

1994-03\_reductie-kwikverbruik

**stowa**

**Reductie van het kwikverbruik  
bij de CZV-bepaling**

94-3

## Reductie van het kwikverbruik bij de CZV-bepaling



## INHOUD

TEN GELEIDE	3
1 SAMENVATTING	5-6
2 INLEIDING	7-8
3 GRONDSLAGEN VAN DE BEPALING VAN HET CZV	9-11
4 OVERZICHT VAN DE METHODEN	12-18
4.1 NEN 6633	12
4.2 ISO 6060	14
4.3 DIN 38409 deel 41	14
4.4 Kwikvrije methode	14
4.5 Discussie	15
4.5.1 NEN 6633 versus ISO 6060	15
4.5.2 NEN 6633 versus DIN 38409 41	16
4.5.3 NEN 6633 versus de kwikvrije methode	16
4.5.4 schaalverkleining van NEN 6633	17
5 EVALUATIE EN OPTIMALISATIE VAN DE KWIKVRIJE METHODE	18-26
5.1 Korte beschrijving van de analyse	18
5.2 Praktisch onderzoek aan de kwikvrije methode	18
5.3 Meetresultaten	19
5.3.1 synthetische monsters zonder en met chloride	19
5.3.2 synthetische monsters met chloride en bromide	19
5.3.3 synthetische monsters met vluchtige of moeilijk oxydeerbare verbindingen	20
5.3.4 praktijkmonsters	21
5.4 Optimalisatie van de kwikvrije methode	23
5.4.1 correctielijnen	23
5.4.2 aanpassing van de kwikvrije methode	24
6 SCHAALVERKLEINING NEN 6633	26-31
6.1 Aantoonbaarheidsgrens	27
6.2 Synthetische monsters zonder en met chloride	27
6.3 Synthetische monsters met vluchtige of moeilijk oxydeerbare verbindingen	28
6.4 Invloed van de homogeniteit van het monster	28
6.5 Praktijkmonsters	29
7 DISCUSSIE EN CONCLUSIES	32-36
7.1 Criteria	32
7.2 Kwikvrije methode	32
7.2.1 synthetische monsters met chloride; afbakening van het meetbereik	32
7.2.2 correctielijnen	34
7.2.3 bromide	34
7.2.4 vluchtige en moeilijk oxydeerbare verbindingen	34
7.2.5 praktijkmonsters	34
7.2.6 aanpassingen van de kwikvrije methode	34
7.3 Micromethode	35
7.3.1 aantoonbaarheidsgrens	35
7.3.2 synthetische monsters met chloride	35
7.3.3 vluchtige en moeilijk oxydeerbare verbindingen	35
7.3.4 invloed van de homogeniteit van het monster	35
7.3.5 praktijkmonsters	35

7.4	Conclusies	36
8	AANBEVELINGEN	37
9	LITERATUUR	38
10	LIJST VAN AFKORTINGEN EN STATISTISCHE DEFINITIES	39-40
	BIJLAGEN	41

## Ten geleide

Vanwege het belang voor het vaststellen van heffingen en het veelvuldig voorkomen van chloride-storingen is in Nederland een CZV-bepaling ontwikkeld die gebruik maakt van kwiksulfaat om de chloride-storing op te heffen, de NEN 6633. Geschat wordt dat de gezamenlijke hoeveelheid kwik die per jaar in Nederland wordt verbruikt voor de bepaling van het CZV circa 100 kg bedraagt.

Het thans voorliggende rapport besteedt aandacht aan een in 1986 in het Verenigd Koninkrijk gepubliceerde kwikvrije methode, als alternatief voor de Nederlandse methode volgens NEN 6633. Daarnaast wordt onderzoek beschreven aan een methodiek om de NEN 6633 op 1/10 van de oorspronkelijke schaal uit te voeren.

De resultaten rechtvaardigen een overschakeling op de geminiaturiseerde NEN 6633 en op de kwikvrije methode voor een beperkt gebied van CZV en chlorideconcentraties, hetgeen kan leiden tot een reductie van ruim 90 % van het huidige kwikverbruik en tot een reductie van de totale afvalstroom van de bepaling met meer dan 50 %. Het rapport beveelt aan deze ontwikkelingen om te zetten of te verwerken in Nederlandse normvoorschriften.

Het onderzoek werd in 1991, op voorstel van de Stuurgroep PNs 1992, door het bestuur van de STOWA opgedragen aan TAUW Infra Consult B.V. (projectteam bestaande uit drs. A.S.M.J. Doven, mw. ing. M.A. Otten-Scholten en drs. A.G. Snijders). Voor de begeleiding van het onderzoek zorgde een commissie bestaande uit drs. G. IJff (voorzitter), J.F. Cornelissen, drs. R. Masee en mw. G.C.M. Tielens-Wester.

Behalve door TAUW Infra Consult zijn door het RIZA en het Zuiveringschap Limburg analyses uitgevoerd ten behoeve van dit onderzoek. De STOWA is deze instanties daar zeer erkentelijk voor.

Utrecht, maart 1994

De directeur van de STOWA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

- De Stuurgroep PNs 1992 die tot dit project adviseerde, bestond uit:  
ir. R. den Engelse (voorzitter), ir. J. Boschloo, ir. C. Kerstens, ir. K.F. de Korte, ir. T. Meijer, ir. P.C. Stamperius, alsmede ir. A.H. Dirkwager voor de coördinatie met het programma RWZI-2000. Als technisch secretaris trad op ir. P. de Jong van Witteveen + Bos Raadgevende Ingenieurs.



Geschat wordt dat de gezamenlijke hoeveelheid kwik die per jaar in Nederland voor de bepalingen van het chemisch zuurstofverbruik (CZV) wordt verbruikt op 100 kg ligt. Uit milieuoogpunt zou het daarom gewenst zijn de bepaling volgens NEN 6633 te vervangen door een kwikvrije methode.

Kwik wordt bij de bepaling toegevoegd om de chloridestoring te onderdrukken. Chloride veroorzaakt een ongewenste positieve bijdrage aan het resultaat van de bepaling van het CZV omdat de chloride-ionen onder bepaalde omstandigheden geoxydeerd worden door bichromaat. NEN 6633 en vergelijkbare internationale normen schrijven een toevoeging van kwik-ionen voor waardoor het chloride complex wordt gebonden en meestal in voldoende mate aan de oxydatie wordt onttrokken.

Overschakeling op een in 1986 in het Verenigd Koninkrijk gepubliceerde kwikvrije methode zou een aanmerkelijke reductie van het kwik in de afvalstroom kunnen betekenen. Bij deze methode wordt de chloridestoring opgeheven door toevoeging van zilver- en chroom[III]-ionen aan het reactiemengsel. Dit veroorzaakt enerzijds een afname van de chloride-concentratie in het mengsel door neerslag als zilverchloride; anderzijds verlaagt de toevoeging van chroom[III]-ionen de oxydatiepotentiaal van het reactiemengsel waardoor chloride minder snel geoxydeerd wordt en derhalve minder snel zal storen.

Ten behoeve van de beoordeling van de bruikbaarheid van de kwikvrije methode zijn de volgende criteria opgesteld:

- binnenlaboratoriumspreiding: kleiner dan 3%;
- tussenlaboratoriumspreiding: kleiner dan 8%.

Deze zijn gebaseerd op historische gegevens uit ringonderzoeken en op criteria uit de nationale wetgeving.

Uit het praktische onderzoek is gebleken dat aan deze criteria wordt voldaan als het meetbereik van de methode beperkt wordt tot monsters met een CZV van ten minste 0,5 mg in een analysemonster van maximaal 10 ml.

De chloridestoring wordt in het algemeen voldoende onderdrukt voor chloride tot 10 mg in het analysemonster. Tussen 10 en 20 mg chloride in het analysemonster is dit niet steeds het geval; daarbij ontstaan grote systematische afwijkingen en een hoge tussenlabspreiding met name voor monsters met een CZV tussen 0,5 en 1 mg in het analysemonster. In dit geval kan het gemeten CZV worden gecorrigeerd met behulp van een door het eigen laboratorium opgestelde correctiegrafiek. De kwikvrije methode is niet meer bruikbaar wanneer het analysemonster meer dan 20 mg chloride bevat. De hiervoor genoemde tussenlabspreiding is gebaseerd op de waarnemingen van drie laboratoria; een groter, evaluerend ringonderzoek heeft niet plaatsgevonden.

Het is niet gelukt het meetbereik te vergroten en de methode verder te optimaliseren door de uitvoering van de analyse te wijzigen.

De kwikvrije methode is met inachtneming van de genoemde beperkingen toepasbaar voor de bepaling van het CZV in het merendeel van de afvalwatermonsters en de influenten.

Overschakeling naar de kwikvrije methode zal tot een belangrijke daling in het kwikverbruik leiden. Bovendien is het volume van de totale afvalstroom bij de kwikvrije methode ongeveer tweemaal zo klein als bij NEN 6633, omdat de bepaling op een kleinere schaal wordt uitgevoerd (de monstergrootte is 10 in plaats van 20 ml).

Een reductie van de afvalstroom en derhalve van het kwikverbruik kan ook worden gerealiseerd door de huidige NEN 6633 op een kleinere schaal uit te voeren. In plaats van maximaal 20 ml wordt maximaal 2,0 ml van het monster in bewerking genomen. Hierdoor wordt een reductie van 90% van de totale afvalstroom bereikt.

Het analysemonster wordt bij de micromethode in een gesloten buis geoxydeerd en het niet verbruikte bichromaat wordt daarna door titratie bepaald. Het is goed mogelijk om NEN 6633 op deze kleine schaal uit te voeren zonder dat de bepaling minder nauwkeurig wordt. Dit geldt ook voor de bepaling van het CZV van zeer inhomogene afvalwatermonsters. Deze conclusie is gebaseerd op onderzoek van één laboratorium; een evaluerend ringonderzoek heeft niet plaatsgevonden.

Overschakeling op een combinatie van de kwikvrije methode en de geminiaturiseerde NEN 6633 zal leiden tot een reductie van meer dan 90% van het huidige kwikverbruik en tot een reductie van het volume van de totale afvalstroom met meer dan 50%.



De bepaling van het CZV volgens NEN 6633[1] genereert een aanzienlijke afvalstroom door het grote aantal monsters dat volgens deze methode wordt geanalyseerd. Vooral het hoge kwikverbruik om de chloridestoring tegen te gaan, wordt als steeds problematischer ervaren. Vanuit de NNI-commissie 390 01 "Onderzoeksmethoden voor afvalwater" is dan ook aandacht gevraagd voor een kwikvrije methode die in het Verenigd Koninkrijk is ontwikkeld[2]. Bij deze methode wordt geen kwik gebruikt. De chloridestoring wordt opgeheven door neerslaan met zilver en toevoeging van Cr[III]. Vanuit het Verenigd Koninkrijk is ook aandacht gevraagd voor deze methode. Er bestaat behoefte aan een vergelijking van de kwikvrije methode met NEN 6633 en ISO 6060[3] voor:

- moeilijk oxydeerbare verbindingen;
- storingen door hoge chlorideconcentraties: vooral de combinatie van een laag CZV naast een hoog chloride/bromidegehalte is van belang.

In 1988 is een inventarisatie gemaakt van het aantal monsters dat in Nederland op het CZV is onderzocht. 27 laboratoria, waaronder de laboratoria van de waterkwaliteitsbeheerders, onderzochten jaarlijks circa 110.000 monsters, waarvan 80.000 bij de laboratoria van de waterkwaliteitsbeheerders. Circa 55.000 monsters van industrieel afvalwater zijn in 1987 onderzocht. Volgens een schatting hadden 5.000 hiervan een laag CZV in combinatie met een hoge chlorideconcentratie, bevatten 1.000 monsters moeilijk oxydeerbare verbindingen en bevatten 3.000 monsters vluchtige organische verbindingen[4]. Het kwikverbruik voor de genoemde monsters uit 1987 wordt geschat op 50 kg.

Het is niet exact bekend hoeveel monsters er in totaal op CZV worden geanalyseerd, maar een kwikverbruik van 100 kg per jaar, afkomstig van de CZV-analyse, wordt reëel geacht op basis van bovenstaande uitgangspunten

In het onderhavige onderzoek is gezocht naar bestaande methoden of aanpassing van bestaande methoden voor de bepaling van het CZV van afvalwater, die minder bezwaarlijk zijn voor het milieu en bovendien aansluiten bij recente internationale ontwikkelingen. Wat dit laatste betreft, zijn de aanbevelingen van de werkgroep CEN/TC 230/WG/ad hoc "COD" van november 1992 van belang[5]:

#### Aanbeveling 1:

"According to the discussion during the meeting it was decided to withdraw the subject of "COD" from programme of CEN/TC 230 for the following reasons:

- The future of this parameter is limited, although it is used in different countries essentially for regulation purposes.
- The different countries use ISO 6060 eventually after slight modifications.
- New parameters or combination of parameters are in progress to replace COD data."

#### Aanbeveling 2:

"Taking into account the laboratory experiences and the use of this parameter it is strongly recommended that each country uses ISO 6060 as a reference method or use alternative home made methods after validation for equivalence."

In hoofdstuk 3 van dit rapport worden de theoretische grondslagen van CZV-bepaling beschreven. Hier wordt aangegeven wat de oorzaak is van de chloridestoring en hoe deze niet gewenste positieve bijdrage aan het CZV kan worden voorkómen.

Daarna volgt in hoofdstuk 4 een voornamelijk theoretisch vergelijkend overzicht van NEN 6633, ISO 6060, DIN 38409 deel 41[6] en de Britse kwikvrije methode, en van de afvalstroom die bij de uitvoering van de analyses ontstaat. Bij de beschrijving van NEN 6633 wordt uitvoerig aandacht besteed aan de onderdrukking van de chloridestoring. Daarnaast worden de mogelijke gevolgen van schaalverkleining van NEN 6633 onderzocht.

In hoofdstuk 5 wordt het onderzoek naar de analytische prestaties van de in hoofdstuk 4 genoemde Britse kwikvrije methode beschreven. Dit praktische onderzoek heeft zich vooral toegespitst op de wijze waarop in deze methode met de chloridestoring wordt omgegaan. De laboratoria van het RIZA, het Zuiveringschap Limburg en TAUW Infra Consult hebben het onderzoek uitgevoerd.

In hoofdstuk 6 wordt beschreven wat de invloed is van schaalverkleining van NEN 6633 op de analysekarakteristieken van deze bepaling. De spreiding in de bepaling is onderzocht en het resultaat van een vergelijkend onderzoek aan praktijkmonsters wordt gegeven.

In hoofdstuk 7 worden beide onderzochte methoden getoetst aan criteria die aan NEN 6633 en de nationale wetgeving zijn ontleend. In dit hoofdstuk zijn tevens conclusies over de analytische toepasbaarheid opgenomen. In hoofdstuk 8 volgt voor elk van de twee onderzochte methoden een aanbeveling.

Het rapport wordt afgesloten met een overzicht van de geraadpleegde literatuur, een lijst van afkortingen en statistische definities en negen bijlagen met ruwe meetgegevens.

De bepaling van het CZV is een empirische testmethode om vervuiling van (afval)water vast te stellen. Het CZV wordt dan gedefinieerd als de hoeveelheid zuurstof per volume die equivalent is met de hoeveelheid kaliumbichromaat per volume, verbruikt onder de in de methode beschreven omstandigheden.

Het analysemonster wordt met kaliumbichromaat geoxydeerd in een sterk zwavelzuur milieu. Door de toevoeging van zilverionen als katalysator worden de meeste organische stoffen verregaand geoxydeerd. Niet alle organische verbindingen worden echter in gelijke mate geoxydeerd. Met name stikstofhoudende verbindingen zoals pyridine en aromatische verbindingen zoals toluen worden slechts ten dele afgebroken. Bij wijzigingen in de omstandigheden van de methode zullen juist bij die stoffen verschillen op gaan treden.

Anorganische reducerende stoffen reageren in het algemeen sneller met bichromaat dan organische en zullen zo positief bijdragen aan het CZV. Dit geldt vooral voor chloride, dat gemakkelijk door het bichromaat wordt geoxydeerd tot chloor. Omdat dit niet gewenst is en als een vals positieve bijdrage wordt ervaren, wordt in alle CZV-bepalingen beschreven hoe deze oxydatie kan worden voorkomen of tot een minimum kan worden beperkt.

De chloridestoring kan worden verklaard uit de potentialen van de verschillende omzettingsreacties. Het gaat om de volgende vergelijkingen:

De reductie van bichromaat tot chroom[III] verloopt volgens de volgende Nernst-vergelijking:



$$E(1) = E_0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad E_0 = 1,33 \quad (1)$$

De oxydatie van chloride tot chloor verloopt aldus:



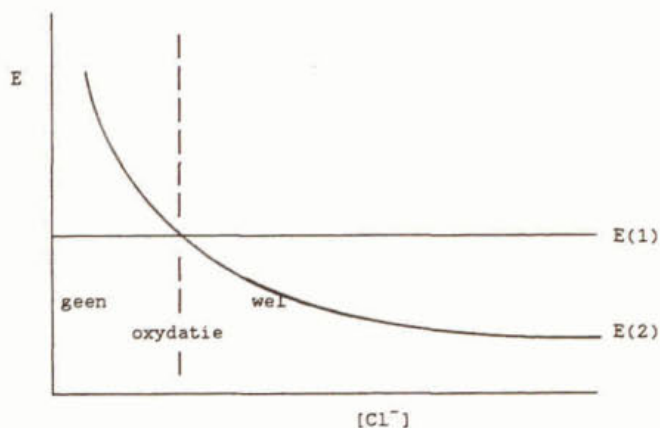
$$E(2) = E_0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} \quad E_0 = 1,36 \quad (2)$$

De termen tussen haken geven geen concentratie aan maar activiteit, in mol/l. De activiteit is per ion verschillend en zal in een oplossing die 50% v/v aan zwavelzuur bevat, aanzienlijk lager zijn dan de molariteit[7]. Exacte waarden voor E(1) en E(2) zijn daarom niet aan te geven. De molariteiten zijn opgenomen in bijlage 9 onder 3.

E(1) is onafhankelijk van de chlorideconcentratie. E(2) zal hoger zijn,

naarmate de chlorideconcentratie lager is. In onderstaande figuur is de potentiaal van het reactiemengsel uitgezet tegen de chlorideconcentratie op tijdstip  $t = 0$ , dus voor de start van de reactie.

Figuur 1 Invloed van chloride op de potentiaal



Wanneer de potentiaal  $E(1)$  lager is dan  $E(2)$ , zal chloride niet tot chloor worden geoxydeerd. Vlak voor het begin van de reactie is  $E(1)$  maximaal omdat de concentratie van  $\text{Cr}^{3+}$  dan minimaal is en die van bichromaat maximaal. Gedurende het verloop van de oxydatie wordt  $E(1)$  lager, omdat de bichromaatconcentratie afneemt ten gunste van concentratie van  $\text{Cr}^{3+}$ . Bij monsters met een hoog CZV verloopt deze reactie relatief snel, zodat  $E(1)$  snel op een lager niveau komt. Bij monsters met een laag CZV veranderen de concentraties relatief weinig, zodat de potentiaal uiteindelijk maar weinig lager wordt dan bij het begin van de reactie. Hierdoor zal chloride vooral bij monsters met een laag CZV storen.

In de praktijk wordt de storing op twee manieren onderdrukt:

- door verlaging van de chlorideconcentratie in het reactiemengsel
- door verlaging van de potentiaal  $E(1)$  van het bichromaat /  $\text{Cr}^{3+}$  koppel.

NEN 6633 past de eerste methode toe door de chlorideionen complex te binden aan kwik[II]-ionen. Omdat kwikchloride een zeer stabiel complex is, worden de chlorideionen in de meeste gevallen in voldoende mate aan de oxydatie onttrokken. Bij zeer hoge chlorideconcentraties in combinatie met een laag CZV is de storing echter niet geheel te onderdrukken. Daarom wordt in NEN 6633 voor deze monsters een correctie met een empirisch vastgestelde factor voorgeschreven.

De kwikvrije methode past een combinatie van beide manieren toe. Concentratieverlaging wordt bereikt door de chlorideionen neer te slaan als zilverchloride. Omdat zilverchloride in een zwavelzure oplossing echter tamelijk goed oplosbaar is, is neerslaan met zilverionen onvoldoende effectief; er blijven te veel chloride-ionen in oplossing. Als aanvulling hierop wordt  $E(1)$  verlaagd door bij de start van de oxydatie  $\text{Cr}^{3+}$  toe te voegen. Bovendien wordt bij de kwikvrije methode gebruik gemaakt van een bichromaatoplossing van 0,02 mol/l, in tegenstelling tot de 0,04 mol/l, die door de meeste andere methoden wordt voorgeschreven. Door de verlaging van  $E(1)$  wordt het oxydatierendement echter negatief beïnvloed.

De in het analysemonster aanwezige organische verbindingen worden geoxydeerd volgens de onderstaande vergelijking waarin een willekeurige organische verbinding met zuurstof wordt omgezet in twee of drie oxydatieproducten.



Het niet-verbruikte bichromaat wordt titrimetrisch bepaald met Mohr's zout volgens de onderstaande vergelijking:



Het equivalentiepunt ligt bij

$$E_{eq} = \frac{E_0(Fe^{3+}) + 6E_0(Cr_2O_7^{2-})}{7} - \frac{0,06}{7} \log \frac{2[Cr^{3+}]}{[H^+]^{14}} \quad \text{Volt}$$

en is derhalve afhankelijk van de chroomconcentratie en de zuurgraad [7].

4 OVERZICHT VAN DE METHODEN

In dit hoofdstuk wordt een korte beschrijving gegeven van de in Europa meest gangbare methoden voor de bepaling van het CZV: NEN 6633, ISO 6060, DIN 38309 deel 41 en de Britse kwikvrije methode. De in de tekst opgenomen getalsmatige gegevens zijn ontleend aan deze voorschriften, tenzij anders is aangegeven. Daarnaast wordt aandacht geschonken aan schaalverkleining van NEN 6633. De belangrijkste gegevens zijn in tabelvorm samengevat in bijlage 9.

4.1 NEN 6633

De norm is van toepassing op alle soorten water. Het meetbereik loopt van 0,2 tot 16 mg in een analysemonster van maximaal 20 ml. Dit komt overeen met 10 tot 800 mg/l. Het analysemonster wordt geoxydeerd door het in een sterk zwavelzuur milieu twee uren onder terugvloeiing te koken met kaliumbichromaat. De overmaat bichromaat wordt teruggetitreerd met ammoniumijzer[II]sulfaat (Mohr's zout). Voor analysemonsters waarin een CZV van kleiner dan 3 mg wordt verwacht, wordt bichromaat met een sterkte van 0,008 mol/l gebruikt; voor analysemonsters met een hoger verwacht CZV bedraagt de concentratie bichromaat 0,04 mol/l. Door toevoeging van zilver-sulfaat als katalysator worden de meeste organische stoffen verregaand geoxydeerd. Sommige aromatische koolwaterstoffen en stikstofverbindingen zoals pyridine worden niet merkbaar geoxydeerd.

De storing door chloride wordt opgeheven door complexering met een *aangepaste* hoeveelheid kwik-sulfaat, volgens tabel 1. Hierdoor wordt chloride aan de oxydatie onttrokken.

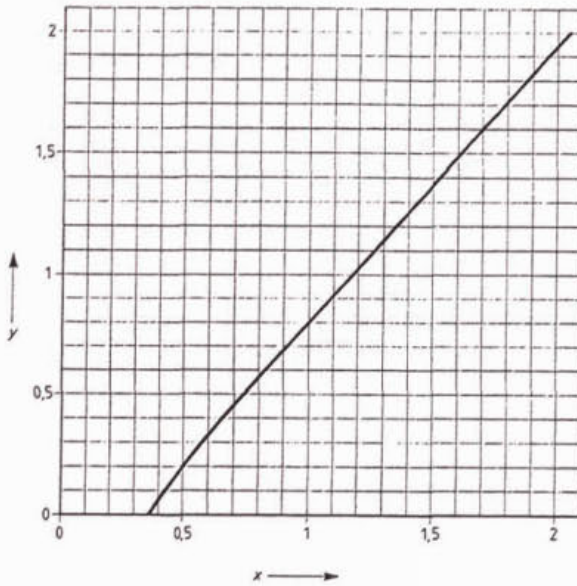
Tabel 1 Hoeveelheid toe te voegen kwik[II]ionen bij NEN 6633

CZV mg/analysemonster	chloride maximaal mg/analysemonster	toe te voegen kwik[II]ionen mg/analyse
> 10	40	270
	80	540
	160	1080
	320	2160
	400	2700
< 10	10	270
	20	540
	40	1080
< 3	> 40	HgSO <sub>4</sub> :Cl =10:1

*correctielijn*

Bij een verwacht CZV van lager dan 3 mg en een chlorideconcentratie van 40 mg of meer in het analysemonster, wordt het gemeten CZV bovendien nog met een empirische factor gecorrigeerd. Deze factor wordt afgelezen uit een zogenaamde *correctiegrafiek*, waarin op de x-as het gemeten CZV is uitgezet en op de y-as het theoretisch CZV, beide in mg/analysemonster.

Figuur 2 Correctiegrafiek[1]



x is het gemeten zuurstofverbruik van het analysemonster, in mg;  
y is het gecorrigeerde zuurstofverbruik van het analysemonster, in mg.

Hoewel de correctielijn in het algemeen geen rechte lijn is, kan de lijn redelijk worden gekarakteriseerd door de tangens van de hellingshoek met de x-as en de afsnijding van de x-as.

In het ideale geval is de correctielijn wel een rechte lijn, die onder een hoek van  $45^\circ$  door de oorsprong gaat. De afsnijding van de x-as is dan gelijk aan 0. Bij de methode volgens NEN 6633 wordt het gebruik van de correctiegrafiek voorgeschreven als het analysemonster aan twee voorwaarden voldoet: het verwachte CZV moet lager zijn dan 3 mg en het chloridegehalte moet hoger zijn dan 40 mg. Voor ieder analysemonster dat aan deze beide voorwaarden voldoet, is in NEN 6633 één algemene correctielijn opgenomen, die wordt gekarakteriseerd door een helling van 1,14 en een asafsnijding van ongeveer 0,3 mg. Uit de correctiegrafiek blijkt dat de correctie het grootst is voor monsters met een zeer laag CZV. Bij een CZV van 2 mg en hoger in het analysemonster is correctie niet nodig. Wanneer slechts een of geen van beide voorwaarden zich voordoet, behoeft geen correctie te worden toegepast. Dan benadert de empirische lijn de ideale lijn door de oorsprong. De correctielijn is enigszins laboratoriumafhankelijk en in gevallen waarin grote nauwkeurigheid wordt vereist, verdient het aanbeveling een 'eigen' lijn te gebruiken in plaats van de in de norm opgenomen lijn.

#### *Bromide*

Bromide wordt voor een belangrijk deel mee-geoxydeerd, hetgeen een afzonderlijke correctie noodzakelijk kan maken. In monsters met zeewater of brak water komt bromide voor in een vaste verhouding met chloride: de verhouding chloride/bromide is 272 m/m[1].

#### *Reproduceerbaarheid en herhaalbaarheid*

In een ringonderzoek is een relatieve standaardafwijking van 1,3% bereikt. Het betrof hier een synthetisch monster met een CZV van 1000 mg/l; 28 laboratoria namen deel aan het onderzoek[1].

Bij een synthetisch monster met een CZV van 37,5 mg/l en een chloridegehalte van 5000 mg/l varieerde de relatieve standaardafwijking tussen 8,3 en 17% (drie laboratoria)[8].

#### 4.2 ISO 6060

ISO 6060 is identiek aan de Britse norm BS 6068:section 2.34[9] en aan de Franse norm NF T 90-101[10].

Het meetbereik van de bepaling loopt volgens de norm van 0,3 tot 7 mg CZV in een analysemonster van maximaal 10 ml. Dit is voor onverdunde monsters 30 tot 700 mg/l. Bij een chlorideconcentratie van 10 tot 20 mg/analysemonster is het meetbereik 2,5 tot 7 mg CZV. Analysemonsters met meer dan 20 mg chloride kunnen met de methode niet rechtstreeks worden bepaald. Een kleiner analysemonster is dan noodzakelijk.

ISO 6060 wordt vrijwel identiek aan NEN 6633 uitgevoerd. De monsterinzet is maximaal 10 ml. De methode maakt gebruik van een bichromaatoplossing met een concentratie van 0,04 mol/l.

De chloridestoring wordt opgeheven door complexering met een vaste hoeveelheid kwiksulfaat (270 mg kwik) per analyse. In de methode wordt geen aandacht gegeven aan de storing door bromide[3].

##### *Reproduceerbaarheid*

Bij een ringonderzoek is een relatieve standaardafwijking van 4% gerealiseerd. Het ging hierbij om synthetische monsters met een CZV van 500 mg/l; het aantal deelnemers was veertig. Bij twee industriële effluënten vond men 500 mg/l  $\pm$  5% en 50 mg/l  $\pm$  20% [3].

#### 4.3 DIN 38409 deel 41

Het meetbereik van de bepaling loopt volgens de norm van 0,3 tot 6 mg CZV in een analysemonster van maximaal 20 ml. Dit komt overeen met 15 tot 300 mg/l. Van monsters met een hoger CZV wordt kleiner dan 20 ml in bewerking genomen. De methode is, afgezien van de opheffing van de chloridestoring, vrijwel identiek aan NEN 6633. De methode maakt gebruik van een bichromaatoplossing met een concentratie van 0,02 mol/l.

De chloridestoring wordt onderdrukt voor concentraties tot 20 mg Cl in het analysemonster door complexering met een vaste hoeveelheid kwiksulfaat (530 mg kwik per analyse). Is het chloridegehalte in het analysemonster hoger dan 20 mg dan wordt dit verlaagd door het chloride als zoutzuur uit te drijven uit het analysemonster en dit - in een gesloten systeem - chemisch te binden aan bijvoorbeeld calciumhydroxyde[6].

DIN 38409 deel 41 stamt uit 1980. In de norm worden onder meer de volgende aanvullende normen voor het CZV voorzien:

- deel 42: kwikvrije methode;
- deel 44: methode voor het meetbereik beneden 15 mg/l CZV.

In 1992 is deel 44, voor een meetbereik van 5 tot 50 mg/l CZV, verschenen: de chloridestoring wordt voor concentraties tot 6 mg Cl in het analysemonster onderdrukt door complexering met 200 mg kwiksulfaat (=130 mg kwik) en een toevoeging van 13 mg chroom[III] per analyse. Hogere concentraties worden op de hierboven beschreven wijze verlaagd door uitdrijving van chloride uit het analysemonster.

Van deel 42 is (eind 1993) nog niets naders bekend.

#### 4.4 Kwikvrije methode

De kwikvrije methode is in het Verenigd Koninkrijk ontwikkeld en getest door leden van de Department of Environment Standing Committee of Analysts en gepubliceerd in 1986. De methode claimt analyseresultaten die vergelijkbaar zijn met ISO 6060, zonder dat kwikzouten worden ge-



bruikt. De methode is gepubliceerd in de internationale vakpers[11].

Het meetbereik voor een onverdund monster loopt volgens de norm van 0,05 tot 4 mg in een analysemonster van maximaal 10 ml. Dit komt overeen met 5 tot 400 mg/l. De chloridestoring kan worden onderdrukt tot gehalten van 40 mg in het analysemonster. Het analysemonster wordt geoxydeerd met bichromaat van 0,021 mol/l (= 1/48 mol/l). De uitvoering van de bepaling verloopt verder, afgezien van de opheffing van de chloridestoring, identiek aan NEN 6633.

Voordat het analysemonster wordt geoxydeerd, worden de chloride-ionen zoveel mogelijk aan de oxydatie onttrokken door neerslag met zilvernitraat. Door toevoeging van een kleine hoeveelheid chroom[III] worden de niet-neergeslagen chloride-ionen volgens [2] complex gebonden en zo aan de oxydatie onttrokken. Bij een chlorideconcentratie tot 20 mg in het analysemonster wordt 480 mg zilver gebruikt. Als de chlorideconcentratie in het analysemonster tussen 20 en 40 mg ligt, kan de storing worden tegengegaan door toevoeging van meer zilver. In de kwikvrije methode wordt geen aandacht besteed aan de storing door bromide[2].

#### *Herhaalbaarheid*

Standaarden op basis van kaliumbiftalaat met een CZV van 400 mg/l gaven een relatieve standaardafwijking van 0 tot 1,8% van het gemiddelde (zeven laboratoria)[2].

## 4.5 Discussie

In onderstaande discussie wordt NEN 6633 achtereenvolgens vergeleken met ISO 6060, DIN 38409 41 en de kwikvrije methode. Bovendien wordt nagegaan of miniaturisering van NEN 6633 perspectieven biedt voor de verlaging van het kwikverbruik.

### 4.5.1 *NEN 6633 versus ISO 6060*

Van de niet-Nederlandse methoden komt ISO 6060 het meest overeen met NEN 6633. Voor monsters die binnen het meetbereik van ISO 6060 vallen, zijn beide methoden uit analytisch oogpunt gelijkwaardig. Omdat ISO 6060 uitgaat van een monsterinzet van 10 ml, is het chemicaliënverbruik bij deze methode, met uitzondering van kwik, de helft lager dan bij NEN 6633. (Zie bijlage 9).

Bij het RIZA is onderzocht[8] in hoeverre ISO 6060 ook toepasbaar is voor

- oppervlaktewater met een laag CZV en een chloridegehalte van 1000 mg/l
- brak water met een laag CZV en een halideconcentratie van 4000 respectievelijk 8000 mg/l. Deze concentraties zijn typisch voor brak water.

Hiertoe is het CZV in synthetische zoute en brakke monsters bepaald, geheel volgens ISO, in tweevoud gemeten. Het resultaat is opgenomen in tabel 2.

Uit het gevonden resultaat moet worden afgeleid dat ISO 6060 minder geschikt is voor de bepaling van CZV's van kleiner dan 50 mg/l. Halide stoort de bepaling.

Afgezien van de internationale acceptatie is ISO 6060 derhalve geen echte verbetering ten opzichte van NEN 6633, vooral omdat de afval-

stroom bij ISO 6060 door het relatief hoge kwikverbruik niet wezenlijk kleiner is dan bij NEN 6633.

Tabel 2 Resultaat van de CZV-bepaling volgens ISO 6060

monsternr	theoretisch CZV in mg/ analysemonster	chloride mg/analyse- monster	halide (1) mg/analyse- monster	gemeten CZV in mg/ analysemonster	
1	0,20	10		0,33	0,29
2	0,50	10		0,57	0,53
3	1,00	10		1,06	1,07
4	0,10		40	0,80	0,81
5	0,25		40	0,89	0,81
6	0,50		40	1,05	1,06
7	0,10		80	1,95	(2)
8	0,25		80	1,97	1,84
9	0,50		80	1,94	2,12

(1) De chloride/bromideverhouding is 272 m/m.

(2) Het CZV lag buiten het meetbereik van de bepaling en kon niet worden bepaald.

#### 4.5.2 NEN 6633 versus DIN 38409 41

Op basis van de vergelijking van de voorschriften is NEN 6633 gelijkwaardig aan DIN 38409 41 voor monsters die in het meetbereik van de methode vallen en waarvan de chlorideconcentratie lager is dan 1000 mg/l. De opheffing van de chloridestoring volgens DIN 38409 41 is echter nogal omslachtig en niet zo goed routinematig uitvoerbaar. Onderzoek bij het RIZA heeft bovendien aangetoond dat deze methode niet goed werkt[8]. Ook is het kwikverbruik bij DIN 38409 41 meestal hoger dan bij NEN 6633. Daarom is DIN 38409 41 geen verbetering ten opzichte van NEN 6633.

#### 4.5.3 NEN 6633 versus de kwikvrije methode

Hoewel de kwikvrije methode qua uitvoering niet veel verschilt van NEN 6633, valt toch te verwachten dat de meetuitkomsten van elkaar zullen afwijken. Dit wordt veroorzaakt door de toevoeging van chroom[III] aan het reactiemengsel. Zoals uit de tabel in bijlage 9 blijkt, is bij de start van de oxydatie de molariteit van chroom[III] al bijna twee maal zo hoog als die van chroom[VI]. Hierdoor is de potentiaal voor Nernst-vergelijking (1) uit hoofdstuk 3 lager dan bij de start van de bepaling volgens NEN 6633. Bij NEN 6633 is de chroom[III]-concentratie bij de start van de oxydatie immers oneindig klein. Het gevolg ervan is dat het nog in oplossing zijnde chloride minder snel geoxydeerd wordt.

##### *afvalstromen*

In de tabel uit bijlage 9 zijn onder 4 de afvalstromen van NEN 6633 en de kwikvrije methode vergeleken.

In de afvalstroom van NEN 6633 komen kwik en zwavelzuur boven de grens die de Wet chemische afvalstoffen (Wca) stelt[12]. Bij de kwikvrije methode komen zilver en zwavelzuur boven de Wca-grens. Omdat de monsterinzet bij de kwikvrije methode de helft is van die bij NEN 6633, is het volume van de afvalstroom bij de kwikvrije methode ongeveer tweemaal zo klein als bij NEN 6633. Bovendien kan de zilverconcentratie in de afvalstroom betrekkelijk eenvoudig worden verlaagd door neerslag met chloride.

Op basis van bovenstaande gegevens is de conclusie gerechtvaardigd dat

de kwikvrije methode uit milieuoogpunt aanzienlijk beter voldoet dan NEN 6633.

Om een beeld te krijgen van de analytische gelijkwaardigheid met NEN 6633 is de kwikvrije methode verder geëvalueerd en, voor zover noodzakelijk, geoptimaliseerd. Het resultaat van deze evaluatie is beschreven in hoofdstuk 5.

#### 4.5.4 schaalverkleining van NEN 6633

Schaalverkleining is een voor de hand liggende manier om het kwikverbruik te verminderen. Bij een grootte van het analysemonster van maximaal 2 ml in plaats van 20 ml, wordt het chemicaliënverbruik en dus ook het kwikverbruik met 90% verminderd. In de literatuur is hierover gepubliceerd (bijvoorbeeld [13]).

Commercieel zijn zogenaamde kant-en-klaar sets verkrijgbaar. Hierbij wordt in een buis 2 ml monster toegevoegd aan een mengsel van chemicaliën. Het CZV wordt bepaald door de afname van de oranje kleur of de toename van de groene kleur colorimetrisch rechtstreeks in de buis te bepalen.

In Nederland is in 1982 een vergelijkend onderzoek uitgevoerd tussen een 'semi micro'-methode en de voorloper van NEN 6633, NEN 3235 5.3. [14].

Bij al deze methoden wordt het analysemonster in een gesloten buis ontsloten. Men gebruikt een buis van ongeveer 15 ml. Aan 2,0 ml monster worden kwiksulfaat, 1,0 ml bichromaatoplossing en 3,0 ml zilver- en zwavelzuur toegevoegd, waarna de buis met een schroefdop met teflon inlage wordt afgesloten en verwarmd gedurende twee uur in een blokje op 148 °C. De overmaat bichromaat wordt teruggetitreerd met Mohr's zout of colorimetrisch bepaald.

Ten opzichte van de normale 'macro'-methode kunnen de volgende verschillen optreden:

- Het analyseresultaat is bij de micromethode minder nauwkeurig door het gebruik van kleinere volumina voor de toegevoegde reagentia en de monsterinzet. Met name voor niet-homogene monsters zal de tienmaal kleinere monsterinzet gevolgen kunnen hebben.
- Vluchtige verbindingen zullen bij destructie in een gesloten buis minder gemakkelijk uit het analysemonster verdwijnen dan bij destructie in een open systeem onder terugvloei-cooling.

Om een beeld te krijgen van de analytische gelijkwaardigheid met de macromethode is een micromethode, gebaseerd op NEN 6633, verder geëvalueerd. Het resultaat van deze evaluatie is beschreven in hoofdstuk 6.

5.1 Korte beschrijving van de analyse[2]

10 ml van het eventueel verdunde monster wordt in bewerking genomen. Voorafgaande aan de oxydatie wordt 0,6 ml zilvernitraatoplossing (1000 g/l) aan het analysemonster toegevoegd, zodat eventueel aanwezig chloride neerslaat als zilverchloride. Na enkele minuten worden achtereenvolgens toegevoegd: 0,40 ml chroomkaliumsulfaatoplossing (250 g/l), 5,00 ml kaliumbichromaatoplossing (0,021 mol/l) en 15,0 ml zilversulfaathoudend zwavelzuur (10 g/l zwavelzuur 18 mol/l). Het mengsel wordt gedurende twee uren zacht gekookt onder terugvloeiing. Na afkoeling wordt het mengsel via de koeler met 25 ml water verdund en het niet verbruikte kaliumbichromaat wordt teruggetitreerd met ijzerammoniumsulfaatoplossing (0,025 mol/l; Mohr's zout). Als indicator wordt ferroïne gebruikt. Eindpuntsbepaling met behulp van een electrode-systeem is ook mogelijk.

Bij monsters met chloride wordt de titratie in de praktijk bemoeilijkt door een neerslag van zilverchloride. De hoeveelheid neerslag hangt af van de zuurconcentratie: in sterker zuur is de oplosbaarheid van zilverchloride relatief hoger.

Bovenstaande beschrijving geldt voor monsters met een chlorideconcentratie tot 20 mg in het analysemonster. Voor chlorideconcentraties tussen 20 en 40 mg in het analysemonster worden de toevoegingen van zilvernitraat en chroomkaliumsulfaat verdubbeld. Boven 40 mg chloride kan verdere verhoging worden overwogen.

Het is ook mogelijk om de berekende hoeveelheid chroomkaliumsulfaat toe te voegen aan de bichromaatoplossing. In dat geval wordt 1 ml van een minder geconcentreerde zilvernitraatoplossing toegevoegd.

5.2 Praktisch onderzoek aan de kwikvrije methode

In het onderzoek is het CZV bepaald van diverse synthetische oplossingen en van een aantal praktijkmonsters.

Op basis van eerder (zie 4.5.3) genoemde argumenten heeft het onderzoek zich in het bijzonder gericht op de volgende onderdelen:

- 1 synthetische monsters met 0 tot 40 mg chloride in het analysemonster;
- 2 synthetische monsters met een combinatie van chloride en bromide;
- 3 synthetische monsters met vluchtige of moeilijk oxydeerbare verbindingen;
- 4 praktijkmonsters.

Het onderzoek is uitgevoerd door drie laboratoria: het RIZA, het Zuiveringschap Limburg (ZL) en TAUW Infra Consult. Het RIZA en TAUW hebben gebruik gemaakt van argandse branders en platbodemkolven van 250 ml. Het ZL heeft gebruik gemaakt van kookplaatjes en erlenmeyers van 250 ml. In de kwikvrije methode wordt het gebruik van glaswerk van 150 ml voorgeschreven. Onderzoek van het ZL heeft aangetoond dat het gebruik van de grotere kolven geen invloed heeft op het analyseresultaat[15]. De titratie is in de meeste gevallen handmatig uitgevoerd op kleuromslag. Soms was titratie op kleur niet mogelijk door de aanwezigheid van een grote hoeveelheid neerslag. In deze gevallen is gebruik gemaakt van een electrodesysteem platina/calomel en getitreerd tot een potentiaalverschil van 700 mV tussen de elektroden. Voor de bereiding van de synthetische monsters is kaliumbiftalaat gebruikt.

### 5.3 Meetresultaten

#### 5.3.1 *synthetische monsters zonder en met chloride*

De laboratoria van het RIZA, het ZL en TAUW hebben ieder enkele series chloridevrije en chloridehoudende monsters geanalyseerd, waarin het CZV varieerde van 0,20 tot 4,00 mg per analysemonster.

De analyseresultaten en de statistische verwerking ervan zijn opgenomen in bijlage 1.

Een samenvatting van de statistische gegevens<sup>1</sup> is opgenomen in tabel 3. Vanwege de vergelijkbaarheid zijn uitsluitend de gegevens van de duplo-bepalingen verwerkt. In bijlage 1 zijn alle statistische gegevens van de duplo-bepalingen opgenomen.

Tabel 3 Synthetische monsters met 0 tot 40 mg chloride/analysemonster

chloride (mg/anal. monster)	0	1	2	5	10	20	40
aantal waarnemingen	40	12	12	42	40	30	26
aantal monsters	7	6	6	7	7	5	5
aantal laboratoria	3	1	1	3	3	3	3
binnenlabspreiding (%)							
laagste waarde	0	0,1	0,3	0	0	0,5	0,2
hoogste waarde	9,2	9,2	15	32	48	14	29
mediaan	1,2	3,1	4,0	3,2	2,4	2,6	3,8
tussenlabspreiding (%)							
laagste waarde	2,4			3,7	3,5	3,8	4,6
hoogste waarde	28			17	56	24	44
mediaan	4,6			8,5	8,6	14	17
systematische afwijking van het gemiddeld gemeten CZV (%)							
laagste waarde	- 8			- 1	- 1	- 3	3
hoogste waarde	14			110	140	34	110
mediaan	- 3			17	23	2	18

Per monster zijn twee waarnemingen gedaan. Niet alle laboratoria hebben alle monsters geanalyseerd. Het CZV varieerde tussen 0,2 en 4 mg per analysemonster.

#### 5.3.2 *synthetische monsters met chloride en bromide*

De storing door een combinatie van chloride en bromide (halide) is ernstiger dan die van chloride alleen. In NEN 6633 wordt dan het gebruik van een speciale, empirisch opgestelde correctiegrafiek aanbevolen. TAUW heeft de kwikvrije methode getest voor synthetische monsters met een halideconcentratie in de verhouding Cl/Br = 272 m/m op twee concentratieniveaus: 20 en 40 mg halide per analysemonster en vergeleken met de uitkomsten van NEN 6633.

De gemiddeld gemeten waarden en de statistische verwerking ervan zijn opgenomen in bijlage 2. Bij NEN 6633 is gebruik gemaakt van de algemene correctiegrafiek.

De gemiddelde resultaten zijn met behulp van de Mann-Whitney U-toets

<sup>1</sup> Voor de berekening van de gemiddelde binnenlabspreiding en de tussenlabspreiding is ISO 5725 [16] gevolgd, voor de berekening van de binnenlabspreiding NEN 1047 blad 3.1 of 3.4 [17]. Van reeksen getallen die geen normale verdeling hebben, zijn de laagste en hoogste waarde en de middelste waarde (mediaan) aangegeven.

voor onafhankelijke monsters[18] vergeleken met resultaten van monsters waarbij uitsluitend chloride is toegevoegd. Het blijkt dat de gemeten waarden niet significant van elkaar afwijken bij een onbetrouwbaarheid  $\alpha = 0,05$  (tweezijdig). Het is derhalve niet noodzakelijk de analysere-sultaten op een andere manier te verwerken dan die van overeenkomstige monsters met uitsluitend chloride.

### 5.3.3 synthetische monsters met vluchtige of moeilijk oxydeerbare verbindingen

De kwikvrije methode is getest op haar bruikbaarheid voor de bepaling van het CZV van vluchtige of moeilijk oxydeerbare verbindingen. De theoretische CZV's zijn berekend met de formule uit hoofdstuk 3. Bij de aniline-oplossing is tevens chloride toegevoegd om een opmerking uit de kwikvrije methode te testen[2, p. 17]. Daar wordt gesteld dat organische stikstofverbindingen in aanwezigheid van chloride een vals positief resultaat kunnen geven door de oxydatie van het ammoniumion. De onderstaande monsters zijn geanalyseerd, zowel met NEN 6633 als met de kwikvrije methode. Bij de analyse volgens NEN 6633 is het verwachte CZV als uitgangspunt genomen bij de keuze van de sterkte van het bi-chromaat.

- 1 aniline; 51 mg/l
- 2 aniline; 51 mg/l + 1000 mg Cl/l
- 3 aniline; 153 mg/l
- 4 aniline; 153 mg/l + 1000 mg/l Cl
- 5 aceton; 40 mg/l
- 6 aceton; 119 mg/l
- 7 toluen/methanol (1/1 v/v); 22 + 20 mg/l
- 8 toluen/methanol (1/1 v/v); 65 + 59 mg/l
- 9 diethylamine; 70 mg/l
- 10 diethylamine; 140 mg/l

De bepalingen zijn in duplo uitgevoerd. Voor beide bepalingen zijn ar-gandse branders gebruikt.

tabel 4 Meetresultaten voor oplossingen met diverse organische verbindingen

verbinding	theoretisch CZV in mg/l	kwikvrije methode		NEN 6633	
		opbrengst %	RSD %	opbrengst %	RSD %
1 aniline	123	91	16	95	3,0
2 aniline + chloride	123	98	0,9	97	0,4
3 aniline	346	93	0,8	101	0,6
4 aniline + chloride	346	103	0,5	103	0,7
5 aceton	87	57	19	85	7,3
6 aceton	261	69	0,2	86	5,8
7 toluen + methanol	103	46	3,4	68	3,7
8 toluen + methanol	309	58		74	3,4
9 diethylamine	183	< 5		8	46
10 diethylamine	367	< 5		8	46

De kwikvrije methode vindt een significant lager CZV dan NEN 6633 (Wil-coxon T-toets voor gepaarde monsters, onbetrouwbaarheid  $\alpha = 0,05$ ; tweezijdig). Vooral voor de vluchtige verbindingen is het CZV lager.

### 5.3.4 praktijkmonsters

Ten behoeve van het onderzoek is het CZV bepaald in praktijkmonsters, zowel met de kwikvrije methode als met NEN 6633. Om de invloed van chloride vast te kunnen stellen is aan vier van deze monsters zout toegevoegd op verschillende concentratieniveaus.

Tabel 5 Praktijkmonsters

monster	lab	soort monster	chloride in mg/l	NEN 6633		kwikvrij	
				gemeten CZV in mg/l	RSD %	gemeten CZV in mg/l	RSD %
1	RIZA	effluent	60 - 220	46		49	
2	RIZA	effluent	60 - 220	52		76	
3	RIZA	effluent	60 - 220	56		55	
4	RIZA	effluent	60 - 220	119		119	
5	RIZA	?	4000	72		50	
6	ZL	effluent	160	73		88	
7	ZL	standaard	4	137		139	
8	ZL	?	130	260		230	
9	ZL	bedrijfs- afvalwater	430	355		321	
10	TAUW	oppervlakte- water	60	18	3,2	38	7,7
11	TAUW	effluent	60	52	2,6	44	6,9
12	TAUW	afvalwater	210	2410	1,8	2460	0,8
13	TAUW	influent	160	684	0,3	672	6,4
14	TAUW	effluent	180	44	3,3	66	9,5
15	TAUW	oppervlakte- water	150	23	2,3	37	20

#### Opmerkingen:

- Het onderlinge verschil van de (eventueel gemiddelde) waarnemingen is niet significant bij een onbetrouwbaarheid  $\alpha = 0,05$  tweezijdig. (Wilcoxon T-toets voor gepaarde monsters).

#### - monster 5

Beide analyseresultaten zijn gecorrigeerd: voor NEN 6633 op de voorgeschreven wijze en voor de kwikvrije methode op basis van een uit de eigen analyseresultaten vervaardigde correctielijn.

#### - monsters 10 en 15

Beide monsters zijn voorafgaande aan de analyse gefiltreerd over een filter van  $0,45 \mu\text{m}$ .

#### - monsters 12 t/m 15

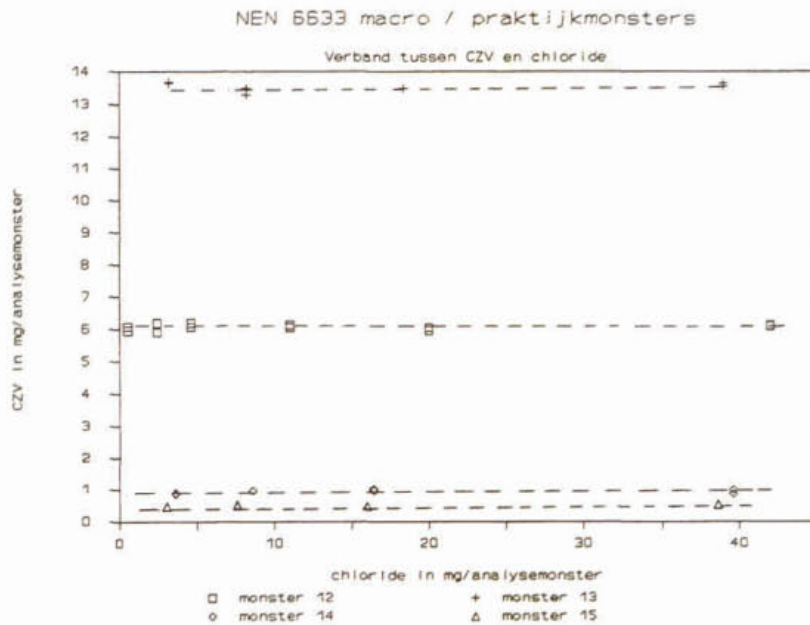
De monsters zijn alle in duplo gemeten, de ruwe gegevens zijn opgenomen in bijlage 3.

Aan deze vier monsters is chloride toegevoegd op verschillende concentratieniveaus, zodat maximaal ongeveer 2000 mg/l chloride aanwezig was in het monster. De chloridestoring is volgens voorschrift opgeheven: bij een chloridegehalte van 20 mg en hoger in het analysemonster is de 'dubbele' hoeveelheid Ag + Cr[III] toegevoegd.

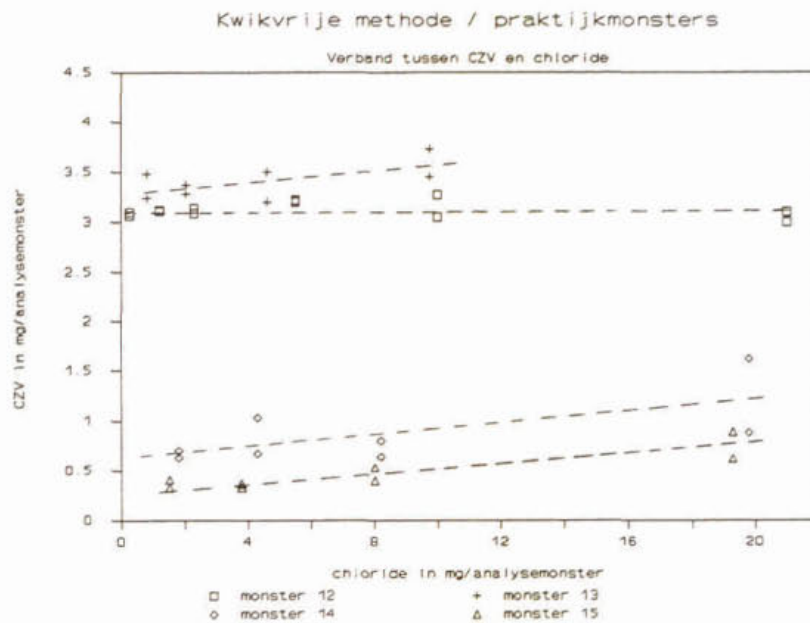
In de figuren 3 tot en met 5 is het verband aangegeven tussen het CZV en het chloridegehalte van het analysemonster. De meetgegevens zijn opgenomen in bijlage 3.

De schaalverdeling van figuur 3 en de figuren 4 en 5 verschilt een factor 2, omdat de monsterinzet bij de kwikvrije methode een factor 2 of 4 kleiner is dan bij NEN 6633, afhankelijk van het CZV.

Figuur 3 Praktijkmonsters, verband tussen het CZV en het chloridegehalte, NEN 6633



Figuur 4 Praktijkmonsters, verband tussen het CZV en het chloridegehalte, kwikvrije methode

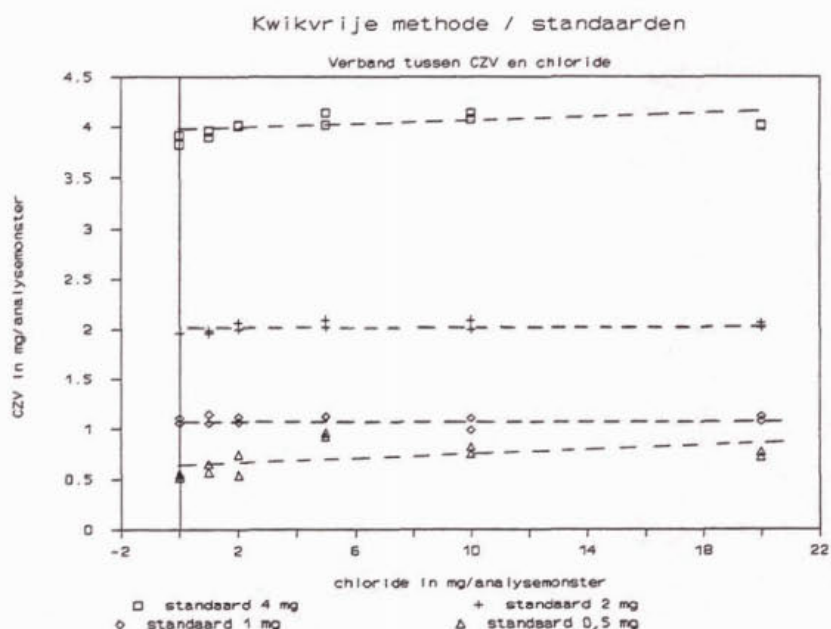


Een "dubbele" hoeveelheid Ag + Cr(III) is toegevoegd bij monster 12, hoogste chlorideconcentratie. Bij alle overige monsters is een "enkele" hoeveelheid toegevoegd.



Figuur 5

Synthetische monsters, verband tussen het CZV en het chloridegehalte



Een "dubbele" hoeveelheid Ag + Cr[III] is toegevoegd aan alle standaarden met 20 mg chloride. Aan de overige standaarden is een "enkele" hoeveelheid toegevoegd.

Uit de figuren blijkt dat bij NEN 6633 geen verband aanwezig is tussen het CZV en de chlorideconcentratie. Bij de kwikvrije methode is dit verband vooral bij lage CZV's aanwezig. Uit figuur 4 blijkt dat de "dubbele" hoeveelheid Ag + Cr[III] de choridestoring van bij monster 12 effectief onderdrukt.

#### 5.4 Optimalisatie van de kwikvrije methode

Uit het onderzoek aan synthetische monsters en praktijkmonsters blijkt dat de kwikvrije methode NEN 6633 niet zonder meer kan vervangen. Onderzocht of de bruikbaarheid van de kwikvrije methode wellicht te vergroten is door het toepassen van een (rekenkundige) correctielijn of door kleine wijzigingen of aanpassingen aan te brengen in de uitvoering van de analyse.

##### 5.4.1 correctielijnen

Uit de figuren 4 en 5 wordt duidelijk dat chloride, ondanks de toevoeging van zilver- en chroom[III]-ionen, een positieve bijdrage geeft aan het gemeten CZV. Onderzocht is of met behulp van een correctielijn voor deze afwijking kan worden gecorrigeerd, zoals ook bij NEN 6633 gebruikelijk is (zie 4.1). Op die manier zou het werkbare gebied van de methode kunnen worden vergroot. Om na te gaan of het mogelijk is om een eenduidige grafiek te construeren, zijn - op basis van de meetgegevens - correctielijnen opgesteld per laboratorium en per chlorideconcentratie. Deze zijn opgenomen in tabel 6. De (rechte) lijnen worden bepaald door de hellingshoek met de x-as en de afsnijding van de x-as. In deze tabel zijn ook de empirisch bepaalde lijnkenmerken opgenomen van een serie metingen conform NEN 6633 alsmede die van de algemeen geldende lijn uit NEN 6633.

Tabel 6 Synthetische monsters, lijnkenmerken

chloride mg/anal. monster	methode	lab	helling	asafsnijding mg CZV	regressie- coëfficiënt
0	kwikvrij	RIZA	1,08	0,03	0,998
0	kwikvrij	ZL	1,03	0,03	0,9997
0	kwikvrij	TAUW	1,06	0,09	0,9995
1	kwikvrij	TAUW	1,08	0,14	0,998
* 1	kwikvrij	TAUW	1,06	0,13	0,999
2	kwikvrij	TAUW	1,19	0,38	0,991
* 2	kwikvrij	TAUW	1,03	0,13	0,999
5	kwikvrij	RIZA	1,09	0,21	0,9997
5	kwikvrij	ZL	1,01	0,24	0,998
5	kwikvrij	TAUW	1,08	0,13	0,998
* 5	kwikvrij	TAUW	1,07	0,30	0,995
10	kwikvrij	RIZA	1,04	0,11	0,997
10	kwikvrij	ZL	1,06	0,43	0,998
10	kwikvrij	TAUW	1,07	0,25	0,998
* 10	kwikvrij	TAUW	1,02	0,16	0,997
10	NEN	TAUW	1,03	0,12	0,9999
20	kwikvrij	RIZA	1,08	0,27	0,999
20	kwikvrij	ZL	1,14	0,42	0,998
20	kwikvrij	TAUW	1,09	0,04	0,996
* 20	kwikvrij	TAUW	1,06	0,20	0,9991
20	NEN	TAUW	1,04	0,06	0,9998
> 20	NEN	algemene lijn	1,14	0,3	
gemiddelde waarden voor alle chlorideconcentraties:					
	kwikvrij	ZL	1,06	0,28	
	kwikvrij	RIZA	1,07	0,16	
	kwikvrij	TAUW	1,07	0,18	
	kwikvrij	RIZA/ZL/TAUW	1,07	0,19	

De resultaten van de analysemonsters met een CZV van 0,2 tot 4 mg zijn verwerkt. De lijnkenmerken zonder ster zijn berekend uit de gegevens van bijlage 1. De lijnkenmerken met ster zijn berekend uit de gegevens van bijlage 3; deze gegevens zijn ook verwerkt in figuur 5.

De gemiddeld gevonden lijnen hebben wel dezelfde hellingshoek, maar zijn ten opzichte van elkaar verschoven. De verschillen in de asafsnijding lijken afhankelijk te zijn van het laboratorium; niet van de chlorideconcentratie.

#### 5.4.2 aanpassing van de kwikvrije methode

Vier kleine aanpassingen zijn onderzocht:

Het gevolg van verlaging van de sterkte van de bichromaatoplossing is onderzocht door het RIZA, het ZL en TAUW. Drie andere wijzigingen, namelijk manipulatie in de concentratie van de overige chemicaliën, zijn onderzocht door TAUW.

Op basis van de vergelijkingen van Nernst (zie hoofdstuk 3) kan enigszins worden voorspeld wat het gevolg is van dergelijke wijzigingen. De verkregen meetwaarden zijn opgenomen in bijlage 4.

##### 1 lagere concentratie bichromaat voor het lage meetbereik

Nagegaan is of de kwikvrije methode in het lage concentratiegebied kan worden verbeterd door bichromaat te gebruiken met een lagere concentratie. Bij NEN 6633 worden immers ook twee meetbereiken onderscheiden: een laag meetbereik tussen 0 en 3 mg CZV en een hoog meetbereik tussen 3 en 16 mg/analysemonster. Voor het lage meetbereik wordt daarbij een bichromaatoplossing gebruikt met een sterkte van 0,008 mol/l, voor het hoge 0,04 mol/l.

Het RIZA, het ZL en TAUW hebben enkele series met synthetische monsters gemeten. Het CZV bedroeg maximaal 2 mg en de chlorideconcentratie lag tussen 0 en 40 mg per analysemonster. De bichromaatconcentratie is daarbij teruggebracht tot 0,008 mol/l. Dit is 40% van de 'normale' sterkte.

In totaal zijn acht series gemeten. De analyseresultaten zijn opgenomen in bijlage 4.

Tabel 7 Synthetische monsters, lage concentratie bichromaat

lab	chloride mg/anal. monster	helling	as-afsnijding	regressie- coëfficiënt
RIZA	0	1,45	0,13	0,995
TAUW	0	0,94	0,19	0,995
ZL	10	1,21	0,18	0,994
TAUW	10	1,12	0,21	0,99
RIZA	20	1,38	0,08	0,995
RIZA	40	1,43	0,26	0,993
ZL (1)	40	1,66	0,65	0,992
ZL (2)	40	1,60	0,59	0,97

#### *beoordeling*

De verschillen in de lijnkaracteristieken zijn groter dan bij de oorspronkelijke kwikvrije methode. Ondanks het feit dat de binnenlab-spreiding, zeker voor standaarden met een CZV van 1,0 mg/analysemonster en hoger, heel redelijk is, zijn de regressiecoëfficiënten toch relatief laag. Dit komt omdat de gevonden correctielijnen afwijken van een rechte lijn en min of meer s-vormig zijn. In het lage CZV-bereik wordt een vals positief resultaat gevonden onder invloed van de chloridestoring. In het hoge meetbereik is de oxydatie vermoedelijk niet helemaal meer volledig, zodat daar relatief te weinig CZV wordt teruggevonden. De relatief grote hellingshoek duidt hier ook op. De bruikbaarheid van bichromaat met een sterkte van 0,008 mol/l lijkt dan ook niet erg groot.

2 *verlaging van de hoeveelheid toegevoegd zwavelzuur met 25% en 50%*  
Het gevolg hiervan is een verlaging van de potentiaal van het bichromaat/chroom[III]-koppel, waardoor de kans op oxydatie van chloride afneemt en chloride minder zal storen.

3 *halvering van de monsterinzet en van alle reagentia*  
Het gevolg hiervan is, dat er absoluut gezien minder neerslag van zilverchloride wordt gevormd bij verder gelijkblijvende omstandigheden.

4 *aanpassing van NEN 6633 aan de kwikvrije methode*  
De omstandigheden van NEN 6633, zoals het monstervolume en het percentage zwavelzuur in het reactiemengsel, zijn gehandhaafd. Slechts de toevoeging van kwiksulfaat werd vervangen door een toevoeging van zilvernitraat en chroom[III].

#### *beoordeling*

Voor elk van deze drie wijzigingen zijn de analyseresultaten beduidend slechter dan die van de ongewijzigde versie van de kwikvrije methode. Voor de monsters met een verlaagde zuurconcentratie is dit mogelijk een gevolg van onvoldoende oxydatie, terwijl de titratie ernstig bemoeilijkt wordt doordat er relatief veel neerslag van zilverchloride ontstaat in het minder zure reactiemengsel.

Ook de laatste wijziging resulteert in een aanzienlijke verslechtering ten opzichte van de originele kwikvrije methode; er werden geen bruikbare resultaten verkregen.

In paragraaf 4.5.4 wordt schaalverkleining van de NEN 6633 aangegeven als een mogelijkheid om tot een reductie van het kwikverbruik te komen. Gekozen is voor een schaalverkleining met een factor 10. Het analysemonster is dan maximaal 2 ml groot. Het onderzoek heeft zich - op grond van de in 4.5.4 genoemde argumenten - gericht op:

- aantoonbaarheidsgrens;
- synthetische monsters zonder en met chloride;
- synthetische monsters met vluchtige en moeilijk te oxyderen verbindingen;
- praktijkmonsters;
  - invloed inhomogeniteit.

Het onderzoek is uitgevoerd binnen één laboratorium. Voor de proeven is gebruik gemaakt van:

- een destructieblokje voor 12 buizen (WTW, nr 250011) met bijpassend rekje;
- cultuurbuizen van 15 ml, voorzien van een schroefdraad (Emergo, nr 351602);
- schroefdoppen met teflon/rubber inlage (Ritmeester, 9998-15);
- een motorburet met een opzet van 5 ml (afleesbaar op 0,001 ml);
- een instelbare dispenser van 5 ml voor de toevoeging van zilver-sulfaat-zwavelzuur;
- zuigerpipetten van 0,2, 1,0 en 2,0 ml;
- zeer kleine teflon roerstaafjes.

De reagentia zijn identiek aan die van NEN 6633, met uitzondering van de indicatoroplossing. Gebruik is gemaakt van een ferroïne-oplossing op eenderde van de normale sterkte.

In tegenstelling tot NEN 6633 wordt de micromethode uitgevoerd in een gesloten systeem. Het reactiemengsel wordt in een afgesloten buis verhit in een destructieblok; bij de macromethode kookt het reactiemengsel onder terugvloeiakoeling in een open systeem.

Voor het overige wordt NEN 6633 op een schaal van 1 op 10 gevolgd: Voor analysemonsters met een CZV  $\geq 0,3$  mg is 0,040 mol/l bichromaat en 0,1 mol/l Mohr's zout gebruikt. Voor analysemonsters met een lager CZV is 0,008 mol/l bichromaat en 0,05 mol/l Mohr's zout gebruikt. Kwiksulfaat is toegevoegd in overeenstemming met het schema uit NEN 6633. De zuigerpipetten voor de toevoeging van monster en bichromaat zijn voor gebruik gekalibreerd en zo nodig gejusteerd; de afwijking van het volume bedroeg maximaal  $\pm 0,5\%$ .

De reagentia zijn in de volgorde van NEN 6633 toegevoegd. Zilver-sulfaat/zwavelzuur dient daarbij uiterst voorzichtig langs de glaswand te worden gedoseerd om spatten te vermijden. De buis wordt daarna zorgvuldig afgesloten, voorzichtig gemengd, in het voorverwarmde destructieblok geplaatst en gedurende twee uur bij 148 °C verwarmd. De vloeistof kookt dan niet. Wel ontstaat er enig condens tegen de glaswand boven de vloeistofspiegel. Na afkoeling aan de lucht wordt de buis geopend en wordt het dopje nagespoeld met 2,5 tot 3 ml demiwater. De titratie wordt, na toevoeging van één druppel ferroïne-oplossing, handmatig uitgevoerd in de buis, waarbij de inhoud met behulp van een roerstaafje wordt gemengd. In het hoge meetbereik wordt 0,4 tot 2 ml Mohr's zout 0,1 mol/l verbruikt voor de monsters en ongeveer 2,4 ml voor de blanco; in het lage meetbereik 0,15 tot 0,9 ml Mohr's zout 0,05 mol/l voor de monsters en voor de blanco ongeveer 0,94 ml.

De buizen zijn meerdere malen te gebruiken. Dit bleek niet mogelijk met de dopjes. De inlage bestaat uit rubber, voorzien van een dun laagje teflon. Wordt een dopje meermalen gebruikt, dan komt het rubber op den duur in aanraking met de destructievloeistof. Dit leidt tot een zeer verhoogde blancowaarde. Inlagen uit 100% teflon zijn niet elastisch genoeg om de buis goed te kunnen afsluiten.

### 6.1 Aantoonbaarheidsgrens

De spreiding in het resultaat van een blanco-analyse is een maat voor de aantoonbaarheidsgrens. Een reeks van tien blanco-analyses leverde het volgende resultaat op:

Tabel 8 Blanco-analyse

aantal waarnemingen	10
gemiddeld CZV van de blanco	11,3 mg/l (= 0,023 mg/analysemonster)
s	0,81 mg/l
RSD	7,2%

De individuele waarnemingen zijn opgenomen in bijlage 5. De aantoonbaarheidsgrens is 3 mg/l (= drie maal de standaardafwijking). De in de NEN 6633 voorgeschreven aantoonbaarheidsgrens van 10 mg/l is goed realiseerbaar bij de micromethode.

### 6.2 Synthetische monsters zonder en met chloride

Twee series metingen zijn uitgevoerd in synthetische monsters. De meetwaarden zijn opgenomen in bijlage 6; de statistische verwerking volgt in tabel 9.

Tabel 9 Synthetische monsters

chloride (mg/analysemonster)	0	20
aantal waarnemingen	20	15
aantal monsters	10	7
spreiding (%)		
kleinste waarde	0	0
grootste waarde	10	15
mediaan	1,2	2,8
systematische afwijking (%)		
kleinste waarde	- 55	- 10
grootste waarde	10	10
mediaan	3	1

Per monster zijn één tot drie waarnemingen gedaan; het CZV varieerde tussen 0,02 en 1,6 mg in het analysemonster.

Het verschil tussen de resultaten van de serie met en de serie zonder chloride is niet significant (Mann-Whitney U-test voor onafhankelijke monsters, onbetrouwbaarheid  $\alpha = 0,05$  tweezijdig).

### 6.3 Synthetische monsters met vluchtige of moeilijk oxydeerbare verbindingen

De onderstaande monsters zijn geanalyseerd, zowel met micro- als met de macromethode. Bij de analyse is het verwachte CZV als uitgangspunt genomen bij de keuze van de sterkte van het bichromaat. De geteste verbindingen zijn dezelfde als die uit paragraaf 5.3.3.

- 1 aniline; 51 mg/l
- 2 aniline; 51 mg/l + 1000 mg Cl/l
- 3 aniline; 153 mg/l
- 4 aniline; 153 mg/l + 1000 mg/l Cl
- 5 aceton; 40 mg/l
- 6 aceton; 119 mg/l
- 7 toluen/methanol (1/1 v/v); 22 + 20 mg/l
- 8 toluen/methanol (1/1 v/v); 65 + 59 mg/l
- 9 diethylamine; 70 mg/l
- 10 diethylamine; 140 mg/l

De bepalingen zijn in duplo uitgevoerd. Voor de macromethode zijn argandse branders gebruikt; de micromethode is uitgevoerd in gesloten buizen.

Tabel 10 Meetresultaten voor oplossingen met diverse organische verbindingen

verbinding	theoretisch CZV in mg/l	micromethode		macromethode	
		opbrengst %	RSD %	opbrengst %	RSD %
1 aniline	123	96	1,4	95	3,0
2 aniline + chloride	123	99	1,4	97	0,4
3 aniline	346	103	1,3	101	0,6
4 aniline + chloride	346	107	1,8	103	0,7
5 aceton	87	79	4,1	85	7,3
6 aceton	261	94	0	86	5,8
7 toluen + methanol	103	83	3,4	68	3,7
8 toluen + methanol	309	90	2,7	74	3,4
9 diethylamine	183	22	7,9	8	46
10 diethylamine	367	20	4,9	8	46

Bij de micromethode wordt significant een hoger CZV gemeten dan bij de macromethode (Wilcoxon T-toets met een onbetrouwbaarheid van  $\alpha = 0,05$  tweezijdig). Het verschil is vooral duidelijk bij aceton en toluen/methanol. Het wordt toegeschreven aan het feit dat bij de open macromethode enig verlies van de vluchtige verbindingen optreedt.

### 6.4 Invloed van de homogeniteit van het monster

Een influent en een effluent van de RWZI van Deventer zijn onderzocht om na te gaan of de micromethode ook geschikt is voor zeer inhomogene monsters. De monstergegevens zijn:

parameter	eenheid	influent	effluent
BZV	mg O <sub>2</sub> /l	170	5
Stikstof (Nkj)	mg N/l	86	4
Chloride	mg/l	220	220
Bezinkselvolume	ml/l	26	< 0,1
Zwevende stof	mg/l	410	< 10

Het influent had een drijflaag van organisch materiaal.

De beide monsters zijn tienmaal geanalyseerd op de normale manier, met een monsterinzet van 20 ml en tienmaal met de micromethode in een gesloten buis, met een monsterinzet van 2,0 ml. Het influent is van tevoren behandeld met de ultra-turrax en één op één verdund met water. De individuele waarnemingen zijn opgenomen in bijlage 7.

Tabel 11 Homogeniteit

	influent		effluent	
	micro	macro	micro	macro
aantal	10	10	10	10
gemiddeld CZV (mg/l)	1051	945	52	48
gemiddeld CZV (mg/anal.monster)	2,1	19	0,10	1,0
RSD (%)	2,5	8,3	6,7	2,0
Onderling verschil (mg/l)	106		3,8	
Onderling verschil (%)	10,6		7,6	

Zowel bij het influent als bij het effluent zijn de verschillen tussen de gemiddelden en de relatieve standaarddeviaties statistisch significant (t-toets en F-toets met een onbetrouwbaarheid  $\alpha$  van 0,05 tweezijdig[17]). Het verschil is echter niet verklaarbaar uit verschillen bij het pipetteren van het analysemonster. De punt van een glazen pipet van 20 ml heeft, evenals die van een zuigerpipet, een opening van 1,0 mm  $\phi$ . Wanneer het monster voorbehandeld wordt met de ultra-turrax, heeft inhomogeniteit van het monster geen negatieve invloed op het analyseresultaat van de micromethode.

## 6.5 Praktijkmonsters

Ten behoeve van het onderzoek is het CZV bepaald van een groot aantal praktijkmonsters, zowel met de macro- en de micro-NEN 6633. Om de invloed van chloride vast te kunnen stellen is aan vier van deze monsters zout toegevoegd op verschillende concentratieniveaus.

Tabel 12

Praktijkmonsters

monster	soort monster	micromethode		macromethode	
		gemeten CZV in mg/l	RSD %	gemeten CZV in mg/l	RSD %
1	grondwater	29	3,4	35	
2	grondwater	89	1,1	92	
3	grondwater	56	3,9	60	
4	grondwater	88	0,7	88	
5	afvalwater	92	7,4	103	
6	afvalwater	115	1,7	104	4,9
7	grondwater	56	3,1	54	
8	afvalwater	68	5,6	88	2,9
9	afvalwater	77	3,4	74	
10	afvalwater	77	5,3	79	
11	afvalwater	40	3,8	41	
12	afvalwater	8	14	11	
13	effluent	43	5,8	47	7,6
14	gefiltreerd oppervlaktewater	21	8,3	24	5,1
15	gefiltreerd oppervlaktewater	16	11	18	3,2
16	effluent	47	13	52	2,6
17	afvalwater	4340	1,8	3830	
18	afvalwater	551	3,2	538	3,3
19	afvalwater	1430	0,8	1650	
20	afvalwater	339	3,1	377	
21	percolatiewater	5470	1,7	5600	1,9
22	effluent	264	0,3	238	
23	afvalwater	1510	0,9	1560	2,7
24	influent	5180	0,6	4600	2,8
25	influent	1110	2,1	1190	0,8
26	afvalwater	593	1,6	585	
27	afvalwater	824	6,0	810	3,8
28	afvalwater	446	5,0	458	0,8
29	influent	1270	3,2	1300	
30	afvalwater	368	1,2	348	3,3
31	afvalwater	688	0,5	686	
32	afvalwater	2450	0,5	2410	1,8
33	influent	630	2,5	684	0,3

## Opmerkingen:

- De monsters zijn alle in duplo gemeten voor de micromethode. Voor de macromethode zijn enkele monsters in duplo of vaker gemeten. De monsters 1 t/m 16 zijn geoxydeerd met bichromaat 0,008 mol/l; de overige met bichromaat 0,04 mol/l.

- Er is tussen beide series meetuitkomsten geen statistisch significant verschil bij een onbetrouwbaarheid  $\alpha = 0,05$  tweezijdig (Wilcoxon T-toets voor gepaarde monsters). Wanneer de gemiddelde uitkomsten die in tabel 11 zijn gerapporteerd in tabel 12 worden opgenomen, passen deze in het gevonden resultaat.

- monster 15 en 16  
De monsters zijn identiek aan de monsters 10 en 11 uit paragraaf 5.3.4.

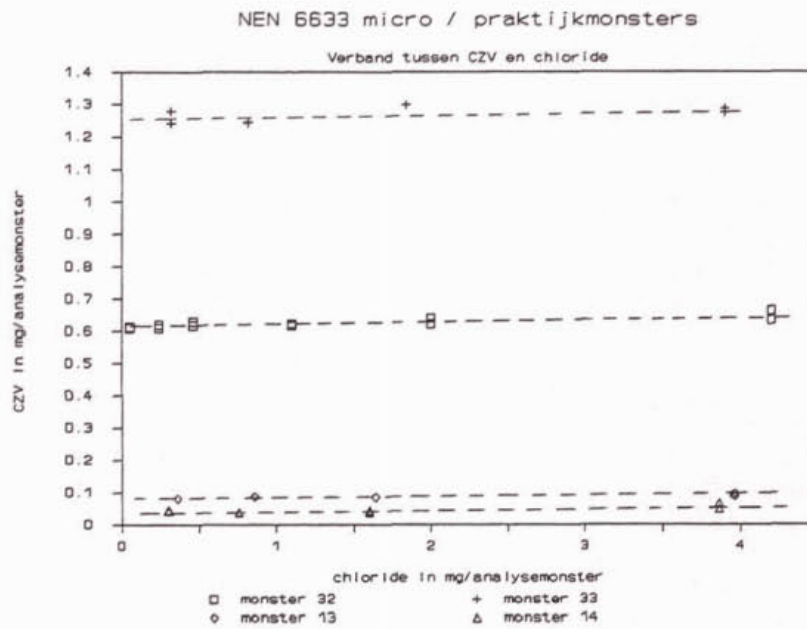
- monster 13, 14, 32 en 33  
De monsters zijn identiek aan de monsters 14, 15, 12 en 13 uit paragraaf 5.3.4. Aan deze monsters is chloride toegevoegd op verschillende concentratieniveaus. Het verband tussen het gemeten CZV en het chloridegehalte is weergegeven in de figuren 6 en 7.

De schaalverdeling van beide figuren verschilt een factor 10, omdat de monsterinzet bij de kwikvrije methode een factor 10 kleiner is dan bij NEN 6633.



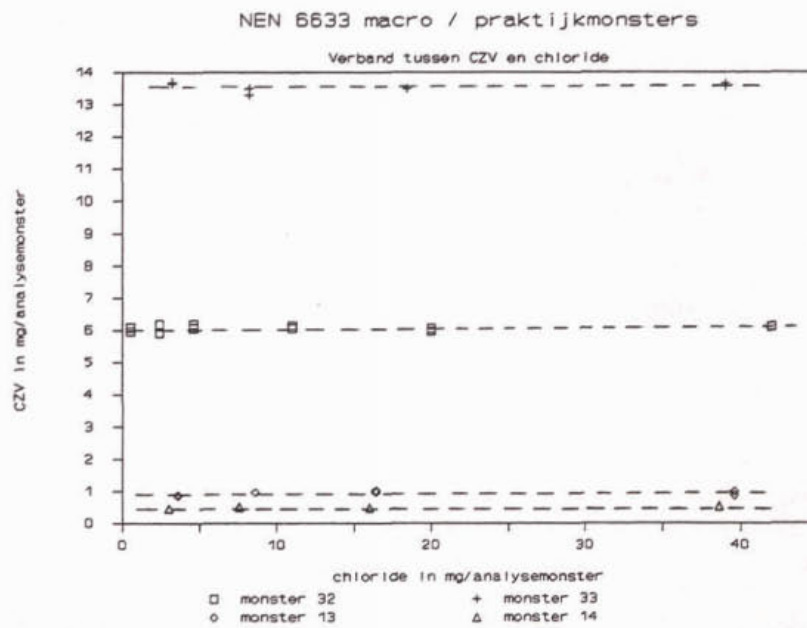
Figuur 6

Praktijkmonsters, verband tussen het CZV en het chloridegehalte, micromethode



Figuur 7

Praktijkmonsters, verband tussen het CZV en het chloridegehalte, macromethode



## 7 DISCUSSIE EN CONCLUSIES

In dit hoofdstuk worden de analytische prestaties van de kwikvrije methode en de micromethode getoetst aan een aantal criteria en vergeleken met de analytische prestaties van NEN 6633.

### 7.1 Criteria

Ten behoeve van de beoordeling van de bruikbaarheid van de kwikvrije methode en de micromethode zijn de volgende criteria opgesteld:

- binnenlaboratoriumspreiding: kleiner dan 3%;
- tussenlaboratoriumspreiding: kleiner dan 8%.

Deze criteria zijn gebaseerd op historische gegevens van de ringonderzoeken die het RIZA en Kring Oost<sup>1</sup> in de periode 1982 tot 1993 hebben georganiseerd en op (summiere) criteria uit de nationale wetgeving[19], [20]. Omdat in dit onderzoek nog niet zoveel ervaring is opgebouwd, zijn de criteria met enige soepelheid gehanteerd.

Volgens de gegevens uit de ringonderzoeken (bepaling van het CZV in water volgens NEN) varieert de binnenlabspreiding van praktijkmonsters van 1 tot 5% met een mediaan van 1,9% en de tussenlabspreiding van 1,4 tot 46% met een mediaan van 5,8%. De onderzochte monsters hadden een CZV tussen 40 en 5300 mg/l en een chloridegehalte tussen 30 en 12000 mg/l. De tussenlabspreiding van synthetische monsters varieert van 1,1 tot 1,6%. De afzonderlijke resultaten van de ringonderzoeken zijn opgenomen in bijlage 8.

De Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren stelt in het bijbehorende Uitvoeringsbesluit Verontreiniging Rijkswateren[19] geen specifieke eisen aan de kwaliteit van de CZV-meting in afvalwater. Wel is vereist dat de analyse wordt uitgevoerd conform NEN 6633. Hierin wordt een totale afwijking van maximaal 3% toegestaan voor synthetische monsters, bereid uit kaliumbiftalaat. Aan de standaardafwijking worden in het voorschrift geen eisen gesteld.

Aan de CZV-bepaling in oppervlaktewater dat gebruikt wordt als zwemwater of voor de bereiding van drinkwater worden wel wettelijke eisen gesteld: de bepaling moet worden uitgevoerd met een precisie van 10%, en een systematische afwijking van 10%. De aantoonbaarheidsgrens in het gefiltreerde monster is gesteld op 15 mg/l[20].

### 7.2 Kwikvrije methode

#### 7.2.1 *synthetische monsters met chloride; afbakening van het meetbereik*

In deze paragraaf wordt het criterium voor de *binnenlabspreiding* beoordeeld op basis van de gegevens uit tabel 3 (paragraaf 5.3.1).

De *mediaan* van de binnenlabspreiding voldoet bij de helft van de onderzochte chlorideconcentraties aan het hierboven gestelde criterium. Op basis van de definitie van de mediaan betekent dit dat tenminste de helft van de metingen voldoet. Bij analyse van de achterliggende meetresultaten in bijlage 1 blijkt evenwel dat de hoogste binnenlabspreidingen vooral afkomstig zijn van de monsters met een CZV van 0,2 mg/analysemonster.

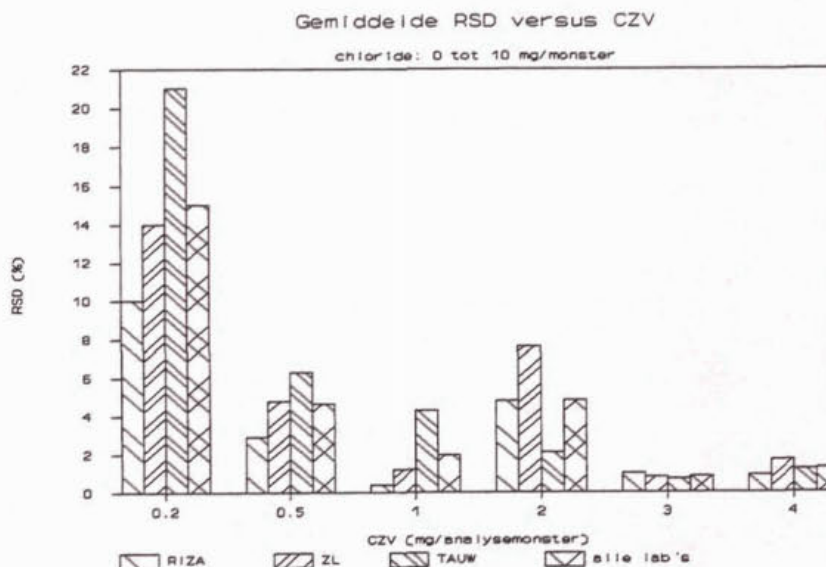
In figuur 8 is het verband tussen binnenlabspreiding en CZV aangegeven

---

<sup>1</sup> Kring Oost is een samenwerkingsverband van elf laboratoria (hoofdzakelijk waterkwaliteitsbeheerders). Het organiseert al vijftien jaar ringonderzoeken voor onder andere heffingsparameters in afvalwater.

voor synthetische monsters met een chlorideconcentratie van 10 mg of minder in het analysemonster. De getalsmatige gegevens zijn ontleend aan bijlage 1.

Figuur 8 Synthetische monsters; verband tussen spreiding en CZV



In tabel 13 zijn de meetresultaten op dezelfde manier verwerkt als in tabel 3, echter met weglating van de analysemonsters met een CZV van 0,2 mg.

Tabel 13 Synthetische monsters met 0 tot 40 mg chloride/analysemonster

chloride (mg/anal. monster)	0	1	2	5	10	20	40
aantal waarnemingen	34	10	10	36	34	30	26
aantal monsters	6	5	5	6	6	5	5
aantal laboratoria	3	1	1	3	3	3	3
binnenlabspreiding (%)							
laagste waarde	0	0,1	0,3	0	0	0,5	0,2
hoogste waarde	9,2	6,3	4,2	18	14	14	29
mediaan	1,2	0,9	3,5	3,0	2,3	2,6	3,8
tussenlabspreiding (%)							
laagste waarde	2,4			3,7	3,5	3,8	4,6
hoogste waarde	17			13	21	24	44
mediaan	3,5			6,8	7,4	14	17
systematische afwijking van het gemiddeld gemeten CZV (%)							
laagste waarde	- 8			- 1	- 1	- 3	3
hoogste waarde	14			37	26	34	110
mediaan	- 3			11	16	2	18

Per monster zijn twee waarnemingen gedaan; niet alle laboratoria hebben alle monsters geanalyseerd; het CZV varieerde tussen 0,5 en 4 mg per analysemonster.

Door de eliminatie van de monsters met een CZV van 0,2 mg/analysemonster wordt het beeld gunstiger. Op grond van het - soepel toegepaste - criterium voor de binnenlabspreiding moet het meetbereik echter toch worden beperkt tot monsters met een chlorideconcentratie van maximaal 20 mg in het analysemonster.

### 7.2.2 correctielijnen

De mediaan van de *tussenlabspreiding* voldoet - binnen het in de vorige paragraaf en tabel 13 afgebakende meetbereik - in de meeste gevallen aan het gestelde criterium van 8%. Bij een chlorideconcentratie tussen 10 en 20 mg in het analysemonster wordt de storing echter niet steeds in voldoende en gelijke mate onderdrukt. Op dit concentratieniveau komen positieve systematische afwijkingen en een hoge tussenlabspreiding voor - met name bij analysemonsters met een lager CZV dan 1 mg. Het gemeten CZV kan in een dergelijk geval worden gecorrigeerd met behulp van een door het eigen laboratorium opgestelde correctiegrafiek.

### 7.2.3 bromide

De invloed van bromide is getoetst in synthetische monsters met een chloride/bromide verhouding die in zeewater voorkomt: Cl/Br = 272 m/m. Het blijkt dat het gemeten CZV niet significant afwijkt van het CZV van monsters met uitsluitend chloride. Het is derhalve niet noodzakelijk de analyseresultaten op een andere manier te verwerken dan die van overeenkomstige monsters met uitsluitend chloride.

### 7.2.4 vluchtige en moeilijk oxydeerbare verbindingen

Het CZV van vijf verbindingen is bepaald. Voor de vluchtige verbindingen aceton en methanol/tolueen is een significant lager CZV gevonden. Voor aniline is tussen de kwikvrije methode en NEN 6633 geen verschil geconstateerd; bij beide methoden wordt het verwachte CZV gemeten. Diethylamine wordt bij beide methoden vrijwel niet geoxydeerd. De minder volledige oxydatie wordt vermoedelijk veroorzaakt door de lagere potentiaal van het Cr[III]/bichromaat koppel (zie hoofdstuk 3).

### 7.2.5 praktijkmonsters

Van zestien praktijkmonsters is het CZV met beide methoden bepaald. Hiervan hadden vijftien een chloridegehalte van minder dan 500 mg/l. Het verschil tussen de gemeten CZV's is statistisch niet significant. Wel is de relatieve standaarddeviatie van de kwikvrije methode ongeveer tweemaal zo hoog als die van NEN 6633.

Aan vier monsters is chloride toegevoegd op verschillende concentratieniveaus tot 2000 mg/l. Voor de lage CZV's worden de bevindingen van de synthetische monsters bevestigd: bij monsters met een CZV van kleiner dan 0,5 mg in het analysemonster is de chloridestoring al aanwezig bij een concentratie van 1,6 mg/analysemonster. Bij analysemonsters met een CZV van 3 mg en hoger is de invloed van chloride tot een concentratie van 20 mg/analysemonster vrijwel afwezig.

### 7.2.6 aanpassingen van de kwikvrije methode

Vier aanpassingen zijn onderzocht. Drie hadden tot doel de chloridestoring te verminderen door of chloride effectiever neer te slaan als zilverchloride of de potentiaal van het Cr[III]/bichromaatkoppel te verlagen. Ze resulteerden echter vooral in een minder volledige oxydatie van de organische bestanddelen van het analysemonster. Bij de vierde aanpassing is nagegaan wat de gevolgen zijn van de vervanging van kwiksulfaat door zilvernitraat/chroom[III] binnen een verder onge-

wijzigde NEN 6633. Ook deze aanpassing gaf slechtere resultaten dan de originele versie van de kwikvrije methode.

### 7.3 Micromethode

#### 7.3.1 *aantoonbaarheidsgrens*

Met behulp van blanco-waarnemingen is de aantoonbaarheidsgrens vastgesteld op 3 mg/l. De in de NEN 6633 voorgeschreven aantoonbaarheidsgrens van 10 mg/l is derhalve goed realiseerbaar bij de micromethode.

#### 7.3.2 *synthetische monsters met chloride*

De invloed van chloride is onderzocht op een niveau van 20 mg per analysemonster (= 10 g/l). Het gemeten CZV van deze monsters blijkt niet significant te verschillen met dat van chloridevrije synthetische monsters. De binnenlabspreiding voldoet redelijk aan het gestelde criterium. Omdat dit gedeelte van het onderzoek is uitgevoerd binnen één laboratorium, is de tussenlabspreiding niet bepaald.

#### 7.3.3 *vluchtige en moeilijk oxydeerbare verbindingen*

Het CZV van vijf verbindingen is bepaald. Voor de vluchtige verbindingen aceton en methanol/tolueen is een significant hoger CZV gevonden. Dit wordt toegeschreven aan het feit dat bij de open macromethode enig verlies van de vluchtige verbindingen optreedt. Voor aniline is er tussen de micro- en macromethode geen verschil; bij beide methoden wordt het theoretisch verwachte CZV gemeten. Het moeilijk oxydeerbare diethylamine wordt met de micromethode iets verder geoxydeerd dan met de macromethode.

#### 7.3.4 *invloed van de homogeniteit van het monster*

Een zeer inhomogeen en een goed homogeen praktijkmonster zijn tienmaal met de micro- en de macromethode gemeten. Niet is gebleken dat het monstervolume en het gebruikte type pipet (in casu een zuigerpipet van 2 ml en een volpipet van 20 ml) een aantoonbare invloed heeft op het meetresultaat. Wanneer het monster voorbehandeld wordt met de ultraturrax, heeft eventuele inhomogeniteit van het monster geen negatieve invloed op het analyseresultaat van de micromethode.

#### 7.3.5 *praktijkmonsters*

Het CZV van 33 praktijkmonsters is met de micro- en de macromethode bepaald. Tussen beide series meetresultaten is geen significant verschil in juistheid en precisie aangetoond. Aan vier van de praktijkmonsters is chloride toegevoegd op verschillende concentratieniveaus tot een maximum van 2000 mg/l. Dit had geen invloed op het analyseresultaat.

#### 7.4 Conclusies

De kwikvrije methode is in de beschreven vorm[2] geschikt om het CZV van afvalwater te bepalen. De aantoonbaarheidsgrens is 50 mg/l of 0,5 mg in een analysemonster van maximaal 10 ml.

De chloridestoring wordt voldoende onderdrukt voor chlorideconcentraties tot 10 mg in een analysemonster van ten hoogste 10 ml. Bij een chlorideconcentratie tussen 10 en 20 mg in het analysemonster wordt de storing niet steeds in voldoende en gelijke mate onderdrukt. Op dit concentratieniveau komen positieve systematische afwijkingen en een hoge tussenlabspreiding voor - met name bij analysemonsters met een lager CZV dan 1 mg. Het gemeten CZV kan dan worden gecorrigeerd met behulp van een door het eigen laboratorium opgestelde correctiegrafiek. De kwikvrije methode is niet meer bruikbaar wanneer het analysemonster meer dan 20 mg chloride bevat en een lager CZV heeft dan 0,5 mg.

De kwikvrije methode is daarmee toepasbaar voor het merendeel van de afvalwatermonsters en de influenten[4].

Het is niet gelukt het meetbereik te vergroten en de methode verder te optimaliseren door de uitvoering van de analyse aan te passen.

Bij uitvoering van NEN 6633 op een schaal van 1 op 10 en in een gesloten buis is het analyseresultaat in de meeste gevallen vergelijkbaar met dat van de huidige macro-uitvoering.

Overschakeling op een combinatie van de kwikvrije methode en de geminiaturiseerde NEN 6633 zal leiden tot een reductie van meer dan 90% van het huidige kwikverbruik en tot een reductie van het volume van de totale afvalstroom met meer dan 50%.

AANBEVELINGEN

Op basis van het verrichte onderzoek naar de reductie van het kwikverbruik bij de bepaling van het chemisch zuurstofverbruik wordt het volgende aanbevolen:

- 1      Ontwikkeling van een normvoorschrift voor de bepaling van het CZV van afvalwater en influent volgens de Britse kwikvrije methode, waarbij het meetbereik van de methode wordt beperkt van 50 tot 400 mg/l CZV en tot 2000 mg/l chloride.
- 2      Opname van de micromethode binnen NEN 6633 onder het voorbehoud dat de methode nog getoetst dient te worden door middel van een ringonderzoek.

- 1 NEN 6633; Water - Bepaling van het chemische zuurstofverbruik (CZV); tweede druk; januari 1990.
- 2 Chemical Oxygen Demand (Dichromate Value) of Polluted and Waste Water; 2nd Edition; 1986; HMSO publication; Londen.
- 3 ISO 6060; Waterquality - Determination of the chemical oxygen demand; 1986.
- 4 Toepassing van blokdestructie bij de CZV-bepaling van afvalwater; STORA-rapport; 1989.
- 5 Document CEN/TC 230/WG 1 N54; Brief minutes and resolutions of the 1st meeting of CEN/TC 230 wg/ad hoc "COD" on 1992-11-10 in Rotterdam.
- 6 DIN 38409 deel 41; Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB); 1980.
- 7 D.A. Skoog en D.M. West; Fundamentals of Analytical Chemistry; 3rd Edition; New York; 1976, p 113, p 322.
- 8 Mondelinge mededeling van G.C.M. Tielens-Wester; RIZA; 1992.
- 9 BS 6068: Section 2.34; Water quality - Method for the determination of the chemical oxygen demand; 1988.
- 10 NF T 90-101; Essais des eaux - Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO); 1988.
- 11 K.C. Thompson en anderen; Simple Method for Minimising the Effect of Chloride on the Chemical Oxygen Demand Test Without the Use of Mercury Salts; The Analyst; 111; 1986; p. 483.
- 12 Besluit aanwijzing chemische afvalstoffen; KB 21 mei 1991; Staatsblad 247; 1991.
- 13 D.G. Best, K.E. De Casseres; Determination of COD using a sealed tube method; Water Pollut. Control, 71 (1978) p. 138.
- 14 Onderzoek naar de vergelijkbaarheid van de bepaling van het C.O.D.getal met de semimicromethode en de klassieke methode gebaseerd op NEN-norm 3235 par.5; Gemeentelijk Centraal Milieu Laboratorium; Amsterdam; 1982.
- 15 Mondelinge mededeling van G. IJff; Zuiveringschap Limburg; 1993.
- 16 NEN-ISO 5725; Precisie van beproevingsmethoden - Bepaling van de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid van genormaliseerde beproevingsmethoden door interlaboratoriumproeven; 1987.
- 17 NEN 1047; Receptbladen voor de statistische verwerking van waarnemingen; 1991.
- 18 D.L. Massart en anderen, Chemometrics: a textbook; Amsterdam 1988.
- 19 Uitvoeringsbesluit Verontreiniging Rijkswateren, 5 november 1970, Stb nr. 536; laatstelijk gewijzigd in Stb 1992 nr. 16.
- 20 Besluit van 3 november 1983, Stb 1983 nr. 606, houdende regelen inzake kwaliteitsdoelstellingen en metingen oppervlaktewateren; laatstelijk gewijzigd in Stb 1992 nr. 45.
- 21 NEN 3114; Nauwkeurigheid van metingen - Termen en definities; 1990.
- 22 Chemische Afvalstoffengids; Staatsuitgeverij; 1987.



De definities van de statistische termen zijn ontleend aan NEN 3114 [21], tenzij anders aangegeven.

CEN	European Committee for Standardisation
COD	Chemical Oxygen Demand
CZV	Chemisch zuurstofverbruik
DIN	Deutsches Institut für Normung
ISO	International Organization for Standardization
NEN	Nederlandse eenheidsnorm
RIZA	Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en afvalwaterbehandeling
RSD	relatieve standaarddeviatie
TAUW	TAUW Infra Consult
TC	Technische commissie
ZL	Zuiveringschap Limburg
Aantoonbaarheidsgrens	Tenminste driemaal de waarde van de standaardafwijking op blanchiveau[20].
Analysemonster	De hoeveelheid van het monster die daadwerkelijk voor de analyse in bewerking wordt genomen.
Binnenlabspreiding $s(r)$	Een maat voor de standaardafwijking van een serie meetwaarden, verkregen met dezelfde methoden op identiek materiaal onder dezelfde meetomstandigheden. Het is een maat voor de herhaalbaarheid $r$ .
Detectiegrens	Zie: aantoonbaarheidsgrens.
Gemiddelde meetwaarde	Het rekenkundig gemiddelde van een rij meetwaarden.
Mann-Whitney U-toets	Een verdelingsvrije toets om de vergelijkbaarheid van een meting in twee onafhankelijke monsterseries te toetsen[18]. Het is een toets om na te gaan of de monstersamenstelling van invloed is op het resultaat van een bepaalde meting.
Mediaan	De middelste meetwaarde of het gemiddelde van de twee middelste meetwaarden van een naar grootte gerangschikte rij meetwaarden.

Nauwkeurigheid	De mate waarin de met een bepaalde meetmethode verkregen meetwaarde de ware waarde benadert. Het is een waarde die verband houdt met de totale afwijking.
Precisie	Tweemaal de waarde van de standaardafwijking van een serie meetuitkomsten[20].
Relatieve standaardafwijking RSD	Het quotiënt van de standaardafwijking en de absolute, gemiddelde meetwaarde. De RSD wordt in procenten uitgedrukt.
Spreidingsbreedte	Het verschil tussen de grootste en de kleinste meetwaarde in een rij meetwaarden.
Standaardafwijking (s)	Een maat voor de spreiding als gevolg van toevallige fouten. De waarde wordt niet beïnvloed door de systematische afwijking.
Systematische afwijking	Het verschil tussen de meetverwachting en de ware waarde. Het is een maat om de juistheid van een meetmethode aan te geven. Soms is het mogelijk voor een systematische afwijking te corrigeren.
Totale afwijking	Het verschil tussen een meetwaarde en de ware waarde. Het is de som van de standaardafwijking en de systematische afwijking. Het is een maat om de nauwkeurigheid van de meetmethode aan te geven.
Tussenlabspreading s(R)	Een maat voor de standaardafwijking van een serie meetwaarden, verkregen met dezelfde methoden op identiek materiaal onder verschillende meetomstandigheden. Het is een maat voor de reproduceerbaarheid R.
Uitschieter	Een meetwaarde met een ongewoon grote toevallige afwijking.
Wilcoxon T-toets	Een verdelingsvrije toets om de vergelijkbaarheid van series van gepaarde metingen te toetsen [18]. Het is daarbij niet noodzakelijk dat de series zelf een normale verdeling hebben. Het is een toets om de vergelijkbaarheid van methodes aan te tonen.

BIJLAGEN

Bijlage 1	42
Bijlage 2	44
Bijlage 3	45
Bijlage 4	50
Bijlage 5	52
Bijlage 6	53
Bijlage 7	54
Bijlage 8	55
Bijlage 9	56

Bijlage 1 (zie 5.3.1) Kwikvrije methode.

Synthetische monsters

theor. CZV mg/analyse- monster	chloride mg/analyse- monster	RIZA		ZL		TAUW		TAUW	
		gemeten CZV mg/ analyse- monster	RSD %	gemeten CZV mg/ analyse- monster	RSD %	gemeten CZV mg/ analyse- monster	RSD %	gemeten CZV mg/ analyse- monster	RSD %
0,20	0	0,16	0	0,23	7,7	0,28	3,2		
0,50	0	0,68	1,7	0,48	0	0,56	3,2		
0,80	0	0,71	3,2	0,82	6,4				
1,00	0	0,94	1,2	1,00	0,9	0,99	1,6	1,02	2,6
2,00	0	1,84	9,2	2,02	2,6	1,94	5,0	1,88	4,5
3,00	0	2,82	0,4	2,96	0	2,94	0,3	2,79	2,7
4,00	0	3,72	1,2	3,90	1,1	3,86	0,7	3,70	2,0
0,00	1					0,08	4,3		
0,20	1					0,48	9,2		
0,50	1					0,54	6,3		
1,00	1					0,97	5,3		
2,00	1					1,90	0,2		
3,00	1					2,85	0,1		
4,00	1					3,84	0,9		
0,00	2					0,10	3,6		
0,20	2					0,84	15		
0,50	2					0,68	3,5		
1,00	2					1,14	4,2		
2,00	2					1,94	3,7		
3,00	2					2,85	0,3		
4,00	2					3,82	1,0		
0,00	5	0,21	25	0,19	47	0,26	48		
0,20	5	0,40	0	0,39	32	0,46	29		
0,50	5	0,67	5,3	0,78	3,4	0,60	4,4		
0,80	5	0,94	0	0,98	5,4	0,80	5,5		
1,00	5	1,12	0	1,30	0	1,14	7,0		
2,00	5	2,04	3,5	2,31	18	1,96	3,2		
3,00	5	2,98	1,2	3,22	1,1	2,98	0,3		
4,00	5	3,85	1,4	4,12	2,1	3,95	2,7		
0,00	10	0,05	0	0,42	23	0,22	8,0		
0,20	10	0,24	31	0,74	1,2	0,46	48		
0,50	10	0,55	0	0,82	11	0,78	14		
0,80	10	0,87	11	1,15	6,2				
1,00	10	1,37	0	1,32	2,6	1,13	3,1		
2,00	10	2,15	1,6	2,34	2,3	2,15	3,3		
3,00	10	2,92	1,5	3,38	1,3	3,16	2,5		
4,00	10	3,87	0	4,12	1,9	3,91	0,5		
0,00	20	0,25	25	0,56	17	0,16	149		
0,50	20	0,73	7,3	0,78	14	0,50	14		
1,00	20	1,18	11	1,44	3,1	0,88	10		
2,00	20	2,19	1,6	2,18	1,2	1,74	13		
3,00	20	3,10	2,6	3,08	0,6	2,89	1,2		
4,00	20	3,92	0,9	3,98	0,9	3,70	0,5		
0,00	40	0,24	29	1,26	14	0,33	126		
0,50	40	0,80	8,8	1,58	15	0,78	10		
1,00	40	1,32	29	2,11	5,0	1,50	11		
2,00	40	2,20	2,0	2,81	3,8	2,06	2,1		
3,00	40	3,05		3,56	0,2	2,89	1,2		
4,00	40	3,98	0,7	4,22	0,6	3,84			
aantal waarnemingen per monster:		1 of 2		2		1 of 2		5	

Statistische verwerking van de waarnemingen die in duplo zijn uitgevoerd

theor. CZV in mg/analyse- monster	chloride in mg/ analyse- monster	aantal waar- nemingen	gemiddeld gemeten CZV mg/analyse- monster	tussenlab RSD %	systematische af- wijking van het ge- middeld gemeten CZV %
0,20	0	3 x 2	0,23	28	13
0,50	0	3 x 2	0,57	17	14
0,80	0	2 x 2	0,74		- 8
1,00	0	3 x 2	0,97	3,5	- 3
2,00	0	3 x 2	1,93	5,6	- 4
3,00	0	3 x 2	2,91	2,7	- 3
4,00	0	3 x 2	3,83	2,4	- 4
0,00	5	3 x 2	0,22	29	
0,20	5	3 x 2	0,42	17	110
0,50	5	3 x 2	0,68	13	37
0,80	5	3 x 2	0,94	5,1	17
1,00	5	3 x 2	1,19	8,5	19
2,00	5	3 x 2	2,10	9,5	5
3,00	5	3 x 2	3,06	4,6	2
4,00	5	3 x 2	3,97	3,7	- 1
0,00	10	3 x 2	0,23	81	
0,20	10	3 x 2	0,48	56	140
0,50	10	3 x 2	0,72	21	24
0,80	10	2 x 2	1,01		26
1,00	10	3 x 2	1,23	9,9	23
2,00	10	3 x 2	2,21	5,2	10
3,00	10	3 x 2	3,15	7,4	5
4,00	10	3 x 2	3,97	3,5	- 1
0,00	20	3 x 2	0,32	70	
0,50	20	3 x 2	0,67	23	34
1,00	20	3 x 2	1,17	24	17
2,00	20	3 x 2	2,04	14	2
3,00	20	3 x 2	3,02	3,9	1
4,00	20	3 x 2	3,87	3,8	- 3
0,00	40	3 x 2	0,61	96	
0,50	40	3 x 2	1,05	44	110
1,00	40	3 x 2	1,64	27	64
2,00	40	3 x 2	2,36	17	18
3,00	40	2 x 2	3,22		7
4,00	40	2 x 2	4,10		2

Bijlage 2 (zie 5.3.2) Kwikvrije methode en NEN 6633

Synthetische monsters met een combinatie van chloride en bromide

De verhouding chloride/bromide is 272 m/m.

theor. CZV mg/l	halide mg/l	kwikvrije methode		NEN 6633	
		gemeten mg/l	CZV RSD %	gemeten mg/l	CZV RSD %
0	2000	21	61	0	0
50	2000	48	47	48	0
100	2000	97	7,5	95	0
200	2000	206	17	190	1,4
300	2000	271	8,1	298	3,2
400	2000	365	2,9	382	1,6
0	4000	37	55	0	0
50	4000	71	8,6	46	0
100	4000	113	1,6	97	0
200	4000	196	0,9	192	0,5
300	4000	320	9,1	298	0,9
400	4000	360	2,2	394	0,2
aantal waarnemingen per monster:		2		2	

De normale correctie conform NEN 6633 is toegepast.

Bij de kwikvrije methode is 10 ml monster in bewerking genomen, bij NEN 6633 20 ml.

Lijnkarakteristieken:

methode	halide mg/l	helling	as-afsnijding mg/l	regressiecoëfficiënt
kwikvrij	2000	1,11	12	0,994
kwikvrij	4000	1,14	29	0,99
NEN 6633	2000	1,03	0	0,994
NEN 6633	4000	1,01	- 4	0,9999

Bijlage 3 (zie 5.3.4, 5.4.1 en 6.5)

Onderlinge vergelijking tussen macro-NEN 6633, micro-NEN 6633 en kwikvrije methode; praktijkmonsters en synthetische monsters

3.1 Praktijkmonster 1 (dit is monster 12 uit paragraaf 5.3.4 en monster 32 uit paragraaf 6.5)

Monster 1 is afvalwater van een ei-verwerkende industrie. Het bevat geen zwevende delen en het CZV wordt geschat op 2500 tot 3000 mg/l. Voorafgaande aan de proeven is het monster 1:8 verdund met demiwater en geconserveerd met zwavelzuur tot pH = 2. Het chloridegehalte in het verdunde monster bedraagt 26 mg/l. Aan het verdunde monster is extra zout toegevoegd op vijf concentratieniveaus.

Bij de kwikvrije methode is bij monster 1.6 een 'dubbele' hoeveelheid Cr[III] + Ag toegevoegd.

Bij de berekening van de concentratie in het onverdunde monster zijn alle waarnemingen verwerkt.

monster nr.	chloride mg/l monster	NEN 6633/macro		NEN 6633/micro		kwikvrije methode	
		gemeten CZV mg/monster	RSD %	gemeten CZV mg/monster	RSD %	gemeten CZV mg/monster	RSD %
1.1	26	6,02	1,8	0,612	0,5	3,08	0,8
1.2	120	6,05	4,1	0,615	1,5	3,11	0,3
1.3	230	6,13	1,8	0,624	1,6	3,11	1,6
1.4	550	6,10	1,2	0,619	0,9	3,21	0,3
1.5	1000	6,01	1,3	0,631	2,7	3,16	6,1
1.6	2100	6,10	0,2	0,648	4,2	3,05	2,9
monsterinzet		20,0 ml		2,00 ml		10,0 ml	
aantal waarnemingen per monster per chloride-niveau		2		2		2	
CZV in het onverdunde monster in mg/l		2420 1,5		2500 2,5		2500 2,5	

3.2 Praktijkmonster 2 (dit is monster 13 uit paragraaf 5.3.4 en monster 33 uit paragraaf 6.5)

Monster 2 is influent van de RWZI van de gemeente Deventer. Het monster bevat zwevende delen. Het CZV wordt geschat op 600 tot 800 mg/l. Het chloridegehalte bedraagt 160 mg/l. Het monster is geconserveerd met zwavelzuur en onverdund geanalyseerd. Aan het monster is op drie concentratieniveaus chloride toegevoegd.

Bij de berekening van de concentratie in het oorspronkelijke monster is de hoogste chlorideconcentratie buiten beschouwing gelaten; de overige zijn als gelijkwaardig beschouwd.

monster nr.	chloride mg/l monster	NEN 6633/macro		NEN 6633/micro		kwikvrije methode	
		gemeten CZV mg/ monster	RSD %	gemeten CZV mg/ monster	RSD %	gemeten CZV mg/ monster	RSD %
2.1	160	13,7	0,3	1,26	2,5	3,36	6,4
2.2	410	13,4	1,3	1,24	0,2	3,32	2,4
2.3	920	13,5	0	1,30		3,35	7,9
2.4	1950	13,6	0,5	1,28	0,8	3,59	6,8
monsterinzet		20,0 ml		2,00 ml		5,00 ml	
aantal waarnemingen per monster per chlorideniveau		2		1 of 2		2	
CZV in het oorspronkelijke monster in mg/l		676	1,0	630	2,0	669	3,8

3.3 Praktijkmonster 3 (dit is monster 14 uit paragraaf 5.3.4 en monster 13 uit paragraaf 6.5)

Monster 3 is effluent van de RWZI van de gemeente Deventer. Het bevat vrijwel geen zwevende delen en is met zwavelzuur geconserveerd. Het chloridegehalte bedraagt 180 mg/l. Het CZV wordt geschat op lager dan 50 mg/l.

Aan het monster is chloride toegevoegd op drie concentratieniveaus. Bij monster 3.4 (kwikvrij) is een 'enkele' hoeveelheid Cr[III] + Ag toegevoegd. De grens voor dubbele toevoeging ligt bij 20 mg chloride in het analysemonster.

monster nr.	chloride mg/l monster	NEN 6633/macro		NEN 6633/micro		kwikvrije methode	
		gemeten CZV mg/ monster	RSD %	gemeten CZV mg/ monster	RSD %	gemeten CZV mg/ monster	RSD %
3.1	180	0,87	3,3	0,081	0,4	0,66	9,5
3.2	430	0,96		0,087	1,6	0,85	37
3.3	820	1,00	4,1	0,085	0,4	0,72	21
3.4	1980	0,92	12	0,092	7,3	1,25	53
monsterinzet		20,0 ml		2,00 ml		10,0 ml	
aantal waarnemingen per monster per chlorideniveau		1 of 2		2		2	
gemiddeld CZV in het oorspronkelijke monster in mg/l:							
3.1	180	44		44		66	
3.2	430	48		44		85	
3.3	820	50		43		72	
3.4	1980	46		46		125	

3.4 Praktijkmonster 4 (dit is monster 15 uit paragraaf 5.3.4 en monster 14 uit paragraaf 6.5)

Monster 4 is oppervlaktewater uit de gemeente Deventer. Het is gefiltreerd over 0,45 µm en geconserveerd met zwavelzuur. Het CZV wordt geschat op lager dan 50 mg/l; het chloridegehalte bedraagt 150 mg/l. Aan het gefiltreerde monster is chloride toegevoegd op drie concentratieniveaus.



Bij de kwikvrije methode is bij monster 3.4 een 'enkele' hoeveelheid Cr[III] + Ag toegevoegd. De grens voor dubbele toevoeging ligt bij 20 mg chloride in het analysemonster.

monster nr.	chloride mg/l monster	NEN 6633/macro		NEN 6633/micro		kwikvrije methode	
		gemeten CZV mg/monster	RSD %	gemeten CZV mg/monster	RSD %	gemeten CZV mg/monster	RSD %
4.1	150	0,46	2,3	0,044	6,4	0,37	20
4.2	380	0,51	5,5	0,039	1,8	0,35	10
4.3	800	0,48	2,9	0,041	14	0,47	24
4.4	1930	0,53	5,4	0,057	25	0,76	32
monsterinzet		20,0 ml		2,00 ml		10,0 ml	
aantal waarnemingen per monster per chlorideniveau		2		2		2	

gemiddeld CZV in het oorspronkelijke monster in mg/l:

4.1	150	23	22	37
4.2	380	26	20	35
4.3	800	24	20	47
4.4	1930	26	28	76

### 3.5 Standaard 1

Standaard 1 is een synthetisch monster met een CZV van 400 mg/l; chloride is toegevoegd op vijf concentratieniveaus. Voor de berekening van het gemiddelde zijn de waarden van alle chlorideniveaus gebruikt.

monster nr.	chloride mg/l monster	NEN 6633/macro		kwikvrije methode	
		gemeten CZV mg/monster	RSD %	gemeten CZV mg/monster	RSD %
5.1	0	7,83	0,3	3,88	2,1
5.2	100	7,74	0,5	3,93	1,4
5.3	200	7,79	2,5	4,01	0,3
5.4	500	7,69	0,8	4,08	2,4
5.5	1000	7,80	1,0	4,11	1,3
5.6	2000	7,87	0,2	4,01	0,3
monsterinzet		20,0 ml		10,0 ml	
aantal waarnemingen per monster per chlorideniveau		2		2	
Gemiddeld CZV in mg/l		389	1,1	400	2,4

### 3.6 Standaard 2

Standaard 2 is een synthetisch monster met een CZV van 200 mg/l; chloride is toegevoegd op vijf concentratieniveaus. Voor de berekening van het gemiddelde zijn de waarden van alle chlorideniveaus gebruikt.

monster nr.	chloride mg/l monster	NEN 6633/macro		kwikvrije methode	
		gemeten CZV mg/ monster	RSD %	gemeten CZV mg/ monster	RSD %
6.1	0	3,88	1,9	1,96	0
6.2	100	3,94	1,9	1,98	1,2
6.3	200	4,01	4,2	2,03	2,6
6.4	500	4,11	1,0	2,06	3,0
6.5	1000	4,42	2,4	2,04	3,9
6.6	2000	4,47	2,3	2,04	1,6
monsterinzet		20,0 ml		10,0 ml	
aantal waarnemingen per monster per chlorideniveau		2		2	
Gemiddeld CZV in mg/l		207	6,3	202	2,4

### 3.7 Standaard 3

Standaard 3 is een synthetisch monster met een CZV van 100 mg/l; chloride is toegevoegd op vijf concentratieniveaus. Voor de berekening van het gemiddelde zijn de waarden van alle chlorideniveaus gebruikt.

monster nr.	chloride mg/l monster	NEN 6633/macro		kwikvrije methode	
		gemeten CZV mg/ monster	RSD %	gemeten CZV mg/ monster	RSD %
7.1	0	2,07	2,3	1,08	4,4
7.2	100	2,11	1,9	1,11	7,0
7.3	200	2,05	0,7	1,09	4,1
7.4	500	2,08	1,0	1,13	0,9
7.5	1000	2,14	1,6	1,05	10
7.6	2000	2,16	1,0	1,11	4,0
monsterinzet		20,0 ml		10,0 ml	
aantal waarnemingen per monster per chlorideniveau		2		2	
Gemiddeld CZV in mg/l		105	2,2	109	4,2

### 3.8 Standaard 4

Standaard 4 is een synthetisch monster met een CZV van 50 mg/l; chloride is toegevoegd op vijf concentratieniveaus. Voor de berekening van het gemiddelde zijn de waarden van alle chlorideniveaus gebruikt.

monster nr.	chloride mg/l monster	NEN 6633/macro		kwikvrije methode	
		gemeten CZV mg/ monster	RSD %	gemeten CZV mg/ monster	RSD %
8.1	0	1,01		0,53	4,5
8.2	100	0,99	3,2	0,61	11
8.3	200	1,08	1,2	0,64	28
8.4	500	1,13	5,5	0,94	3,7
8.5	1000	1,05	0,8	0,79	8,0
8.6	2000	1,16	3,2	0,74	6,1
monsterinzet		20,0 ml		10,0 ml	
aantal waarnemingen per monster per chlorideniveau		2		2	
Gemiddeld CZV in mg/l		54	6,2	berekening is niet zinvol	

### 3.9 Samenvatting van alle resultaten uit bijlage 3

monster nr.	NEN 6633/macro		NEN 6633/micro		kwikvrije methode	
	gemeten CZV mg/l	RSD %	gemeten CZV mg/l	RSD %	gemeten CZV mg/l	RSD %
1	2420	1,5	2500	2,5	2500	2,5
2	676	1,0	630	2,0	669	3,8
3	47	7,6	43	5,8	66 tot 85	
4	24	5,1	21	8,3	35 tot 47	
5	389	1,1			400	2,4
6	207	6,3			202	2,4
7	105	2,2			109	4,2
8	54	6,2			53 tot 84	

Bijlage 4 (zie 5.4.2) Kwikvrije methode, kleine aanpassingen

Synthetische monsters

4.1 Voor de oxydatie is 0,008 mol/l bichromaat gebruikt in plaats van 0,021 mol/l.

theor. CZV mg/monster	chloride in mg/monster	RIZA		ZL		ZL		TAUW	
		gemeten CZV mg/ monster	RSD %	gemeten CZV mg/ monster	RSD %	gemeten CZV mg/ monster	gemeten CZV mg/ monster	RSD %	
0,50	0	0,46	9,7						
1,00	0	0,83	2,1					0,87	9,1
1,50	0	1,20	2,2					1,36	8,8
2,00	0	1,47	3,6					1,92	0,4
0,00	10			0,15	59			0,26	143
0,50	10			0,61	12				
1,00	10			1,06	11			1,06	2,5
1,50	10			1,44	1,8			1,60	13
2,00	10			1,76	2,5			1,97	0,9
0,00	20	0,06	30						
0,50	20	0,46							
1,00	20	0,88	11						
1,50	20	1,16	0						
2,00	20	1,48	5,4						
0,00	40	0,24		0,62	1,4	0,71			
0,50	40	0,60	2,9	1,02	4,3	0,78			
1,00	40	1,02	16	1,24	11	1,19			
1,50	40	1,30	0,7	1,58	2,8	1,65			
2,00	40	1,64	0,5	1,82	1,0	1,76			
aantal waarnemingen per monster:		1 tot 3		2		1		2	

4.2 Wijzigingen van de concentratie van het zwavelzuur in het reactiemengsel en van de monsterinzet

theor. CZV mg/monster van 10 ml	chloride in mg/monster van 10 ml	A		B		C	
		gemeten CZV mg/ 10 ml	RSD %	gemeten CZV mg/ 10 ml	RSD %	gemeten CZV mg/ 10 ml	RSD %
0,20	0	0,12	177	0,23	8,0	0,04	94
0,50	0	0,52	1,0	0,55	16	0,33	14
1,00	0	1,05	0,5	0,98	0,7	0,78	9,7
2,00	0	2,01	1,7	1,86	2,5	1,75	5,6
3,00	0					2,65	3,5
4,00	0					1,31	11
0,00	10	0,19	40	0,06	58	0,42	57
0,20	10	0,33	30	0,16	25	0,48	43
0,50	10	0,78	30	0,53	30	0,78	20
1,00	10	1,06	0,7	0,95	2,6	0,95	10
2,00	10	2,03	5,0	1,66	5,5	1,96	4,1
3,00	10					2,86	5,2
4,00	10					3,59	0,3
0,00	20	0,11	37	0,10	5,4	0,30	61
0,20	20	0,22	5,1	0,25	52	0,44	63
0,50	20	0,58	0,9	0,44	4,4	0,57	31
1,00	20	1,11	10	0,90	14	1,08	3,1
2,00	20	1,89	2,8	1,50	3,1	2,03	5,9
3,00	20					3,01	5,1
4,00	20					3,77	0
0,00	40	0,07	115	0,26	9,7	0,39	14
0,20	40	0,45	98	0,44	21	0,66	49
0,50	40	0,60	44	0,44	21	1,26	41
1,00	40	1,17	29	0,90	0,6	1,45	43
2,00	40	2,06	0,1	1,52	7,3	2,21	2,9
3,00	40					3,27	8,2
4,00	40					4,03	4,2
aantal waarnemingen per monster:		2		2		2 tot 4	

Opmerkingen

Bij de monsters met 20 en 40 mg chloride is de 'dubbele' hoeveelheid Ag + Cr[III] toegevoegd.

- A: De toegevoegde hoeveelheid zwavelzuur is met 25% verlaagd; de concentratie bedraagt 43% v/v tegen 48% bij de standaarduitvoering.
- B: De toegevoegde hoeveelheid zwavelzuur is met 50% verlaagd; de concentratie bedraagt 33% v/v tegen 48% bij de standaarduitvoering.
- C: De monsterinzet is 5 ml in plaats van 10 ml en derhalve is de helft van de chemicaliën gebruikt; de titratie is uitgevoerd in sterk verdund milieu.  
N.B. Voor de vergelijkbaarheid is de concentratie per 10 ml opgenomen.

Bijlage 5 (zie 6.1)

Micromethode; blanco-analyse

De monsterinzet was 2,00 ml.

Titer bichromaat: 0,008 mol/l, titer Mohr's zout: 0,05215 mol/l.

Berekend ten opzichte van de theoretische blanco (titratievolume  $V = 0,914$  ml).

10 waarnemingen:

nr	V (ml)	CZV (mg/l)
1	0,853	12,7
2	0,857	11,9
3	0,861	11,1
4	0,865	10,2
5	0,860	11,3
6	0,863	10,6
7	0,859	11,5
8	0,865	10,2
9	0,860	11,3
10	0,856	12,1

Statistische verwerking:

$n = 10$   
 $\bar{x}(\text{gem}) = 11,3 \text{ mg/l}$   
 $s = 0,81$   
 $\text{RSD} = 7,2\%$

Synthetische monsters

theor. CZV mg/monster	chloride 0 mg/monster		chloride 20 mg/monster	
	gemeten CZV mg/ monster	RSD %	gemeten CZV mg/ monster	RSD %
0,020	0,009	3,9	0,022	
0,040	0,044	0	0,036	15
0,100	0,110	5,1	0,100	1,8
0,200	0,206	0,7	0,210	1,7
0,300	0,308	1,6	0,304	0
0,300	0,318	10		
0,400	0,432	0,4		
0,800	0,828	0,2		
1,200	1,192	0,4	1,244	6,9
1,600	1,540	3,6	1,552	3,9
aantal waarnemingen per monster:	2		1 tot 3	

Opmerkingen:

De eerste vijf analysemonsters zijn geoxydeerd met bichromaat 0,008 mol/l en getitreerd met Mohr's zout 0,05 mol/l. De laatste vijf met bichromaat 0,04 mol/l en getitreerd met Mohr's zout 0,1 mol/l.

De chloridehoudende monsters zijn overeenkomstig de in NEN 6633 voorgeschreven procedure geanalyseerd: aan de eerste vijf analysemonsters is 160 mg kwiksulfaat extra toegevoegd en aan de laatste twee 280 mg. De eerste vijf monsters zijn overeenkomstig de in NEN 6633 voorgeschreven wijze gecorrigeerd.

Bijlage 7 (zie 6.4)

Micromethode, praktijkmonsters, vergelijking micro- en macromethode

Het influent is gehomogeniseerd met de ultra-turrax en daarna één op één verdund met demiwater.

Voor de macromethode is 20,0 ml ingezet met een glazen volpipet, voor de micro 2,00 ml met een zuigerpipet voorzien van een standaardpunt.

monster	gemeten CZV in mg/l			
	macro influent	micro influent	macro effluent	micro effluent
1	1020	1066	49	53
2	1056	1017	48	52
3	1007	1030	49	48
4	986	1075	48	53
5	879	1068	48	52
6	925	1038	46	44
7	1006	1065	48	56
8	877	1020	48	52
9	851	1096	49	54
10	844	1039	48	56
concentratie bichromaat:	0,04 mol/l	0,04 mol/l	0,008 mol/l	0,008 mol/l
Statistische verwerking:				
aantal waarnemingen	10	10	10	10
gemiddelde (mg/l)	945	1051	48,2	52,0
standaardafw. (mg/l)	79	26	1,0	3,5
RSD (%)	8,3	2,5	2,0	6,7
Onderling verschil (mg/l)		106		3,8
Onderling verschil (%)		10,6		7,6



Bijlage 8 (zie 7.1)

Overzicht van de uitkomsten van CZV-bepalingen uit ringonderzoeken  
De gebruikte gegevens zijn ontleend aan (openbare) verslagen van de  
vergelijkende onderzoeken van het RIZA en aan de (alleen voor de leden  
toegankelijke) verslagen van de vergelijkende onderzoeken van Kring Oost.

1		praktijkmonsters			CZV	Cl <sup>-</sup>		RSD	RSD
					mg/l	mg/l	N	binnenlab	tussenlab
								%	%
mei '90	K	effluent			40	139	9		6,8
1988	R	effl. raffinaderij			40	120	24	5,0	8,5
1988	R	afvalwater org.chem.industrie			42	346	25		12
1982	R	kunstmestindustrie			47	374	28	4,1	9,6
sept '89	K	effluent			60	650	8		6,4
1983	R	toevoer zoetwaterfabriek			60	12000	27	4,3	46
febr '93	K	effluent			98	299	11	1,9	5,8
1983	R	na zuivering petr.chem.ind.			99	233	26	1,4	6,3
jan '90	K	effluent			115	134	9		6,8
sept '88	K	pigmentverwerkende industrie			134	30	9		1,4
nov '90	K	bezonken influent			154	230	10		11
mei '92	K	influent			208	46	10	3,3	12
1982	R	effluent mech. RWZI			369	553	25	1,0	2,9
1988	R	afvalwater chem. industrie			376	150	24		4,1
1982	R	papierindustrie			434	37	27	2,8	3,8
1983	R	afvalwater levensmid. ind.			560	599	27	1,2	3,1
1988	R	afvalwater voedingsm. industrie			1208	863	25		3,5
sept '92	K	slachterij afvalwater			1358	311	11	2,0	4,4
1983	R	afvalwater bierbrouwerij			2249	160	28	1,0	1,8
1982	R	afvalwatermargarine industrie			2458	116	27	1,5	3,8
jan '88	K	afvalwater zuivelindustrie			2703	68	9		2,1
jan '89	K	afvalwater recyclingbedrijf			2882	525	9		8,8
sept '87	K	afvalwater slachthuis			3336	132	9		5,7
febr '92	K	??			5282	907	10	1,0	1,5
Statistische verwerking:									
		aantal						13	24
		range						1,0 - 5,0	1,4 - 46
		mediaan						1,9	5,8

2		synthetische monsters			CZV	Cl <sup>-</sup>		RSD	RSD
					mg/l	mg/l	N	binnenlab	tussenlab
								%	%
1983	R	ftalaatstandaard 430 mg/l			428	1993	27		1,6
1988	R	ftalaatstandaard 500 mg/l			496	1007	23		1,5
1982	R	ftalaatstandaard 1060 mg/l			1049	265	27		1,1

Voor de synthetische monsters bedroeg de gemiddelde opbrengst 99,3%.

Legenda:

- K: ringonderzoek, georganiseerd door Kring Oost
- R: ringonderzoek, georganiseerd door het RIZA
- N: aantal deelnemers aan het ringonderzoek

(hoofdstukken 3 en 4)

	ISO 6060	DIN 38409 deel 41	kwikvrije methode
6	0,3 tot 7	0,3 tot 6	0,05 tot 4 (1)
	10	20	10
	96 mg/l CZV	48 mg/l CZV	20 mg/l CZV
id	kwik, vaste hoeveel- heid	kwik, vaste hoeveel- heid	zilver + chrom[III], variabele hoeveelheid
	21	21	21 tot 31
4)	270	530	0
	100	200	480 tot 860
	28000	56000	28000
mol/l bij de start van de analyse			
			8700
3)			3,5
			6,5
			9,1
kg			0 mg/kg ds
kg			tot 16000 mg/kg ds
			tot 95 gew.% van de droge stof
			50

derzoek.

in het CZV en de hoogte van het gemeten signaal. Hoe lager de  
hoogte is. Bij gebruik van passende zuigerbureten kan voor ieder  
toestand worden bereikt.

1. Bij de kwikvrije methode is een gedeelte van het chloride  
gebonden in een complex met kwik[II]-ionen. Hiermee is geen

