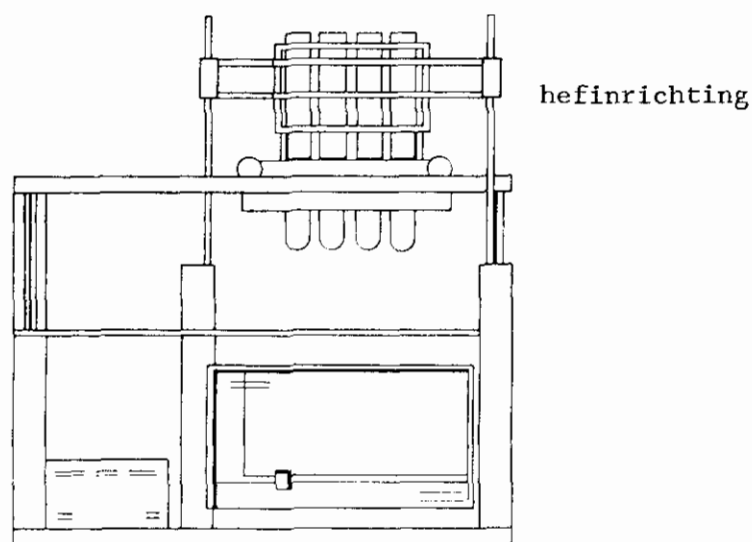


Fig. 3. Constructie van een destructieblok met waterkoeling
(alle vermelde blokken, m.u.v. Ströhlein, hebben een dergelijke constructie)

met luchtkoelers (Ströhlein) is het wel mogelijk het monster met reagentia te mengen als de luchtkoeler aangesloten is op de buis. De luchtkoelers zijn bij dit blok niet vast gemonteerd.

aangesloten. Voor afvalwatersoorten met vluchtige verbindingen zou dit gevolgen kunnen hebben voor het te bepalen CZV. Bij het destructieblok

merk	type	aantal laboratoria	bijzonderheden
Skalar	SP-500	7	-
Gerhardt	SMA-20	2	-
Gerhardt	KT-8	1	-
Technicon	BD-20	1	-
Ströhlein	CSB	1	blok met luchtkoelers
Cenco	340202-045	1	blok niet meer verkrijgbaar

Tabel 3. Overzicht gebruikte merken destructieblokken

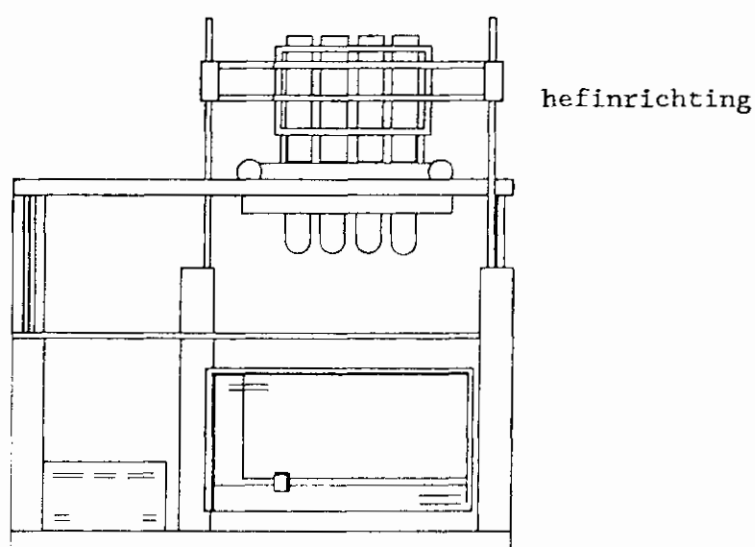


Fig. 3. Constructie van een destructieblok met waterkoeling
(alle vermelde blokken, m.u.v. Ströhlein, hebben een dergelijke constructie)

met luchtkoelers (Ströhlein) is het wel mogelijk het monster met reagentia te mengen als de luchtkoeler aangesloten is op de buis. De luchtkoelers zijn bij dit blok niet vast gemonteerd.

4.4 Verwarmingsprocedure

De meeste laboratoria maken gebruik van voorverwarming van het destructieblok omdat de cyclus van opwarmen en afkoelen te veel tijd in beslag neemt. In de verwarmingsprocedure voor destructieblokken met waterkoelers wordt algemeen het destructieblok tot 200 °C voorverwarmd. Dit neemt 10 tot 15 minuten in beslag. Na vulling worden de buizen in een rek op de hefinrichting geplaatst. De koelers worden met de hefinrichting op de buizen geplaatst totdat de verbinding buis-koeler lek dicht is. Bij de Skalar-buizen wordt de verbinding lek dicht afgesloten met een rubberring, bij de Gerhardt-buizen met een kogelslijpstuk. De buizen met aangesloten koelers worden met de hefinrichting in de boringen van het destructieblok geplaatst. Diameter en diepte van de boringen van het Skalar- en Gerhardt-blok zijn zo groot dat het reactiemengsel in de buis volledig door het verwarmingsblok wordt omsloten. Het mengsel met een kookpunt van 148 °C kookt binnen enkele minuten. Na 2 uur koken wordt de gehele opzet met buizen en koelers uit de boringen van het destructieblok getild. De koelwaterstroom blijft dan nog gedurende 15 minuten aan. Na een kwartier afkoelen worden de koelers nagespoeld met gedestilleerd water. De opzet met koelers wordt omhooggetild en het rek wordt van het destructieblok afgenomen om verder af te koelen tot kamertemperatuur. Soms wordt geforceerd gekoeld door het rek met buizen in een stromend waterbad te plaatsen. Geen van de geënuquêteerde laboratoria gebruikt routinematig een blok met luchtkoelers voor de CZV-bepaling. Eén laboratorium, dat incidenteel een blok met luchtkoelers gebruikt, verwarmt het destructieblok voor tot 150 °C en gebruikt geforceerde koeling.

4.5 Ervaringen met het gebruik van destructieblokken

Drie van de geënuquêteerde laboratoria konden bruikbare gegevens van eerdere onderzoeken naar de toepasbaarheid van blokdestructie ter beschikking stellen. Hieronder bevonden zich de gegevens van één laboratorium dat deelnam aan ringonderzoeken (van 1981 tot 1984) georganiseerd door de DBW-RIZA⁵, waarbij monsters op het CZV zijn onderzocht met blokdestructie. Bijlage 1 vermeldt de ontvangen resultaten. Er zijn in totaal 19 monsters in deze ringonderzoeken voor heffingenparameters onderzocht met blokdestructie door dit laboratorium. Voor 13 monsters werd de CZV-waarde met een A- klassificatie beoordeeld (het resultaat van het laboratorium valt tussen het gemiddelde van alle laboratoria met als grens éénmaal de standaardafwijking van de spreiding tussen de laboratoria). Voor 4 monsters werd de waarde met een B-klasse classificatie beoordeeld (het resultaat van het laboratorium valt tussen het gemiddelde van alle laboratoria met als grens tweemaal de standaardafwijking). De resultaten voor 2 monsters werden met een C-klasse classificatie beoordeeld, welke duidt op een systematische afwijking. Het resultaat voor één van de twee monsters met C-klasse classificatie was te laag, terwijl voor het andere monster uit een toevoer naar een zoetwaterfabriek (hoog chloridegehalte) een te hoog resultaat werd gevonden. De spreiding in de CZV-waarden van de laboratoria voor dit laatste monster was erg hoog.

Een ander laboratorium uit de groep van drie verschaftte resultaten van een eigen vergelijkend onderzoek aan in- en effluenten van rwzi's met NEN 6633 (elektrische kookplaten) en de CZV-bepaling met blokdestructie. Dit vergelijkend onderzoek gaf geen significant verschil tussen de "klassieke" methode en de methode met blokdestructie.

Van het laatste laboratorium uit de groep van drie werden resultaten ontvangen over onderzoek van blokdestructie (met luchtkoelers) aan

standaardoplossingen en een vergelijkend onderzoek voor monsters van verschillende in- en effluenten. Dit laboratorium constateerde geen significant verschil tussen NEN 6633 (met elektrische kookplaat) en de methode met blokdestructie. Geen enkel laboratorium heeft vergelijkend onderzoek uitgevoerd specifiek gericht op één van de probleemstoffen.

Temperatuurmetingen om de gelijkmatigheid van verwarming in een destructieblok te onderzoeken, zijn slechts zeer beperkt uitgevoerd bij twee laboratoria; de gegevens van de uitgevoerde metingen zijn niet schriftelijk vastgelegd. De metingen zijn verricht door de boringen in het destructieblok te vullen met zand of siliconenolie waarna daarin de temperatuur met een thermometer werd gemeten. Er zijn geen temperatuurmetingen verricht in de destructiebuizen, een situatie die de praktijk van de gebruikte verwarmingsprocedure meer benadert. Gemeld wordt dat bij een temperatuurinstelling van 200 °C het temperatuurverschil tussen verschillende posities in een blok zich beperkt tot enkele °C.

5 DE KWALITEIT VAN VERWARMING DOOR EEN DESTRUCTIEBLOK

5.1 Algemeen

Op basis van de enquête en interviews is een drietal merken destructieblokken (Gerhardt SMA 20, Skalar SA 5620 en Merck TR 105) geselecteerd voor het onderzoek naar de kwaliteit van de verwarming. De destructieblokken van de merken Skalar en Gerhardt (beide met waterkoeling) worden blijkens de enquête het meest gebruikt. Door tevens een destructieblok met luchtkoeling (Merck TR 105) in het onderzoek te betrekken, kon worden nagegaan of de aard van de koeling een belangrijke voorwaarde is voor de toepasbaarheid van blokdestructie. Destructieblokken met luchtkoelers worden op de Duitse markt aangeboden voor de CZV-bepaling in afvalwater volgens DIN 38409 H1⁶. In de werkwijze van DIN 38409 is een temperatuur van 148 °C als kooktemperatuur gedefinieerd voor het reactiemengsel (dat identiek is aan dat van NEN 6633). Het destructieblok met luchtkoeling is ontworpen om de CZV-bepaling bij 150 °C uit te voeren; daar zijn de temperatuurmetingen verricht bij een temperatuurinstelling van 150 °C. De temperatuur bij de blokken van Skalar en Gerhardt wordt op 200 °C ingesteld; uit het inventariserend onderzoek blijkt dit een gebruikelijke temperatuur. Door diverse temperatuurmetingen is nagegaan in hoeverre bij de gekozen condities sprake is van:

- een gelijkmatige verwarming van het destructieblok;
- plaatselijke oververhitting bij het opwarmen van het reactiemengsel.

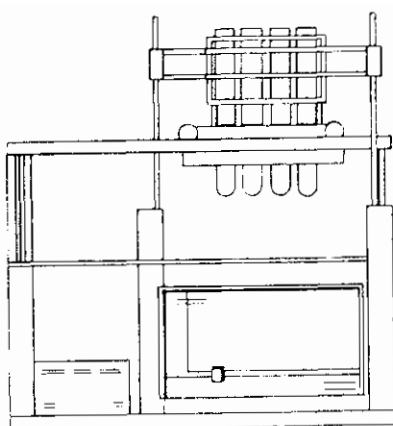
5.2 Technische beschrijving van de destructieblokken

Een beschrijving van temperatuurregeling, afmetingen en overige technische specificaties per type destructieblok volgt in bijlage 2. De wijze waarop het aluminiumblok met boringen bij de diverse merken wordt verwarmd, verschilt sterk. Bij het Skalar-blok is het gehele verwarmingselement opgenomen in een bak van roestvast staal, die gevuld is met holle keramische steentjes. Door de holten is een spiraalvormig verwarmingselement gevoerd met een vermogen van 2300 Watt. Het verwarmingselement is aan de onderkant van het aluminiumblok vastgeschroefd. Het Gerhardt-blok wordt verwarmd door tien verwarmingsstaven die onder het hart van de boringen in het aluminiumblok zijn aangebracht. De boringen zijn uitgevoerd in vijf rijen met vier boringen per rij. Per twee boringen wordt een verwarmingselement gebruikt. Bij Merck is het aluminiumblok met boringen omsloten door een isolatiemantel waarin het verwarmingselement is opgenomen.

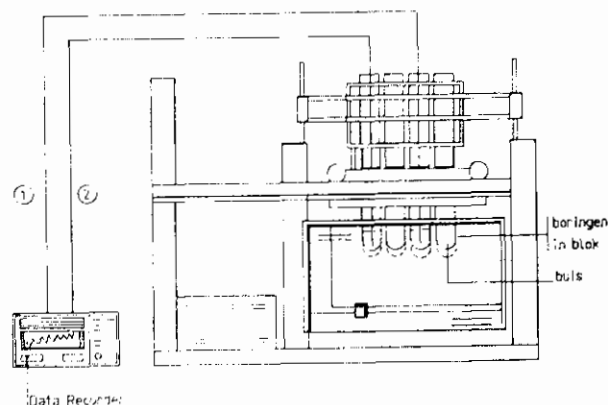
5.3 De gelijkmatigheid van verwarming

5.3.1 *meetopstelling*

De gebruikte meetopstelling is in figuur 4 weergegeven. De meting van de temperatuur vindt in de destructiebuis plaats met een thermokoppel. In alle buizen van het blok is een thermokoppel geplaatst (voor de overzichtelijkheid zijn in de figuur slechts twee thermokoppels aangegeven). Voor het Skalar- en Gerhardt-blok zijn dit 20 buizen, voor het Merck-blok zijn dit er 12. De thermokoppels zijn van het type K, Nikkel-10% Chroom vs. Nikkel-5% (Aluminium, Silicium) met een meetbereik van - 270 °C tot + 1370 °C en een meetfout van $\pm 2,7$ °C. De thermokoppels zijn gekalibreerd overeenkomstig ASTM E 207. De spanningsafgifte van elk thermokoppel wordt gemeten met een datarecorder (Philips PM 8237A) die de afgifte omzet naar een temperatuur.



POSITIE 1:
VOORVERWARMING OP 200°C



POSITIE 2:
METING TEMPERATUURVERSCHIL THERMOKOPPEL 1 EN 2.

Fig. 4. Meetopstelling voor de temperatuurmetingen

Door programmering van de datarecorder worden de temperatuurverschillen van de buizen, c.q. posities in het blok, ten opzichte van de buis in het midden geregistreerd.

5.3.2 meetomstandigheden

Metingen zijn uitsluitend verricht in een compleet met buizen gevuld destructieblok. De buizen zijn zover gevuld dat de buisinhoud geheel omgeven is door het aluminium van het verwarmingsblok. Door de metingen in de buizen te verrichten, worden mogelijke effecten als gevolg van minder goede warmteoverdracht tussen buizen en verwarmingsblok meegenomen. Het koelwaterdebiet voor de destructieblokken met waterkoeling is ingesteld op 150 l.h^{-1} (bij dit debiet wordt nauwelijks een temperatuurverhoging van het koelwater gemeten).

5.3.3 meetprocedure

Nadat het destructieblok de voorverwarmingstemperatuur heeft bereikt, worden buizen met gegloeid zand in de boringen van het destructieblok geplaatst. De temperatuur van één buis in het midden van het destructieblok wordt continu geregistreerd. Op het moment dat de temperatuur daarin een constante waarde heeft, worden de temperatuurverschillen van andere buizen ten opzichte van deze buis geregistreerd. Na de metingen met zand is de meetprocedure herhaald met siliconenolie.

5.3.4 resultaten

In tabel 4 zijn de maximale temperatuurverschillen gegeven ten opzichte van de temperatuur in het midden, voor de verschillende media en destructieblokken.

medium	Gerhardt	Skalar	Merck
gegloeid zand	-6 °C tot +6 °C	-5 °C tot +2 °C	+0.4 °C tot +1.8 °C
siliconenolie	-7 °C tot +3 °C	-11 °C tot +1 °C	-0.6 °C tot +2.6 °C

Tabel 4. Temperatuurverschillen van verschillende posities in de blokken ten opzichte van het midden

De temperatuur van siliconenolie in de buizen is 178 °C (kookpunt van de siliconenolie) bij het Gerhardt- en Skalar-blok. Bij vulling met gegloeid zand wordt een temperatuur van 200 °C bereikt. De temperatuur van siliconenolie en gegloeid zand in de buizen van het Merck-blok bedraagt 155 °C. De temperatuurverschillen over de verschillende posities in de Gerhardt- en Skalar-blokken zijn zodanig (± 10 °C) dat bij voorverwarming op 200 °C, het reactiemengsel in alle buizen kookt. Bij het Merck-blok vallen de temperatuurverschillen binnen de meetfout. Bij een temperatuurinstelling op 150 °C kookt het reactiemengsel in alle buizen. De grotere temperatuurverschillen over het Skalar-blok worden mogelijk veroorzaakt door een te grote tolerantie van buisdiameter, waardoor ruimte tussen boring en buiswand ontstaat. De temperatuurverschillen van het Gerhardt-blok hangen vermoedelijk samen met de gebruikte temperatuurregeling. De tolerantie in de diameter van de verschillende buizen is zeer gering, zodat de buizen exact in de boring van het verwarmingsblok passen. Voor de drie destructieblokken verschilt de temperatuur in de buizen in randposities niet significant van die in buizen dicht bij het midden.

5.4 Meting van de opwarmkrommen

5.4.1 *kwaliteitseis voor de gewenste opwarmsnelheid*

Door een tijdelijke oververhitting van het verwarmingsblok kan het reactiemengsel in sommige buizen plaatselijk oververhit raken, hetgeen kan leiden tot thermische ontleding van kaliumdichromaat en een onjuiste CZV-waarde. Stones¹ beschreef het effect van thermische ontleding van kaliumdichromaat onder invloed van de zwavelzuurconcentratie in het reactiemengsel. Verhoging van de zwavelzuurconcentratie leidt tot een verhoging van het kookpunt van het reactiemengsel, waardoor de thermische ontleding van kaliumdichromaat toeneemt. Er is geen significante thermische ontleding beneden 130 °C; boven 230 °C is kaliumdichromaat volledig ontleed. Tussen 160 en 200 °C neemt de ontleding van kaliumdichromaat sterk toe. Het is dus van belang het reactiemengsel bij nadering van het kookpunt geleidelijk op te warmen. De opwarmsnelheid dient dus in het laatste deel sterk af te nemen totdat de kooktemperatuur van het reactiemengsel is bereikt. De opwarmsnelheid in het eerste deel van de opwarmkromme moet echter weer zodanig groot zijn dat een snelle stijging van de temperatuur van het reactiemengsel wordt bereikt.

5.4.2 *resultaten*

Door het corrosieve karakter van het reactiemengsel is meting van de

opwarmkromme met een thermokoppel in dit mengsel niet mogelijk. De temperatuurmetingen zijn daarom uitgevoerd in buizen gevuld met water en 3-heptanon. Water benadert qua fysische eigenschappen het meest het reactiemengsel, terwijl 3-heptanon de kooktemperatuur meer benadert. Ter vergelijking zijn in twaalf platbodempkolfen van een Argandse gasbranderopstelling de opwarm snelheden van water en 3-heptanon in elke kolf gemeten. Figuur 5 geeft het temperatuurverloop tijdens het opwarmen vanaf kamertemperatuur van water(links) en van 3-heptanon (rechts) in de platbodempkolfen van de Argandse gasbranderopstelling en in de destructiebuizen van het Gerhardt-blok:

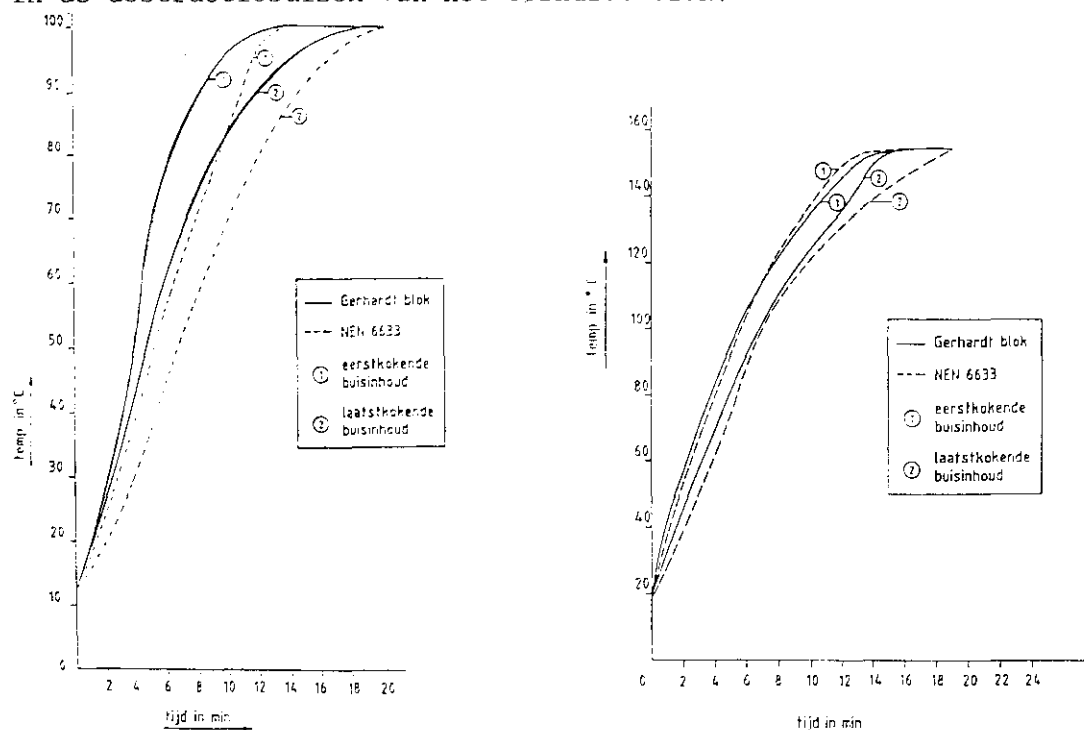


Fig. 5. Opwarmkrommen van Gerhardt blok en Argandse gasbranders

Het tijdsverschil (circa 9 minuten) tussen het eerstkokende en het laatstkokende water voor de Argandse gasbranderopstelling is groter dan voor het Gerhardt-blok (circa 5 minuten). Bij alle metingen verricht aan het Gerhardt-blok en de Argandse gasbranderopstelling blijkt de opwarm snelheid bij nadering van het kookpunt sterk af te nemen. Het Skalar- en Merck- blok, die gebruik maken van een PID-regeling, geven vergelijkbare opwarmkrommen als het Gerhardt-blok.

5.4.3 discussie

Uit de opwarmkromme van het Gerhardt-blok blijkt een eenvoudige temperatuurregeling als de kwikthermostaat plaatselijke oververhitting te voorkomen en een geleidelijke nadering van het kookpunt mogelijk te maken. Sterke schommelingen in de temperatuur van het Gerhardt-blok worden voorkomen door zijn grote massa en door de gunstige materiaaleigenschappen van aluminium. De warmtecapaciteit van aluminium bedraagt $24,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{°C}^{-1}$. Bij een blok van 45 kg moet voor het afkoelen 40,5 kJ warmte afgevoerd worden per °C . Plaatsing van buizen met water van een lagere temperatuur in het voorverwarmede blok heeft nauwelijks invloed op de temperatuur ervan; de temperatuurregeling hoeft daardoor nauwelijks te corrigeren. Door de gespreide plaatsing van verwarmings-elementen is de kans op plaatselijke oververhitting verwaarloosbaar. Het Merck- en Skalar-blok, beiden met een kleinere massa, zijn

opwarmkromme met een thermokoppel in dit mengsel niet mogelijk. De temperatuurmetingen zijn daarom uitgevoerd in buizen gevuld met water en 3-heptanon. Water benadert qua fysische eigenschappen het meest het reactiemengsel, terwijl 3-heptanon de kooktemperatuur meer benadert. Ter vergelijking zijn in twaalf platbodemkolven van een Argandse gasbranderopstelling de opwarmsnelheden van water en 3-heptanon in elke kolf gemeten. Figuur 5 geeft het temperatuurverloop tijdens het opwarmen vanaf kamertemperatuur van water(links) en van 3-heptanon (rechts) in de platbodemkolven van de Argandse gasbranderopstelling en in de destructiebuizen van het Gerhardt-blok:

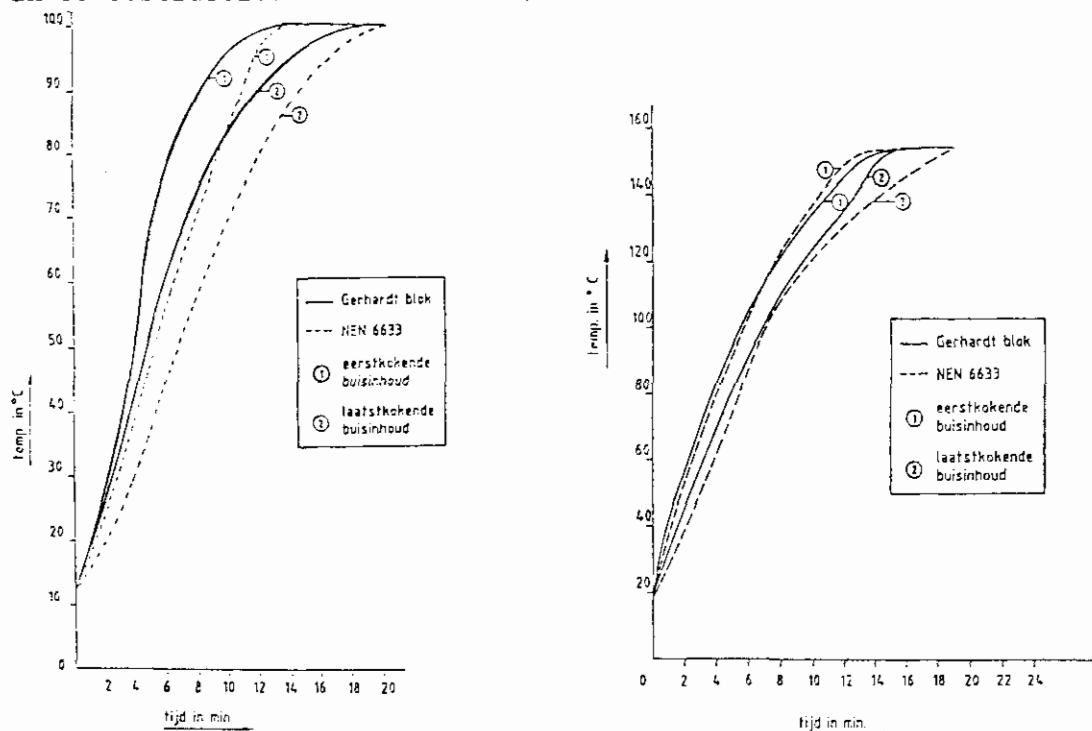


Fig. 5. Opwarmkrommen van Gerhardt blok en Argandse gasbranders

Het tijdsverschil (circa 9 minuten) tussen het eerstkokende en het laatstkokende water voor de Argandse gasbranderopstelling is groter dan voor het Gerhardt-blok (circa 5 minuten). Bij alle metingen verricht aan het Gerhardt-blok en de Argandse gasbranderopstelling blijkt de opwarmsnelheid bij nadering van het kookpunt sterk af te nemen. Het Skalar- en Merck- blok, die gebruik maken van een PID-regeling, geven vergelijkbare opwarmkrommen als het Gerhardt-blok.

5.4.3 discussie

Uit de opwarmkromme van het Gerhardt-blok blijkt een eenvoudige temperatuurregeling als de kwikthermostaat plaatselijke oververhitting te voorkomen en een geleidelijke nadering van het kookpunt mogelijk te maken. Sterke schommelingen in de temperatuur van het Gerhardt-blok worden voorkomen door zijn grote massa en door de gunstige materiaaleigenschappen van aluminium. De warmtecapaciteit van aluminium bedraagt $24,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Bij een blok van 45 kg moet voor het afkoelen 40,5 kJ warmte afgevoerd worden per $^\circ\text{C}$. Plaatsing van buizen met water van een lagere temperatuur in het voorverwarmde blok heeft nauwelijks invloed op de temperatuur ervan; de temperatuurregeling hoeft daardoor nauwelijks te corrigeren. Door de gespreide plaatsing van verwarmings-elementen is de kans op plaatselijke oververhitting verwaarloosbaar. Het Merck- en Skalar-blok, beiden met een kleinere massa, zijn

uitgerust met een PID-temperatuurregeling, die eveneens oververhitting voorkomt. Bij het voldoen aan de kwaliteitseis voor de opwarmsnelheid speelt de gehele constructie van het destructieblok een rol. Van belang daarbij zijn:

- een grote massa;
- gunstige materiaaleigenschappen;
- verspreide plaatsing van de verwarmingselementen;
- een snel corrigerende temperatuurregeling, bijvoorbeeld een PID-regeling.

Aluminium is zeer geschikt. Alle onderzochte blokken hebben verspreide plaatsing van verwarmingselementen. Bij een grote massa van het verwarmingsblok blijkt een eenvoudige temperatuurregeling te voldoen. Een kleinere massa vraagt bij voorkeur een PID-regeling om plaatselijke oververhitting te voorkomen.

6 VERGELIJKEND ONDERZOEK

6.1 Algemeen

In het vergelijkend onderzoek is het CZV bepaald van diverse synthetische oplossingen en praktijkmonsters volgens NEN 6633 en met destructieblokken. Het onderzoek heeft zich in het bijzonder gericht op:

- praktijkmonsters met een hoog chloridegehalte in combinatie met een laag CZV;
- praktijkmonsters of synthetische oplossingen met vluchtige verbindingen;
- monsters of oplossingen met moeilijk oxydeerbare verbindingen.

Daarnaast werd een aantal synthetische oplossingen en praktijkmonsters onderzocht die niet tot een van de bovengenoemde categorieën behoren. Een overzicht van de synthetische oplossingen volgt in 6.2.4, terwijl een overzicht van de praktijkmonsters in 6.2.5 volgt. Een uitgebreide weergave van de resultaten met hun statistische verwerking volgt in bijlage 3.

6.2 Uitvoering van het onderzoek

Het gehele onderzoek is binnen één laboratorium uitgevoerd door één analist. Deze omstandigheid heeft tot gevolg dat interlaboratoriumspreiding en spreiding veroorzaakt door kleine verschillen in de werkwijzen van analisten werden uitgesloten. De CZV-bepaling van een bepaald praktijkmonster met de verschillende verwarmingsbronnen heeft steeds op één dag plaatsgevonden. In die gevallen waarbij de CZV-waarden van synthetische oplossingen voor Argandse gasbranders en destructieblokken significant verschillen, worden ook de CZV-waarden verkregen met elektrische kookplaten gegeven.

6.2.1 *reagentia*

De gebruikte reagentia en hulpmiddelen voor het onderzoek zijn omschreven in bijlage 4. Verschillen tussen blancobepalingen door het gebruik van in de handel verkrijgbare oplossingen van zilver- en kwiksulfaathoudend zwavelzuur tegenover oplossingen bereid volgens NEN 6633, vallen binnen de normale spreiding in de blancobepalingen.

6.2.2 *meetomstandigheden*

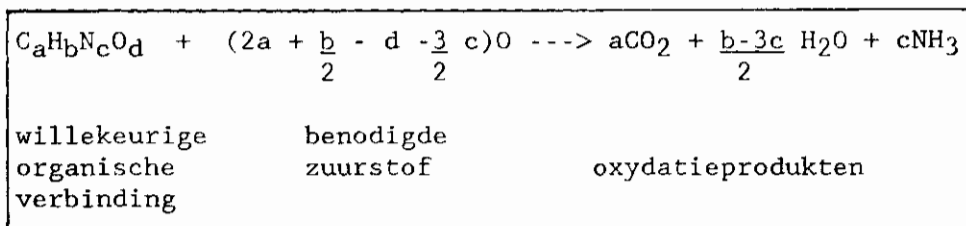
Het koelwaterdebiet is met een debietmeter ingesteld op 150 l.h^{-1} (Trogamid M23 V2a, bereik $50 \text{ tot } 500 \text{ l.h}^{-1}$). Bij dit debiet geeft meting van de eindtemperatuur van het koelwater geen verschil met de temperatuur aan de inname van het koelwater. De gevolgde verwarmingsprocedure is beschreven in 4.4.

6.2.3 *titrimetrische eindbepaling*

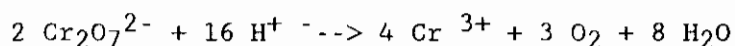
De titrimetrische eindbepaling is voor de proeven op het Gerhardt- en Merck- destructieblok met de hand uitgevoerd volgens NEN 6633. De titrimetrische eindbepaling bij proeven met het Skalar- blok heeft voor een deel geautomatiseerd plaatsgevonden met behulp van de titratiebank Skalar SP 100. De titratie is in dit geval gestuurd met een Mettler DL 25 titrator.

6.2.4 onderzoek aan synthetische oplossingen

Een overzicht van CZV-bepalingen aan synthetische oplossingen volgt in tabel 6. De concentraties van vluchtige en moeilijk oxydeerbare verbindingen in de oplossingen zijn zodanig gekozen dat op basis van het theoretisch CZV een molariteit van zowel 0,008 mol.l⁻¹ als 0,04 mol.l⁻¹ kaliumdichromaat moet worden gebruikt. Het theoretisch CZV is berekend aan de hand van onderstaande reactievergelijking:



Omzetting van het zuurstofverbruik in kaliumdichromaatverbruik geschiedt volgens de reactievergelijking:



waarbij 1 ml verbruik van een 0,04 mol.l⁻¹ kaliumdichromaatoplossing overeenkomt met een verbruik van 1,92 mg zuurstof. Voor de onderzochte stoffen in de synthetische oplossingen is het theoretisch CZV per mg van de stof in tabel 5 weergegeven:

1 mg van de component	theoretisch CZV (mg)
waterstof-ftalaat	1,18
aniline	2,41
aceton	2,20
methanol	1,50
benzeen	3,1
tolueen	3,1
xylenen	3,2
ethylbenzeen	3,2
diethylamine	2,62
pyridine	2,32

Tabel 5. Overzicht van theoretisch CZV per mg onderzochte component

Synthetische oplossingen met een theoretisch CZV variërend van 0,66 mg tot 2,6 mg en van 6 mg tot 14 mg in het monster zijn bereid. Door de in NEN 6633 voorgeschreven molariteiten voor kaliumdichromaat is het niet mogelijk oplossingen met een theoretisch CZV tussen 2,6 en 6 mg te be-

oplossing	component	concentratie in mg/l		aantal CZV-bepalingen per verwarmingsbron				
				G	M	S	gas	kookpl
standaard	kalium- waterstof ftalaat	425		60	60	50	29	-
standaard	aniline	22	110	30	16	30	30	-
		30	151					
		38	193					
		46	234					
		55	276					
vluchtige verbin- dingen	aceton	26	130	28	16	30	29	-
		35	174					
		44	218					
		52	237					
		61	305					
	aceton, koel- waterde- biet 50 l/h	26		15		15		
		35						
		44						
		52						
		61						
	tolueen/ methanol	38	188	30	16	28	29	
		50	251					
		63	314					
		75	377					
		87	440					
moeilijk oxydeer- bare ver- bindingen	pyridine	15	122	20	16	30	30	
		25	186					
		43	214					
		52	260					
		61	306					
	diethyl- amine	353		15	16	14	15	
		882						
		1765						
		2648						
		3530						
	tolueen	174		15			15	23
		234						
		304						
		369						
		434						
	benzeen	307		3			3	3
	o-xyleen	307		3			3	3
	m-xyleen	307		3			3	3
	ethylben- zeen	307		3			3	3

*G = Gerhardt
M = Merck
S = Skalar
gas = Gasbrander
kookpl. = Kookplaat

Tabel 6. CZV-bepalingen van synthetische oplossingen per type
verwarmingsbron

palen. Gasdichte precisiespuiten zijn gebruikt voor de toevoeging van vluchtige verbindingen.

6.2.5 onderzoek aan praktijkmonsters

Een vijftal praktijkmonsters is onderzocht op verschillende typen verwarmingsbronnen (zie tabel 7). Het eerste praktijkmonster is afkomstig van een kalvergierzuiveringsinstallatie. Het tweede praktijkmonster is bereid uit het eerste door toevoeging van een hoeveelheid natriumchloride. De klassificering van de praktijkmonsters 3 tot en met 5 is gebaseerd op een GC-MS-analyse, zie bijlage 5.

type monster	aantal CZV-bepalingen			
	Argandse gasbrander	destructieblokken		
		Gerhardt	Merck	Skalar
1. laag CZV, hoog chloride-gehalte	3	14	8	14
2. laag CZV, hoog chloride-gehalte	7	14	8	13
3. hoog gehalte aan vluchtige koolwaterstoffen	3	14	8	14
4. laag gehalte aan vluchtige koolwaterstoffen	13	15	8	21
5. geen bekende probleemstoffen	12	12	8	12

Tabel 7. CZV-bepalingen van praktijkmonsters per type verwarmingsbron

6.3 Beoordeling van de vergelijkbaarheid van de resultaten

De beoordeling van de vergelijkbaarheid van de resultaten vindt plaats op basis van twee criteria:

- de statistische significantie van het verschil in gemiddelde CZV-waarde bepaald met een destructieblok en met de Argandse gasbranders;
- het praktisch belang van het verschil in CZV-waarden bepaald met destructieblok en de Argandse gasbranders.

Voor de statistische verwerking van de resultaten is gebruik gemaakt van het computerprogramma "BALANCE" ², waarmee getoetst wordt of de gemiddelde CZV-waarden van twee meetseries significant verschillen. De toetsen die met het programma kunnen worden uitgevoerd zijn parame-

trisch of niet-parametrisch ^{8,9}. De gebruikte parametrische toetsen zijn de Student t-toets en de Cochran-toets. De gebruikte niet-parametrische toetsen zijn de Wilcoxon-toets en de Mann-Whitney-toets. Elke meetserie bepaald met een destructieblok wordt vergeleken met de meetserie van de Argandse gasbrander. In dit rapport wordt voor de toetsing een tweezijdig betrouwbaarheidsinterval van 95 % ofwel een tweezijdig significantiegebied van 5 % gebruikt. Een verschil wordt statistisch significant beoordeeld als de toetsingsgrootte van de parametrische en de niet-parametrische toets buiten het tweezijdige betrouwbaarheidsinterval valt.

Voor het praktisch belang van een verschil in CZV-waarde wordt uitgegaan van een binnenlaboratoriumspreiding van 4 %. Dit is een reële waarde voor een binnenlaboratoriumspreiding⁵. Bedraagt het verschil in gemiddelde CZV-waarden van twee meetseries < 4 % dan wordt het van niet-praktisch belang geacht. Door de omstandigheid dat alle bepalingen in dit vergelijkend onderzoek uitgevoerd zijn door één analist is de spreiding in CZV-waarden van meetseries lager dan de reële binnenlaboratoriumspreiding; daardoor worden verschillen in gemiddelde CZV-waarden eerder als statistisch significant beoordeeld. Bij een statistisch significant verschil in CZV-waarde < 4 % wordt het verschil als acceptabel geacht en worden derhalve de CZV-waarden als vergelijkbaar beoordeeld.

6.4 Resultaten

6.4.1 *blancobepalingen met Gerhardt-blok op 300 °C*

Het Gerhardt-blok werd voorverwarmd tot 300 °C (koelwaterdebiet op 250 l.h.⁻¹). Zestien blanco-oplossingen zijn gedestruerd onder deze condities. Daarna werd het Gerhardt-blok voorverwarmd tot 200 °C. Opnieuw zijn blanco-oplossingen gedestruerd. Alle blanco-oplossingen zijn daarna met ijzerammoniumsulfaat (van dezelfde titer) teruggetitreerd. Voor beide series blanco-oplossingen is het verbruik van ijzerammoniumsulfaat niet significant verschillend. Bij het grote verschil tussen kooktemperatuur van het reactiemengsel (150 °C) en temperatuur van voorverwarming (300 °C) treedt dus kennelijk geen plaatselijke oververhitting van de buisinhoud op. Voor de resultaten zie bijlage 3, p. 33.

6.4.2 *oplossingen met kaliumwaterstoftalaat en aniline*

Een standaardoplossing kaliumwaterstoftalaat is met verschillende verwarmingsbronnen en op verschillende dagen (in verschillende series) gedestruerd. De hoeveelheid in bewerking genomen standaardoplossing is zodanig gekozen dat kaliumdichromaat op twee concentratieniveaus moest worden toegevoegd, namelijk 10 ml 0,008 mol.l⁻¹ kaliumdichromaat en 10 ml 0,040 mol.l⁻¹. Het CZV van de standaardoplossingen is na destructie op alle blokken vergeleken met het CZV bepaald op Argandse gasbranders. De spreiding in de CZV-waarden van het Gerhardt- en Merck-blok is significant lager dan de spreiding in de CZV-waarden van de Argandse gasbranders. De gemiddelden van de waarden bleken niet significant te verschillen. Voor het Skalar-blok zijn twee meetseries per niveau verkregen. Bij één meetserie is de titrimetrische eindbepaling met de hand uitgevoerd, bij de andere meetserie is de eindbepaling geautomatiseerd met een titratiebankopstelling uitgevoerd. Zowel bij de met de hand uitgevoerde als bij de geautomatiseerde eindbepaling is de spreiding niet significant verschillend van de spreiding voor de Argandse gasbranders. Een aantal oplossingen van aniline is onderzocht

met alle destructieblokken en met Argandse gasbranders; vergelijking van de CZV-waarden geeft geen significante verschillen. Ook voor aniline is de spreiding in het CZV bij de blokken significant kleiner dan bij de Argandse gasbrander. Het CZV wordt bij de standaardoplossingen met een destructieblok nauwkeuriger bepaald dan met een Argandse gasbrander. Voor de resultaten zie bijlage 3, p. 34 - 37.

6.4.3 oplossingen met aceton

Een aantal oplossingen met aceton is onderzocht met de destructieblokken en de Argandse gasbranders. De waarden voor de Merck- en Skalar-destructieblokken verschilden niet significant van de waarden voor de Argandse gasbranders. Voor het Gerhardt-blok werd een significant hogere CZV-waarde gevonden. Dit verschil is echter van niet-praktisch belang en derhalve zijn de waarden vergelijkbaar. Het niet kunnen mengen van monsters met reagentia onder koeling bij de destructieblokken heeft dus geen invloed op het CZV. Een aantal oplossingen van aceton is op het Gerhardt-destructieblok onderzocht bij een koelwaterdebiet van 50 l.h^{-1} (was 150 l.h^{-1}). De CZV-waarden voor het Gerhardt-destructieblok verschilden niet significant van de waarden voor de Argandse gasbranders. Een laag koelwaterdebiet geeft vergelijkbare resultaten. Het verschil in temperatuur waarmee het koelwater (bij 50 l.h^{-1}) de koelers in- en uitstroomt bedraagt $3,5^\circ\text{C}$. Voor de resultaten zie bijlage 3, p. 38 - 39.

6.4.4 oplossingen met methanol en tolueen

Uit een mengsel van 47/53 v/v % methanol/tolueen werden door verdunning met water monsters verkregen met een theoretisch CZV variërend van 0,66 tot 2,6 en van 6 tot 14 mg. Bij de monsters met een theoretisch CZV oplopend tot 2,6 mg werd geen significant verschil voor destructieblok en Argandse gasbrander gevonden. Bij de monsters met een theoretisch CZV variërend van 6 tot 14 mg zijn de waarden verkregen met het destructieblok significant hoger. Het tolueen in de monsters wordt volledig geoxydeerd met een destructieblok dan met een Argandse gasbrander. Tolueen is niet alleen een vluchtige maar ook een moeilijk oxydeerbare verbinding. Dit blijkt uit proeven waarbij een aantal monsters van tolueen is bereid met een theoretisch CZV variërend van 10,76 tot 26,88 mg. Het gemiddeld gevonden CZV over het gehele bereik is uitgedrukt als percentage van het theoretisch CZV (tabel 8). Het CZV bepaald met Argandse gasbrander of elektrische kookplaat is significant lager dan het CZV van het Gerhardt- destructieblok. Voor de resultaten zie bijlage 3, p. 40 - 42.

6.4.5 oplossingen met diethylamine en pyridine

Diethylamine wordt onder de condities waarbij het CZV wordt bepaald, slechts zeer ten dele geoxydeerd. Tabel 9 geeft de waarden uitgedrukt in percentage van het theoretisch CZV voor de verschillende verwarmingsbronnen. Het CZV bepaald met de Argandse gasbrander blijkt significant lager te zijn dan het CZV bepaald met de destructieblokken. Bij onderlinge vergelijking van de waarden voor het CZV van de blokken blijken de waarden van het Gerhardt-blok significant lager dan van het Merck-blok. Bij de overige vergelijkingen (Skalar versus Merck en Skalar versus Gerhardt) worden geen significante verschillen in de waarden gevonden.

verwarmings bron	percentage van het theoretisch CZV (%)	absolute standaard afwijking (%)
Argandse gas- brander	25,1	4,0
elektrische kookplaat	23,6	5,2
Gerhardt- destructieblok	37,1	7,3

Tabel 8. Gevonden percentages van het theoretisch CZV van monsters met toluen

verwarmings- bron	percentage van theoretisch CZV (%)	absolute standaard- afwijking (%)
Argandse gasbrander	0,94	0,21
Gerhardt	4,51	0,94
Merck	5,99	1,69
Skalar	5,53	2,47

Tabel 9. Gevonden percentages van het theoretisch CZV van diethylamine voor verschillende verwarmingsbronnen

Pyridine is een zeer moeilijk te oxyderen verbinding. De moeilijk oxydeerbare verbindingen toluen en diethylamine werden vollediger geoxydeerd met het destructieblok dan met de Argandse gasbrander. Diverse monsters met pyridine, theoretisch CZV variërend van 1,04 mg tot 12,9 mg waren noch met één van de destructieblokken noch met de Argandse gasbranders te oxyderen. Voor de resultaten zie bijlage 3, p. 43.

6.4.6 oplossingen met aromatische koolwaterstoffen

Oplossingen met verschillende aromatische koolwaterstoffen als te destrueren component zijn met de Argandse gasbrander, de elektrische kookplaat en het Gerhardt-destructieblok onderzocht. De gevonden CZV-waarden zijn uitgedrukt als percentage van het theoretisch CZV; zie tabel 10. Met geen enkele verwarmingsbron wordt voor deze aromatische koolwaterstoffen het theoretisch CZV benaderd. De CZV-waarden met destructieblok en elektrische kookplaat zijn over het algemeen hoger dan voor de Argandse gasbrander. De elektrische kookplaat en de Argandse gasbrander zijn beide vermeld als verwarmingsbron in NEN 6633. In ISO 6060 ⁷ is het toepassingsgebied beperkter dan dat van NEN 6633.

component	gas	kookplaat	destructieblok
benzeen	4,0	4,5	2,9
o-xyleen	12,0	26,9	31,0
m-xyleen	8,0	20,0	37,7
ethyl-benzeen	8,4	18,6	26,8

Tabel 10. Gevonden percentages van het theoretisch CZV voor een aantal aromatische koolwaterstoffen voor verschillende verwarmingsbronnen

Een clause van ISO 6060 vermeldt dat aromatische koolwaterstoffen en pyridine nauwelijks worden geoxydeerd onder de condities van de bepaling.

6.4.7 praktijkmonsters

De resultaten zijn weergegeven in tabel 11. Voor de monsters met een laag CZV in combinatie met een hoog chloridegehalte zijn de verschillen van de CZV-waarden van niet-praktisch belang. Dat het verschil in CZV tussen de waarden van het Gerhardt- en Merck-blok enerzijds en de Argandse gasbrander anderzijds als statistisch significant wordt beoordeeld voor praktijkmonster 2, vindt zijn oorzaak in de kleine spreiding die voor de CZV-waarden met deze destructieblokken wordt gevonden. Bij dergelijk kleine spreidingen wordt het verschil eerder als statistisch significant beschouwd. Voor praktijkmonster 3 met hoge concentraties aromatische koolwaterstoffen wordt voor het CZV met een destructieblok een significant hogere waarde gevonden. Voor de resultaten zie bijlage 3, p. 44 - 48.

monster	CZV-waarde met gasbrander mg/l	verschil CZV t.o.v. gasbrander(%)		
		Gerhardt	Merck	Skalar
1	54 (450 mg Cl/l)	-3,7 (*)	- 3,7 (*)	0
2	52 (1650 mg Cl/l)	-3,8 (*)	- 3,5	-2,8
3	18000	+14,4 (**)	+7,8 (**)	+11,7 (**)
4	3250	+0,1	-1,4	-4,0 (*)
5	1700	-2,3 (*)	-0,03	-1,8

Tabel 11. Gemiddelde resultaten voor het CZV van vijf praktijkmonsters met verschillende verwarmingsbronnen

- (*) = statistisch significant verschil, maar van niet-praktisch belang
 (**) = verschil is statistisch significant en van praktisch belang

6.5 Samenvatting van de resultaten

Ontleding van kaliumdichromaat door plaatselijke oververhitting blijkt niet op te treden bij voorverwarming van een destructieblok tot 300 °C. CZV-bepalingen van aniline en kaliumwaterstoftalaat tonen aan dat een destructieblok resultaten oplevert, vergelijkbaar met die van de Argandse gasbrander. Bij een koelwaterdebiet boven 50 l.h⁻¹ bij blokken met waterkoeling is het CZV van monsters met vluchtige verbindingen niet significant verschillend van het CZV bepaald met Argandse gasbranders. Het niet kunnen mengen van monster met reagentia onder koeling blijkt geen invloed te hebben op het CZV van oplossingen met vluchtige verbindingen. Dit geldt eveneens voor het blok met luchtkoeling. Bij hoge concentraties van aromatische koolwaterstoffen in monsters worden met geen enkel type verwarmingsbron, ook niet met de vermelde typen in NEN 6633, vergelijkbare waarden voor het CZV bepaald.

In combinatie met het ringonderzoek van de DBW-RIZA⁴ voor heffingenparameters is een methodenevaluerend ringonderzoek gehouden. Daarbij zijn de CZV-bepaling met blokdestructie en de CZV-bepaling met Argandse gasbrander of elektrische kookplaat volgens NEN 6633, als twee verschillende methoden beschouwd. Een achttal laboratoria dat de blokdestructie routinematig toepast, nam deel aan het methodenevaluerend ringonderzoek. De geconserveerde afvalwatermonsters die in verband met het project door het RIZA uitgereikt zijn aan deze laboratoria bestonden uit:

- drie identieke effluentmonsters van een zuivering van een raffinaderij, gecodeerd A8819, A8820 en A8821;
- een afvalwatermonster van een organisch-chemische industrie, gecodeerd A8822;
- een afvalwatermonster van een chemische industrie, gecodeerd A8823;
- een afvalwatermonster van een voedingsmiddelenindustrie, gecodeerd A8824;
- een standaardoplossing, gecodeerd S8825.

Bij de uitvoering van de CZV-bepaling met het destructieblok heeft elk laboratorium zijn eigen verwarmingsprocedure gevolgd. Uit het inventariserend en praktisch onderzoek is immers gebleken dat er geen bijzondere voorwaarden voor type koeling, temperatuur van voorverwarming, of koelwaterdebiet dienen te worden voorgeschreven. Bij de verwerking van de resultaten is het "INTLAB"-programma⁵ gebruikt. Dit programma is gebaseerd op ISO 5725¹⁰ die richtlijnen geeft voor de statistische gegevensverwerking van resultaten van ringonderzoeken. Een totaaloverzicht van de resultaten voor de twee methoden volgt in tabel 12 en 13.

monster	gemiddelde over laboratoria in mg/l	reproduceer- baarheid abs. rel(%)
A8819 - A8821	41,0	3,13 7,6
A8822	42,6	4,83 11,3
A8823	371,1	23,0 6,2
A8824	1236,1	24,5 2,0
S8825	501,6	11,8 2,3

Tabel 12. Resultaten van de CZV-bepaling met Argandse gasbrander of elektrische kookplaat volgens NEN 6633

Voor de herhaalbaarheid van de drie identieke monsters A8819 tot en met A8821 bepaald volgens NEN 6633 is een waarde gevonden van 1,75 mg/l (4,3%); de herhaalbaarheid voor de blokdestructie bedraagt 1,73 mg/l (4,3%). Er zijn bij de statistische verwerking van de resultaten voor beide methoden geen waarden geëlimineerd als Dixon- of Cochran-uit-

schieters. Vergelijking met een gepaarde t-toets van de meetwaarden per monster voor de acht laboratoria levert voor beide methoden geen significante verschillen op. Uit de waarden voor reproduceerbaarheid en herhaalbaarheid voor de verschillende monsters blijkt de methode met blokdestructie gelijkwaardig aan de methode volgens NEN 6633.

monster	gemiddelde over laboratoria in mg/l	reproduceer- baarheid	
		abs.	rel(%)
A8819 - A8821	40,3	3,63	9,0
A8822	41,0	3,6	8,8
A8823	380,1	15,4	4,0
A8824	1214,4	26,9	2,2
S8825	500,6	8,5	1,7

Tabel 13. Resultaten van de CZV-bepaling met blokdestructie

Inventariserend onderzoek

Het inventariserend onderzoek naar de ervaringen met blokdestructie toont enkele afwijkingen van NEN 6633 aan; zij hebben echter geen gevolgen voor de analyseresultaten. Een van de geconstateerde afwijkingen is het niet kunnen mengen van reactiemengsel en monster onder koeling doordat de koelers van het destructieblok vast gemonteerd zijn in een opzet. Experimenteel is aangetoond dat dit geen significante invloed heeft op het CZV, ook niet bij oplossingen met vluchtige verbindingen.

De verwarming door het destructieblok

De temperatuur op elke positie binnen een op 200 °C voorverwarmd blok blijkt maximaal 10 °C van de temperatuur in het midden van het blok af te wijken. Door de geringe temperatuurverschillen van verschillende posities in het verwarmingsblok kan de CZV-bepaling bij een tot 150 °C voorverwarmd destructieblok met luchtkoelers (Merck TR 105) worden uitgevoerd. De meting van opwarmkrommen voor alle destructieblokken heeft aangetoond dat op geen enkele positie binnen een blok plaatselijke oververhitting optreedt, met ontleding van kaliumdichromaat als gevolg. Bij destructieblokken met een grote massa voldoet een eenvoudige vorm van temperatuurregeling (kwikthermostaat) om plaatselijke oververhitting te voorkomen; bij een kleinere massa van het blok wordt een PID-temperatuurregeling aanbevolen. Hogere temperaturen van voorverwarming van het destructieblok (tot 300 °C) of een laag debiet (50 l.h⁻¹) bij waterkoeling hebben geen significante invloed op het CZV van blanco-oplossingen of oplossingen met vluchtige verbindingen. Luchtkoeling blijkt gelijkwaardig.

Vergelijkend onderzoek

Bij monsters met hoge concentraties moeilijk oxydeerbare verbindingen wordt bij gebruik van een destructieblok een hogere CZV-waarde bepaald dan bij gebruik van andere verwarmingsbronnen. Deze hogere waarde is zowel statistisch significant als van praktisch belang, hetgeen wil zeggen dat het verschil in CZV-waarde groter is dan de binnenlaboratoriumspreiding van 4%. Voor deze monsters werden ook met de in NEN 6633 vermelde verwarmingsbronnen geen vergelijkbare CZV-waarden bepaald. Bij lagere concentraties van moeilijk oxydeerbare verbindingen is het CZV voor de verschillende verwarmingsbronnen vergelijkbaar. Het aantal monsters dat moeilijk oxydeerbare verbindingen bevat, bedraagt minder dan 10 % van het totaal aan afvalwatermonsters dat wordt onderzocht op het CZV.

Voor alle overige monsters zijn de CZV-waarden verkregen met de destructieblokken vergelijkbaar met die van de Argandse gasbrander.

Methodenevaluerend ringonderzoek

Toepassing van een destructieblok als verwarmingsbron leidt tot resultaten voor het CZV die gelijkwaardig zijn aan de resultaten verkregen met andere gelijkmatige verwarmingsbronnen die in NEN 6633 vermeld zijn. De reproduceerbaarheid en herhaalbaarheid van CZV-waarden bepaald met het destructieblok zijn vergelijkbaar met die voor de Argandse gasbrander of elektrische kookplaat.

Aanbevelingen

De resultaten uit dit onderzoek vormen aanleiding tot aanbevelingen voor wijziging van de huidige NEN 6633:

- aanbevolen wordt het toepassingsgebied van NEN 6633 te beperken door in navolging van ISO 6060 op te nemen, dat de methode minder geschikt is voor afvalwater met hoge concentraties aromatische koolwaterstoffen;
- aanbevolen wordt de beschrijving van toe te passen verwarmingsbronnen aan te passen in die zin dat een destructieblok als gelijkmatige verwarmingsbron wordt opgenomen.

9 LITERATUUR

1. Stones, T. ;The effect of acid concentration on the determination of Dichromate Value, Wat. Pollut.Control, 1974, Paper No. 3:121 - 124.
2. Massart,D. ;BALANCE, Elsevier Scientific Software, ISBN:0-444-42317-6, 1984.
3. NEN 6633 ;Water, Bepaling van het chemisch zuurstofverbruik (CZV),1987, 1e druk.
4. DBW-RIZA ;projektbrief vergelijkend onderzoek van heffingenparameters in afvalwater, 16 mei 1988.
5. Hazenberg,J.;projekten 11, 17, 21 en 28, vergelijkend onderzoek van heffingenparameters in afvalwater, 1981 - 1984.
6. DIN 38 409 ;Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs im Bereich über 15 mg/l (H41), december 1980.
7. ISO 6060 ;Water Quality - Determination of the chemical oxygen demand, mei 1986.
8. Miller,J.C ;Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry, Part I, Statistics of Repeated Measurements, A Review, The Analyst, september 1988, 113, 1351-1356.
9. Wijvekate,M.;Verklarende Statistiek, Aula boeken 39, 17e druk, 1982.
10. ISO 5725 ;Precision of test methods--Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by interlaboratory tests, 1986.

B I J L A G E N

Bijlage 1. resultaten ringonderzoeken uit 1981 - 1984.

Overzicht van de resultaten voor het CZV van de RIZA-ringonderzoeken in periode 1981 - 1984. Verwarming door één destructieblok van één laboratorium ten opzichte van de gemiddelde waarden gevonden door alle deelnemende laboratoria:

Datum onderzoek: juni 1981

Projektnummer: 11

monster	gemiddeld CZV (mg/l)	gemiddelde van alle laboratoria CZV (mg/l)	interlab-spreiding CZV (mg/l)	klassificatie
A811	401	390	10	B
A812	48	45	6	A
A813	3902	3853	70	A
A814	52	51	3	A
A815*	1010	1003	13	A

* standaardoplossing met ware waarde 1018 mg/l.

Datum onderzoek: juni 1982

Projektnummer: 17

monster	gemiddeld CZV (mg/l)	gemiddelde van alle laboratoria CZV (mg/l)	interlab-spreiding CZV (mg/l)	klassificatie
A8821-A8823	2502	2460	88	A
A8824-A8826	443	434	13	A
A8827-A8829	54	47	4	B
A8230-A8232	378	369	10	A
A8241**	1065	1050	11	B

** standaardoplossing met ware waarde 1060 mg/l

Datum onderzoek: maart 1983

Projektnummer: 21

monster	gemiddeld CZV (mg/l)	gemiddelde van alle laboratoria CZV (mg/l)	interlab- spreiding CZV (mg/l)	klassi- ficatie
A8321	556	560	16	A
A8322	2244	2250	36	A
A8323	112	100	6	C
A8324	129	60	28	C
A8331 *	425	428	7	A

* standaardoplossing met ware waarde 430 mg/l

Datum onderzoek: maart 1984

Projektnummer: 28

monster	gemiddeld CZV (mg/l)	gemiddelde van alle laboratoria CZV (mg/l)	interlab- spreiding CZV (mg/l)	klassi- ficatie
A8411- A8413	187	176	16	A
A8414	3216	2833	280	B
A8415	106	112	18	A
A8416	1106	1139	81	A

Bijlage 2. Specificaties destructieblokken

specificaties	Gerhardt	Merck	Skalar
totaalgewicht (kg)	70	18	55
aantal posities in blok	20	12	20
volume destructie- buizen (ml)	250	220	250
afmetingen boringen in blok (diepte x hoogte, mm x mm)	43 x 70	41 x 120	43 x 70
materiaal ver- warmingsblok	aluminium	aluminium	aluminium
vermogen verwarmings- element (Watt)	3000	1500	2300
afmetingen blok (BxHxD in cmxcmxcm)	48x40x78	28x37x22	50x40x28
temperatuursensor	vloeistof- geregeld	Pt-100	Pt-100
temperatuurregeling	kwik- thermostaat	PID	PID

Bijlage 3. resultaten vergelijkend onderzoek met statistische bewerking

Resultaten van: blanco-oplossingen met voorverwarming op 300 °C en
200 °C van het Gerhardt-blok, aantal ml
verbruik ammoniumijzer (II) sulfaat

Toelichting in: 6.4.1

aantal bepalings	destructieblokken	
	Gerhardt	Gerhardt
	300 °C	200 °C
1	24,64	24,57
2	24,52	24,52
3	24,63	24,59
4	24,64	24,68
5	24,64	24,53
6	24,64	24,64
7	24,64	24,70
8	24,66	24,59
9	24,69	24,52
10	24,76	24,65
11	24,66	24,65
12	24,72	24,64
13	24,62	24,66
14	24,82	
15	24,65	
16	24,59	
17	24,54	

gem.	24,65	24,61
S.D.	0,07	0,06

toets	Student-t	1,55
-------	-----------	------

	Mann-Whitney	78
--	--------------	----

Resultaten van: kaliumwaterstofftalaatoplossing (0.425 g/l)
titraties met 0.05 mol/l ammoniumijzer (II) sulfaat
CZV in mg/l
Toelichting in: 6.4.2

		destructieblokken			
aantal be- palingen	Argandse gasbrander	Gerhardt	Merck	Skalar	
				hand ¹⁾	bank ²⁾
1	497	502	489	487	485
2	489	500	512	470	493
3	493	497	494	482	484
4	487	497	491	478	526
5	491	496	488	482	500
6	503	494	489	487	500
7	487	497	488	492	504
8	493	495	491	495	501
9	502	494	489	485	
10	504	493	491	489	
11	508	492	485	502	
12	517	497	480	491	
13	526	494	488		
14	493	495	492		
15		501	497		
16		493	509		
17		498	496		
18		502	495		
19		484	495		
20		491	492		
21		503	489		
22		494	496		
23		490	492		
24		493	489		
25		491	496		
26		494	489		
27		491	494		
28		492	488		
29		492	507		
30		487	495		
gem.	499,3	494,6	492,9	489,2	499,1
S.D.	11,6	4,3	6,7	6,2	13,2

toets	Student-t	-	-	2,5	0,03
	Cochran	1,45	1,93	-	-
	Mann-Whitney	0,77	1,67	27,5(*)	53,5

(*) statistisch significant bij een tweezijdig significantiegebied van 5%.

Opmerkingen: 1) titraties met de hand uitgevoerd met ferroïne als indicator

2) titraties met titratiebank SP-100 uitgevoerd.

Resultaten van: kaliumwaterstoftalaatoplossing (0.425 g/l)
titraties met 0.10 mol/l ammoniumijzer (II) sulfaat

Toelichting in: 6.4.2

		destructieblokken			
aantal be- palin- gen	Argandse gas- brander	Gerhardt	Merck	Skalar	
				hand ¹⁾	bank ²⁾
1	489	504	489	498	486
2	488	503	512	495	468
3	492	506	494	491	505
4	496	503	491	495	499
5	499	503	488	493	491
6	512	498	489	507	496
7	498	496	488	494	505
8	509	495	491	496	505
9	509	495	489	494	497
10	506	501	491	489	483
11	510	503	485	497	521
12	499	497	480	495	487
13	498	500	488	495	
14	485	503	492	506	
15	490	502	497	502	
16		505	509	490	
17		494	496	498	
18		502	495	504	
19		490	495	495	
20		486	492	490	
21		502	500	473	
22		499	502	505	
23		496	486	511	
24		489	488		
25		505	495		
26		505	497		
27		508	500		
28		511	496		
29		509	497		
30		514	508		
gem.	498,7	500,1	494	496,2	495,3
S.D.	8,8	6,6	7,2	7,8	13,6
toets	Student-t	0,92	1,89	0,90	0,79
	Mann-Whitney	0,78	1,75	0,84	71,5

Opmerkingen: 1) titraties met de hand uitgevoerd met ferroïne als indicator.

2) titraties met titratiebank SP-100 uitgevoerd.

Resultaten van: anilineoplossing (55,2 mg/l) titraties met 0.05 mol/l ammoniumijzer (II) sulfaat in % van het theoretisch CZV

Toelichting in: 6.4.2

aantal bepalingen	Argandse gas	destructieblokken		
		Gerhardt	Merck	Skalar ¹⁾
1	99,5	98	101,9	98,5
2	100,3	98,8	101,1	101,2
3	97,2	98,8	101,1	101,2
4	100,3	99,5	101,1	101,4
5	98,8	98,8	100,3	94,5
6	99,5	99,5	99,5	106,8
7	101,1	99,5	98,8	105,2
8	112,6	99,5	100,3	94,9
9	102,6	98,8		98,6
10	99,5	99,5		94
11	100,3	99,5		93,7
12	104,9	98,8		95,4
13	99,5	98,8		95
14	98,8	99,5		95,9
15	99,5	98,8		102,2

gem.	101,0	99,1	100,5	98,5
S.D.	3,7	0,5	1,0	4,3
toets	Student-t	2,0 ²⁾	-	1,52 ²⁾
	Cochran	-	0,44	-
	Wilcoxon	20(*)	-	35,5
	Mann-Whitney	-	47	-

(*) statistisch significant bij een tweezijdig significantiegebied van 5%.

Opmerkingen: 1) titraties met tritratiebank SP 100 uitgevoerd.
2) gepaarde toets.

Resultaten van: anilineoplossing (256 mg/l) titraties met 0.10 mol/l ammoniumijzer (II) sulfaat in % van het theoretisch CZV

Toelichting in: 6.4.2

aantal bepalingen	Argandse gasbrander	destructieblokken		
		Gerhardt	Merck	Skalar 1)
1	102,8	102	103	100
2	102	101	102	103,2
3	101,2	102	102,8	102,5
4	103	101,9	102,6	101,3
5	101,9	101,9	102,5	101,4
6	103	101,9	102,2	102,6
7	101,9	101,6	101,6	101,3
8	102,3	101,7	101,2	101,4
9	102,3	101,1		101,5
10	103,7	101,4		103,5
11	103,3	101,6		102,9
12	101,9	101,7		101,5
13	102,3	101,4		101,8
14	101,7	101,1		102,5
15	101,4	101,2		100,8

gem.	102,3	101,6	102,2	101,9
S.D.	0,7	0,3	0,6	1,0
toets	Student-t	-	0,3	1,63 ²⁾
	Cochran	3,6(*)	-	-
	Wilcoxon	-	-	34,5
	Mann-Whitney	39	58,5	-

(*) statistisch significant bij een tweezijdig significantie gebied van 5%.

Opmerkingen: 1) titraties met titratiebank SP 100 uitgevoerd.
2) gepaarde toets.

Resultaten van: acetonoplossingen (26 - 305 mg/l) in
% van het theoretisch CZV

Toelichting in: 6.4.3

aantal be- palingen	Argandse gas- brander	destructieblokken		
		Gerhardt	Merck	Skalar ¹⁾
1	75,7	92,7	78,3	64,3
2	88,2	88,2	80	52,2
3	87,2	89,6	83,1	64,3
4	88,8	91,7	77,9	64,9
5	88,8	90,6	81	70,1
6	87	90,4	73,1	83,1
7	86,7	90,2	74	76
8	90	93,1	72,5	86,5
9	80,8	88,4	89,2	79,2
10	86,6	90,5	86,8	84,6
11	80	87,5	88,8	78,4
12	82,1	80,8	88,5	77,5
13	88,7	78,9	84,5	84
14	87,4	85,9	87,2	74
15	86	80	83	76,3
16	67,8	78,3	76,6	83,3
17	74,8	80		86,5
18	69,6	83,1		85,8
19	84,4	77,9		84,9
20	77,9	77,9		84,9
21	77,9	81,3		85,4
22	77,1	86,5		86,5
23	81,3	82,8		89,2
24	70,8	85,5		85,8
25	79,3	82,8		83
26	74,9	81,7		88
27	82,4	80,9		75,3
28	77,1	80,9		84,7
29	65,6			87,1
30				84,5

gem.	80,9	84,9	81,5	79,7
S.D.	6,9	5,0	5,7	8,8

toets	Student-t	2,6(*)	0,3	0,6
-------	-----------	--------	-----	-----

	Mann-Whitney	2,3(*)	0,2	0,52
--	--------------	--------	-----	------

(*) statistisch significant bij een tweezijdig significantiegebied van 5%.

Opmerkingen: 1) titraties uitgevoerd met titratiebank SP 100.

Resultaten van: acetonoplossingen (131 - 305 mg/l) in
% van het theoretisch CZV

Toelichting in: 6.4.3

aantal be- palingen	Argandse gas- brander	destructieblokken	
		Gerhardt ¹⁾	Gerhardt ²⁾
1	75,7	83	92,7
2	88,2	83	88,2
3	87,2	84,4	89,6
4	88,8	86,2	91,7
5	88,8	82,3	90,6
6	87	83,3	90,4
7	86,7	90,6	90,2
8	90	92,9	93,1
9	80,8	90,8	88,4
10	86,6	90,3	90,5
11	80	86,8	87,5
12	82,1	91	80,8
13	88,7	82,3	78,9
14	87,4	82	85,9
15	86	83,9	

gem.	85,6	86,2	88,5
S.D.	4,1	3,9	4,2
toets	Student-t	0,4 ³⁾	1,9
	Wilcoxon	49	-
	Mann-Whitney	-	52(*)

(*) statistisch significant bij een tweezijdig significantiegebied van 5%.

Opmerkingen: 1) Gerhardt blok, koelwaterdebiet 50 l/h
2) Gerhardt blok, koelwaterdebiet 150 l/h
3) gepaarde toets

Resultaten van: methanol/tolueen (47/53 v/v %) oplossingen (38 - 87 mg/l) in % van het theoretisch CZV

Toelichting in: 6.4.4

aantal bepalingen	Argandse gas-brander	destructieblokken		
		Gerhardt	Merck	Skalar ¹⁾
1	62,6	76,5	76,5	71,3
2	67,8	74,8	66,0	69,6
3	73	57,4	89,6	74
4	66,2	76,6	79,2	75,3
5	64,9	72,7	72,2	77,9
6	71,4	77,9	67,8	76
7	69,8	70,8	84,8	77,1
8	75	76,1	75,1	70,8
9	70,8	73,9		73,9
10	69,6	78,3		73,9
11	73	71,3		80
12	71,3	73,6		76,6
13	73,6	66,2		75,8
14	72,1	69,9		75,8
15	81			

gem.	70,8	72,6	76,4	74,9
S.D.	4,4	5,5	8,1	2,9

toets	Student-t	1,0	2,2(*)	2,9(*)
-------	-----------	-----	--------	--------

	Wilcoxon	-	-	-
	Mann-Whitney	69	32,5	40,5(*)

(*) statistisch significant bij een tweezijdig significantiegebied van 5%.

Opmerkingen: 1) titraties zijn met de hand uitgevoerd.

Resultaten van: methanol/tolueen (47/53 v/v %) oplossingen (186 - 449 mg/l) in % van het theoretisch CZV

Toelichting in: 6.4.4

aantal bepalingen	Argandse gas	destructieblokken		
		Gerhardt	Merck	Skalar ¹⁾
1	67	84,7	94,8	76,4
2	63,5	84,4	75,7	66,7
3	70,1	79,9	96,3	76,3
4	84,4	99,2	94	82,6
5	77,6	98,4	87	82,3
6	77,9	92,2	90,6	77,9
7	82,1	86,7	84,2	76,5
8	82,3	84,8	96	77,9
9	76,9	95,4		76
10	80	89,4		82,8
11	80,2	100		81,8
12	79,3	95,3		81,8
13	82	89,7		83,5
14	84,5	101,5		
15		93		

gem.	77,7	91,6	89,8	78,7
S.D.	6,4	6,6	7,2	4,6

toets	Student-t	5,7(*)	4,1(*)	0,4
	Mann-Whitney	3,1(*)	2,8(*)	1,30

(*) statistisch significant bij een tweezijdig significantiegebied van 5%.

Opmerkingen: 1) titraties zijn met de hand uitgevoerd

Resultaten van: tolueenoplossingen (174 - 434 mg/l) in
% van het theoretisch CZV

Toelichting in: 6.4.4

aantal be- palingen	Argandse gas- brander	destructieblok Gerhardt	elektrische kookplaat
1	19,5	24,2	17,7
2	21,6	23,4	25,3
3	25,7	26,6	25,8
4	24,6	34,9	24,5
5	27,2	34,2	26,3
6	22,5	41,7	23,8
7	21,8	40,7	25
8	21,8	42,7	24,1
9	23,4	39	13
10	29,2	48,2	13,5
11	26,3	41,1	32,4
12	22,8	42,7	20,5
13	24,6	38,9	30,2
14	34,5	37,6	30,6
15	30,4	41,1	24,3
16			26,2
17			15,8
18			16,4
19			21,4
20			25,1
21			29,1
22			25,5
23			25,8
24			24,6

gem.	25,1	37,1	23,6
S.D.	4,0	7,3	5,2
toets	Student-t ¹⁾	6,95(*)	0,92
	Wilcoxon	0(*)	-
	Mann- Whitney	-	0,33

(*) statistisch significant bij een eenzijdig significantie
gebied van 5%.

Opmerkingen: 1) gepaarde toets

Resultaten van: diethylamine oplossingen (353 - 3530 mg/l)
in % van het theoretisch CZV

Toelichting in: 6.4.5

aantal bepalingen	Argandse gasbrander	destructieblokken		
		Gerhardt	Merck	Skalar ¹⁾
1	1,1	4,7	8,4	3,1
2	1,2	2,9	6,3	9,9
3	1,3	4,2	7,4	6,3
4	1	4,9	6,2	4,9
5	0,97	5	6	8
6	0,77	5,3	5,1	9,9
7	1	5,1	4,1	7,6
8	1,1	5	3,6	5,1
9	1,1	6,1	9,4	4,3
10	0,89	5,2	7,4	5,5
11	0,88	5,1	7,7	3,1
12	0,82	3,2	5,9	3,6
13	0,79	3,1	4,6	3,3
14	0,74	3,6	5	2,8
15	0,48	4,3	4	
16			4,8	

gem.	0,94	4,5	6,0	5,5
S.D.	0,21	0,9	1,7	2,5

toets	Student-t	14,8(*)	11,9(*)	-
	Cochran	-	-	1,4

	Wilcoxon	0(*)	-	-
	Mann-Whitney	-	0	87,5

(*) statistisch significant bij een tweezijdig significantiegebied van 5%.

Opmerkingen: 1) titraties met titratiebank SP 100 uitgevoerd.

Resultaten van: praktijkmonster 1, laag CZV en hoog chloridegehalte
(450 mg/l) CZV in mg/l

Toelichting in: 6.4.7

aantal bepalingen	Argandse gasbrander	destructieblokken		
		Gerhardt	Merck	Skalar
1	52,88	51,81	52,28	50,68
2	55,2	52,19	51,71	50,49
3	52,56	52,56	52,66	52,94
4		52	50,77	53,32
5		52,38	51,53	51,24
6		51,43	51,53	52,75
7		52,56	50,96	52
8		54,07	52,28	53,13
9		52,19		54,26
10		51,43		53,32
11		52,56		60,1
12		52,94		56,71
13		52,94		54,64
14		52,37		54,26

gem.	53,5	52,4	51,7	53,6
S.D.	1,4	0,7	0,7	2,5
toets	Student-t	2,2(*)	3,0(*)	0,01
	Mann-Whitney	7,5	1(*)	21

(*) statistisch significant bij een tweezijdig significantiegebied van 5%.

Resultaten van: praktijkmonster 2, laag CZV en hoog chloridegehalte
(1650 mg Cl/l), resultaten CZV in mg/l

Toelichting in: 6.4.7

aantal be- palingen	Argandse gas- brander	destructieblokken		
		Gerhardt	Merck	Skalar
1	50,2	48,61	51,78	56,15
2	51,98	49,99	47,42	46,03
3	51,58	49,4	50,39	47,42
4	51,39	50,99	50	53,97
5	50,2	50	50,39	51,81
6	56,94	51,58	48,6	43,54
7	51,19	51,19	49,4	52,29
8		49,8	52,97	49,51
9		48,01		43,01
10		47,42		62,6
11		48,01		48,29
12		49		56,04
13		51,58		44,23
14		50,2		

gem. 51,9 49,7 50,1 50,4

S.D. 2,3 1,4 1,7 5,8

toets Student-t 2,8(*) 1,7 0,8

 Mann-
 Whitney 14,5(*) 15 36

(*) statistisch significant bij een tweezijdig significantie
gebied van 5%.

Resultaten van: praktijkmonster 3, hoog gehalte aan vluchtige
koolwaterstoffen, resultaten CZV in mg/l

Toelichting in: 6.4.7

		destructieblokken		
aantal be- palingen	Argandse gas- brander	Gerhardt	Merck	Skalar
1	18026	20741	19502	19004
2	17805	21108	22332	19202
3	18141	21521	18722	19981
4		20619	21307	20896
5		21122	19304	19004
6		21231	18095	18714
7		20344	18340	20057
8		20114	17315	20759
9		20298		21309
10		21185		19981
11		19977		21400
12		19747		19065
13		19870		20805
14		20986		21080

gem.	17990	20633	19365	20090
S.D.	171	576	1685	957
toets	Student-t	7,7(*)	2,3	3,7(*)
	Mann- Whitney	0(*)	4	0(*)

(*) statistisch significant bij een tweezijdig significantiegebied
van 5%.

Resultaten van: praktijkmonster 4, laag gehalte aan vluchtige
koolwaterstoffen, resultaten CZV in mg/l

Toelichting in: 6.4.7

aantal bepalin- gen	Argandse gas- brander	destructieblokken		
		Gerhardt	Merck	Skalar
1	3255	3253	3190	3110
2	3186	3284	3203	3065
3	3217	3261	3257	3165
4	3257	3240	3223	3151
5	3232	3259	3221	3141
6	3238	3230	3225	3140
7	3221	3294	3146	3113
8	3242	3286	3144	3192
9	3261	3252		3053
10	3269	3278		3110
11	3248	3276		3068
12	3361	3274		3240
13	3223	3271		3060
14		3282		3116
15		3284		3108

gem.	3247	3268	3201	3118
S.D.	41	18	40	49
toets	Student-t	1,73	2,52(*)	8,0(*)
	Mann- Whitney	40,5(*)	21,5(*)	4,6(*)

(*) statistisch significant bij een tweezijdig significantiege-
bied van 5%.

Resultaten van: praktijkmonster 5, geen bekende probleemstoffen
resultaten CZV in mg/l

Toelichting in: 6.4.7

aantal bepalings	Argandse gas- brander	destructieblokken		
		Gerhardt	Merck	Skalar
1	1710	1644	1676	1654
2	1717	1641	1678	1703
3	1685	1606	1674	1679
4	1702	1653	1720	1630
5	1697	1655	1702	1668
6	1687	1665	1694	1657
7	1700	1681	1684	1675
8	1700	1687	1688	1634
9	1690	1659		1722
10	1696	1691		1665
11	1681	1632		1655
12	1682	1670		1648

gem.	1696	1657	1690	1665
S.D.	11,1	24,4	15,6	26,5
toets	Student-t	-	1,0	-
	Cochran	5,0(*)	-	3,6
	Mann-Whitney	9(*)	32,5	22(*)

(*) statistisch significant bij een tweezijdig significantiegebied van 5%.

Bijlage 4

Overzicht gebruikte reagentia en hulpmiddelen

1. kwiksulfaathoudend zwavelzuur (200 g/l), Merck 4413
2. zilversulfaathoudend zwavelzuur (10 g/l), Merck 1517
3. ferroïne indicatoroplossing (0,025 molair), Baker 7333
4. water van HPLC kwaliteit, bereid met Millipore Q systeem
5. glasparels, BDH , 33009
6. kwiksulfaat, Baker 1140
7. ijzerammoniumsulfaat, Baker 0516
8. kaliumdichromaatoplossingen van 0,008 en 0,04 molair, Baker 0215
9. kaliumwaterstoftalaat, Baker 0197
10. kaliumdichromaat, 1/24 molair, Merck 9118, voor het stellen van de titeroplossingen vermeld bij 8

Bijlage 5Samenstelling praktijkmonsters 3, 4 en 5 bepaald met GC-MS

monster	verbinding	concentratie (mg/l)
3	ethylbenzeen	11,0
	m- en p-xyleen	45,0
	o-xyleen	41,0
	propylbenzeen	110,0
	trimethylbenzeen	780,0
	trichlooretheen	2,4
	1.1.1 trichloorethaan	9,4
	alifatische koolwater- stoffen	1400,0
4	benzeen	12,0
	tolueen	7,0
	ethylbenzeen	3,0
	m- en p-xyleen	10,0
	o-xyleen	2,0
	styreen	9,0
	1,2 dichloorethaan	6,0
	dimethylpenteen	30,0
5	koolwaterstoffen	58,0
	butylester van benzoë- zuur	0,13
	ethylester van octa- decaanzuur	0,55
	ethyl-hexanol	3,5
	diverse ethylesters	1,0
	alkyl-benzenen	0,18

