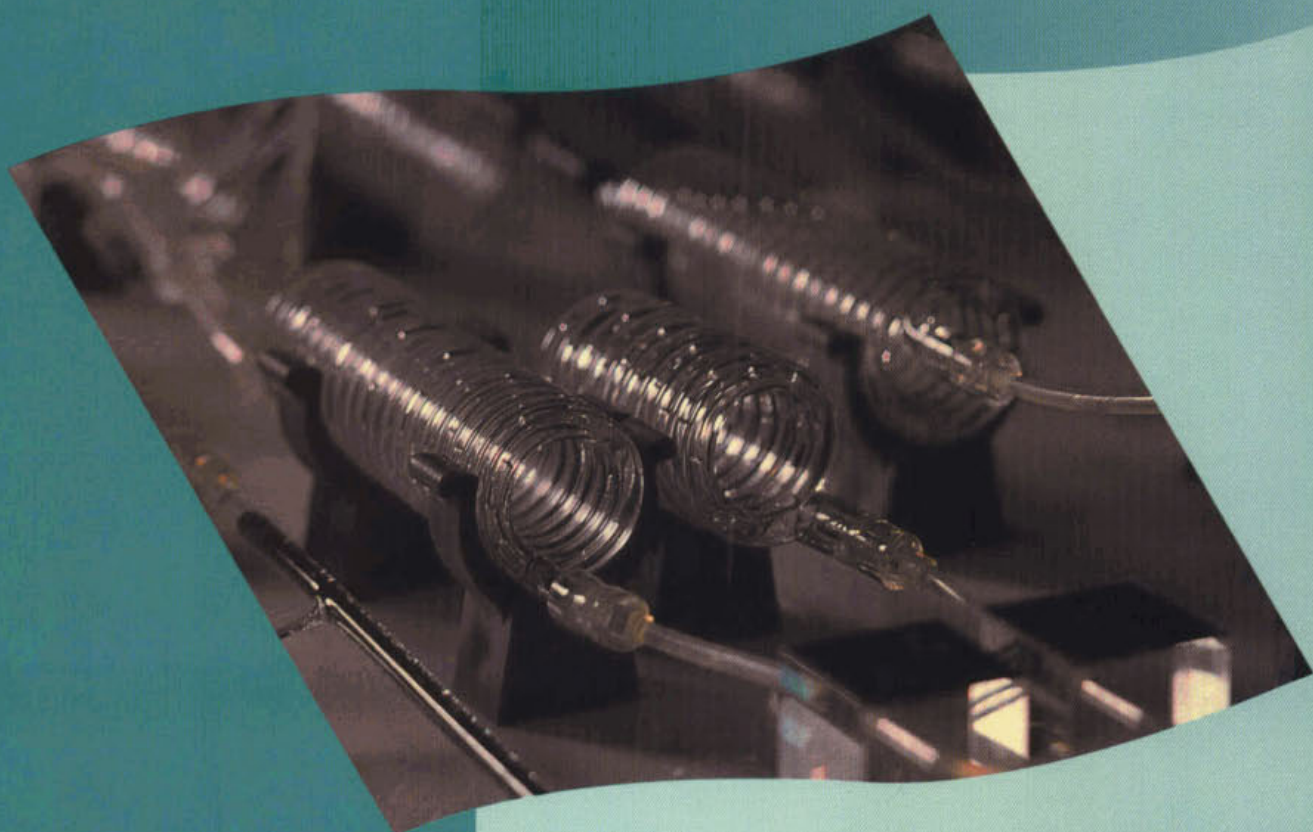


On-line bepaling voor het totaal-stikstofgehalte



98 03

On-line bepaling voor het totaal-stikstofgehalte

Arthur van Schendelstraat 816
Postbus 8090, 3503 RB Utrecht
Telefoon 030 232 11 99
Fax 030 232 17 66

Publicaties en het publicatie-
overzicht van de STOWA kunt u
uitsluitend bestellen bij:

Hageman Verpakkers BV

Postbus 281

2700 AC Zoetermeer

tel. 079 - 361 11 88

fax 079 - 361 39 27

o.v.v. ISBN- of bestelnummer en
een duidelijk afleveradres.

ISBN 90.5773.015.4

98

03

TEN GELEIDE	3
1 SAMENVATTING	5
2 INLEIDING	6
3 OVERZICHT VAN DE METHODEN	7
3.1 Berekening van het totale gehalte aan stikstof volgens NEN 6642	7
3.2 Bepaling van stikstof volgens Kjeldahl volgens NEN 6646/NEN-ISO 5663	7
3.3 Bepaling van nitraat- en nitrietstikstof volgens NEN 6652/NEN-ISO 13395	8
3.4 Bepaling van totaal stikstof volgens ISO/DIS 11905-1	8
3.5 Bepaling van totaal stikstof volgens NVN-ENV 12260	9
4 LITERATUURONDERZOEK	10
4.1 Analysemethoden voor de bepaling van het totaal stikstofgehalte	10
4.2 Prestatiekenmerken van de methoden	10
4.2.1 Bepalingsgrenzen	10
4.2.2 Standaarddeviatie	11
4.2.3 Recoveries	12
4.3 Evaluatie van de literatuur	12
5 OPTIMALISATIE EN VALIDATIE VAN DE BEPALING VAN TOTAAL STIKSTOF MET OXYDATIE DOOR TEMPERATUURVERHOOGING	14
5.1 Optimalisatie van de methode	14
5.1.1 Opzet van het onderzoek	14
5.1.2 Evaluatie van de resultaten	14
5.2 Validatie van de methode	14
5.2.1 Lineariteit	14
5.2.2 Aantoonbaarheidsgrens en bepalingsgrens	15
5.2.3 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid	15
5.3 Vergelijking van de methoden voor de bepaling van totaal stikstof	16
5.4 Evaluatie van het onderzoek	17
6 VERGELIJKEND ONDERZOEK TUSSEN DE BEPALING VAN TOTAAL STIKSTOF MET UV-OXYDATIE EN DE SOM VAN STIKSTOF VOLGENS KJELDAHL, NITRAAT- EN NITRIETSTIKSTOF	19
6.1 Opzet van het onderzoek	19
6.2 Resultaten	19
6.3 Evaluatie van het vergelijkingsonderzoek	20
7 DISCUSSIE EN CONCLUSIE	23
8 LITERATUUR	24
9 LIJST MET AFKORTINGEN	25
BIJLAGEN	28

BIJLAGEN

Bijlage 1:	Recoveries van enkele stikstofverbindingen vermeld in ISO/DIS 11905-1	29
Bijlage 2:	Stroomschema voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van verhoogde temperatuur	30
Bijlage 3:	Kalibratiereeksen voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van verhoogde temperatuur	31
Bijlage 4:	Vergelijking tussen de on-line methoden voor de bepaling van totaal stikstof	34
Bijlage 5:	Stroomchema voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van UV	36
Bijlage 6:	Gegevens van de onderzochte oppervlaktewater-, influent- en effluentmonsters	37
Bijlage 7:	Meetgegevens van het vergelijkingsonderzoek tussen de methoden voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van UV en sommatie van de gehalten aan stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof	38
Bijlage 8:	Recoveries van de addities van glycine en glycine gecombineerd met kaliumnitraat aan oppervlaktewater-, effluent- en influentmonsters voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van UV, stikstof volgens Kjeldahl, ntraat- en nitrietstikstof	39
Bijlage 9:	Resultaten van het ILOW-onderzoek naar de invloed van additie van glycine en kaliumnitraat in influent- en effluentmonsters	40
Bijlage 10:	Onderzoeksgegevens van ZHEW en ZL naar de vergelijkbaarheid tussen de UV-methode en de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof	4 2 51
Bijlage 11:	Statistische evaluatie onderzoeksgegevens van ZHEW en ZL naar de vergelijkbaarheid tussen de UV-methode en de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof	51

TEN GELEIDE

Voor de bepaling van het totale gehalte aan stikstof via één methode is in Nederland geen norm beschikbaar. Wel is een norm aanwezig die aangeeft hoe het totaalgehalte kan worden verkregen als een som van de gehalten aan organisch gebonden stikstof inclusief ammonium, nitraatstikstof en nitrietstikstof.

Het gebruik van één methode voor de bepaling van het totaal-stikstofgehalte ligt meer voor de hand dan de inzet van een omslachtige methode, die gebaseerd is op drie deelbepalingen. In lijn met Europese ontwikkelingen op dit gebied is gezocht naar een methode met on-line ontsluiting én instrumentele analyse voor de bepaling van het totaal-stikstofgehalte in water.

Uit het onderzoek blijkt dat de on-line bepaling van het totaal-stikstofgehalte met behulp van een UV-oxydatie als ontsluitingsmethode toepasbaar is voor de matrices oppervlaktewater, effluenten en influent. Het daarbij ontstane nitraat wordt tot nitriet gereduceerd en fotometrisch bepaald.

Het onderzoek werd door het bestuur van de STOWA opgedragen aan het bureau TAUW Milieu b.v. (projectteam bestaande uit mw.drs. E. van Bakergem en mw.dr. C.P. Groen). Het project werd namens de STOWA begeleid door een commissie bestaande uit drs. G. IJff, J. Cornelissen, mw.drs.ir. I.F. Kramps-Luitwieler, H. Kroon, drs. R. Masee, ir. P.C. Stamperius en mw. G. Tielens-Wester.

Utrecht, februari 1998

De directeur van de STOWA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

1 SAMENVATTING

In Nederland bestaat voor het bepalen van het totale gehalte aan stikstof de NEN-norm 6642. Deze norm beschrijft hoe uit de gehalten aan stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof, het totale gehalte aan stikstof berekend kan worden. Omdat deze methode enigszins omslachtig is en het wenselijk zou zijn om één bepaling te gebruiken in plaats van drie, wordt in Europees verband hier onderzoek naar verricht. In lijn daarmee is een on-line analysemethode voor de bepaling van het totale gehalte aan stikstof in water ontwikkeld.

In de literatuur zijn vier methoden gevonden voor de bepaling van totaal stikstof. Twee methoden maken gebruik van een oxydatie met kaliumperoxodisulfaat. Voor de energietoevoer gebruikt de één de temperatuur (120 °C) en de andere UV-straling. Het ontstane nitraat wordt on-line bepaald door reductie tot nitriet en een fotometrische reactie.

De derde methode pyrolyseert het watermonster bij 800 °C in een van water verzadigde gasstroom van waterstof onder invloed van een nikkelkatalysator. Het ontstane ammoniak wordt elektrochemisch bepaald. De vierde methode is een Nederlandse en Europese voornorm (NVN-ENV 12260); overigens gaat het daarbij om een verbrandingsmethode. Het monster wordt geoxydeerd in een zuurstofrijke omgeving bij 1000 °C en het ontstane stikstofmonoxyde wordt door middel van chemiluminiscentie bepaald.

Wanneer de prestatiekenmerken, arbeidsomstandigheden/veiligheid, toepasbaarheid en het milieuapect worden vergeleken van de methoden, verdienen de methoden met kaliumperoxodisulfaat de voorkeur. Daar de methode met UV-oxydatie al uitgebreid was onderzocht door Zuiveringschap Hollandse Eilanden en Waarden, Zuiveringschap Limburg en Skalar is de methode met verhoogde temperatuur nader onderzocht.

De optimale condities van de methode met oxydatie door verhoogde temperatuur zijn door onderzoek vastgesteld. Uitgaande van deze condities zijn de volgende prestatiekenmerken vastgesteld: lineariteit, detectie- en bepalingsgrens, herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en recovery. Tevens is een aantal monsters geanalyseerd met de UV-methode en de temperatuurmethode. Wanneer de prestatiekenmerken (zie tabel 1) en de resultaten van de monsters worden vergeleken heeft de UV-methode de voorkeur. De herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid zijn beter en het lineaire bereik is groter.

Tabel 1: Prestatiekenmerken van de onderzochte on-line methoden

	N-UV	N-temp
meetgebied	1-40 mg N/l	1-20 mg N/l
lineariteit	>0,999	>0,999
recovery ureum	95-100	95-112
herhaalbaarheid	3%	7%
reproduceerbaarheid	6%	13%

Om na te gaan of de UV-methode vergelijkbaar is met de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof zijn drie oppervlaktewater-, drie effluent-, drie influentmonsters en één standaardoplossing onderzocht. Van de monsters zijn ook addities van glycine en glycine samen met kaliumnitraat geanalyseerd. Uit de resultaten blijkt dat de methoden vergelijkbaar zijn.

Uit het onderzoek is naar voren gekomen dat de on-line bepaling van het totaal gehalte aan stikstof met behulp van een UV-oxydatie toepasbaar is voor de matrices oppervlaktewater, effluënten en influënten. De bepalingsgrens van de methode is 1 mg N/l, de herhaalbaarheid 3% en de reproduceerbaarheid 6%.

2 INLEIDING

Voor de bepaling van het totaal gehalte aan stikstof via één methode is in Nederland geen norm beschikbaar. Wel is een norm beschikbaar (NEN 6642) die beschrijft hoe het gehalte berekend kan worden uit de som van de gehalten aan organisch gebonden stikstof inclusief ammonium (stikstof volgens Kjeldahl), nitraat- en nitrietstikstof.

Het gebruik van één methode voor de bepaling van het totaal stikstofgehalte ligt meer voor de hand dan drie verschillende. In Europees verband wordt gewerkt aan twee methoden voor de bepaling van totaal stikstof in water (ISO/DIS 11905-1 en NVN-ENV 12260). In het kader daarvan is in dit onderzoek een on-line methode ontwikkeld voor de bepaling van het totaal gehalte aan stikstof in water. Dit wil zeggen een on-line ontsluiting én instrumentele analyse. Deze methode wordt vergeleken met de bepaling van totaal stikstof uit de som van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof.

In hoofdstuk 3 van dit rapport worden de bestaande Nederlandse en Europese normen beschreven voor de bepaling van totaal stikstof in water.

Het literatuuronderzoek naar al ontwikkelde methoden voor de on-line bepaling van totaal stikstof wordt in hoofdstuk 4 weergegeven. De gevonden methoden worden vergeleken op basis van de vermelde prestatiekenmerken, mogelijke milieuaspecten, arbeidsomstandigheden en veiligheid bij het uitvoeren van de methode en de toepasbaarheid in de laboratoria. Op basis hiervan wordt één methode nader onderzocht.

In hoofdstuk 5 wordt de Optimalisatie en validatie van de gekozen methode beschreven. Bij de Optimalisatie wordt de invloed van verschillende parameters op de recovery van een aantal stoffen bekeken. Hieruit komt een optimale instelling naar voren. De validatie van de methode betreft het bepalen van een aantal prestatiekenmerken, zoals de lineariteit, aantoonbaarheids- en bepalingsgrens, herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid.

Tot slot wordt in hoofdstuk 5 een kort vergelijkingsonderzoek beschreven tussen de gekozen methode en een bestaande methode om te bepalen welke de voorkeur heeft.

Het vergelijkingsonderzoek tussen de on-line methode voor de bepaling van totaal stikstof en de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat en nitriet wordt beschreven in hoofdstuk 6.

In hoofdstuk 7 worden de resultaten van het onderzoek samengevat en zijn de conclusies over de analytische toepasbaarheid opgenomen.

Het rapport wordt afgesloten met een overzicht van de geraadpleegde literatuur, een lijst met afkortingen en tien bijlagen met grafieken en ruwe meetgegevens.

3 OVERZICHT VAN DE METHODEN

Voor de bepaling van totaal stikstof in water bestaat heden ten dage geen NEN-norm. Momenteel wordt het gehalte berekend uit de som van de gehalten aan stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof volgens NEN 6642. Voor de afzonderlijke bepalingen zijn wel NEN- en ISO-normen beschikbaar. In Europees verband zijn voor de bepaling van totaal stikstof momenteel twee CEN-normen in ontwikkeling. Hieronder volgt een korte bespreking van de verschillende normmethoden.

3.1 Berekening van het totale gehalte aan stikstof volgens NEN 6642

Deze norm beschrijft de berekening van het totale gehalte aan stikstof uit de som van het gehalte aan ammonium-, nitriet- en nitraatstikstof en organisch gebonden stikstof.

De sommatie vindt plaats volgens de volgende formule:

$$C_N = a + b + c + d$$

C_N is het totale gehalte aan stikstof in mg N/l

a is het gehalte aan ammoniumstikstof, in mg N/l, bepaald volgens NEN 6472 of NEN 6640 of NEN 6646;

b is het gehalte aan nitrietstikstof, in mg N/l, bepaald volgens NEN 3235 6.3;

c is het gehalte aan nitraatstikstof, in mg/l, bepaald volgens NEN 6440;

d is het gehalte aan organisch gebonden stikstof, in mg N/l, bepaald volgens NEN 6481 of NEN 6646.

Het gehalte aan ammonium- en organisch gebonden stikstof kan met één methode worden bepaald, namelijk NEN 6646. De gehalten aan nitriet- en nitraatstikstof kunnen tevens worden bepaald volgens NEN 6652. Deze NEN was ten tijde van het uitbrengen van NEN 6642 nog niet actueel.

3.2 Bepaling van stikstof volgens Kjeldahl volgens NEN 6646/NEN-ISO 5663

De bepaling van het gehalte aan ammoniumstikstof en organisch gebonden stikstof volgens Kjeldahl in water wordt beschreven in NEN 6646 en NEN-ISO 5663. De methode in NEN 6646 is toepasbaar voor alle soorten water; NEN-ISO 5663 is toepasbaar voor ruw water, drink- en afvalwater.

Bepalingsmethode

Organische stof wordt ontsloten in een destructieblok met zwavelzuur en kaliumsulfaat met seleen als katalysator. Tijdens de ontsluiting wordt de in organische stof aanwezige stikstof omgezet in ammonium. De hoeveelheid gevormde ammoniumionen wordt bepaald door deze te laten reageren met hypochlorietionen en salicylaat bij een pH van 12,6 in aanwezigheid van dinatriumpentacyanonitrosylferraat(III) als katalysator. Hierbij ontstaat een blauwgekleurd complex. De hoeveelheid gevormd complex wordt gemeten met een spectrofotometer bij 655 nm. De bepaling van de hoeveelheid gevormde ammoniumionen geschiedt met behulp van een doorstroomanalysestelsel (NEN) of met handmatige titratie (ISO).

Prestatiekenmerken

	eenheid	NEN	ISO
Bepalingsgrens	mg N/l	0,05	1 (aantoonbaarheidsgrens)
Reproduceerbaarheid	%	0,8-38	0,03-2,7

Storingen/beperkingen

- stikstof aanwezig in aromatische koolwaterstoffen en heterocyclische stikstofverbindingen wordt niet volledig meebepaald;
- organisch stikstof in de vorm van azide, azine, azo, hydrazone, nitro, oxime of semicarbazon wordt niet kwantitatief bepaald;
- nitriet en nitraat en sommige metalen kunnen de meting storen.

3.3 Bepaling van nitraat- en nitrietstikstof volgens NEN 6652/NEN-ISO 13395

De bepaling van nitraat- en nitrietstikstof in water wordt beschreven in NEN 6652 en ontwerp NEN-ISO 13395. De methode beschreven in NEN 6652 is toepasbaar voor watermonsters; ontwerp NEN-ISO 13395 voor verschillende typen water, zoals grond-, drink-, oppervlakte- en afvalwater.

Bepalingsmethode

Bij de bepaling van nitraat- en nitrietstikstof wordt gebruik gemaakt van een doorstroomanalysestelsel. Nitriet reageert in zuur milieu met sulfanilamide en α -naftylethyleendiaminedihydrochloride tot een rood gekleurde verbinding. De hoeveelheid gevormde verbinding wordt gemeten met een spectrofotometer bij 540 nm. Nitraat wordt met behulp van een cadmiumreductor gereduceerd tot nitriet. Het gehalte nitraat in het monster wordt berekend uit het gehalte nitriet en de som van nitraat en nitriet.

Prestatiekenmerken

	eenheid	NEN	ISO
Bepalingsgrens	mg N/l	0,05	0,2
Reproduceerbaarheid	%	0,2-1,0	1,6-20

Storingen/beperkingen

- nitriet kan niet gestabiliseerd worden en moet direct worden geanalyseerd;
- om verstopping van het doorstroomstelsel te voorkomen, moeten monsters die deeltjes bevatten, gefiltreerd of gedialyseerd worden;
- een storende organische matrix kan verholpen worden door on-line dialyse of filtreren van het monster over geactiveerd koolstof;
- de eigen absorptie van een monster kan gecompenseerd worden door het monster zonder toevoeging van reagentia te meten;
- monsters met een zoutconcentratie > 30 g/l moeten vooraf worden verdund.

3.4 Bepaling van totaal stikstof volgens ISO/DIS 11905-1

De bepaling van het totaal gehalte aan stikstof door een oxydatieve ontsluiting met peroxodisulfaat wordt beschreven in ISO/DIS 11905-1 (1995). Deze methode is toepasbaar voor effluenten, zoet-, zee-, drink-, en oppervlaktewater. De methode is ook geschikt voor rioolwater en industrieel afvalwater met een gehalte aan totaal organisch koolstof kleiner dan 40 mg C/l of een chemisch zuurstofverbruik kleiner dan 120 mg O₂/l.

Bepalingsmethode

Organische stof wordt ontsloten in een autoclaaf (of microgolfoven) met kaliumperoxodisulfaat, boorzuur en natriumhydroxyde. Hierbij wordt alle stikstof omgezet in nitraat. Voor de bepaling van het gehalte aan gevormde nitraationen worden verschillende methoden genoemd:

- reductie van nitraat tot nitriet met een koper/cadmium-kolom, gevolgd door een fotometrische bepaling met behulp van een doorstroomanalysestelsel;
- reductie van nitraat tot nitriet met een koper/cadmium-kolom, gevolgd door een fotometrische bepaling (handmethode);
- reductie van nitraat tot nitriet met hydrazine, gevolgd door een fotometrische bepaling met behulp van een doorstroomanalysestelsel;
- directe fotometrische bepaling: meting UV-absorptie;
- ion-chromatografische bepaling.

In de ontwerpnorm wordt de eerstgenoemde methode als referentiemethode uitgebreid beschreven. Vermeld wordt dat wanneer een andere methode wordt toegepast, aan-ge-toond moet worden dat de prestatiekenmerken gelijk of beter zijn dan deze referentiemethode.

Prestatiekenmerken

Aantoonbaarheidsgrens : 0,02 mg N/l
Reproduceerbaarheid : 3,5-7,5%

Storingen/beperkingen

- opgelost of gesuspendeerd organisch materiaal beïnvloedt de capaciteit van het kaliumperoxydisulfaatreagens, waardoor ontsluiting niet volledig kan zijn. Bij een chemisch zuurstofverbruik groter dan 120 mg O₂/l of een gehalte aan totaal organisch koolstof groter dan 40 mg C/l moet het monster voor analyse worden verdund;
- slechte recoveries kunnen voorkomen voor dubbel en drievoudig gebonden stikstofatomen en C = NH-groepen;
- vrije amino-groepen geven een verminderde recovery, maar wel groter dan 87%.

3.5 Bepaling van totaal stikstof volgens NVN-ENV 12260

De bepaling van het totaal gehalte aan stikstof door een oxydatieve verbranding wordt beschreven in NVN-ENV 12260 (1996). Deze methode is toepasbaar voor effluenten, afval-, drink-, oppervlakte-, zee- en zoetwater.

Bepalingsmethode

Organische stof wordt geoxydeerd door in een zuurstofrijke omgeving het analysemonster bij 1000 °C te verbranden. Hierbij wordt alle stikstof omgezet in stikstofmonoxide. Vervolgens reageert het stikstofmonoxide met ozon tot aangeslagen stikstofdioxide (NO₂), dat met een chemiluminiscentie-detector wordt gemeten.

Prestatiekenmerken

Aantoonbaarheidsgrens : 0,5 mg N/l
Reproduceerbaarheid : 4,0-9,1 %

Storingen/beperkingen

- memory-effecten kunnen, afhankelijk van het gebruikte apparaat, optreden;
- een hoge concentratie aan totaal organisch koolstof zal leiden tot een lagere concentratie voor stikstof;
- slechte recoveries voor dubbel en drievoudig gebonden stikstofatomen.

4 LITERATUURONDERZOEK

Om na te gaan welke methoden al ontwikkeld zijn voor de bepaling van het totaal stikstofgehalte in water door middel van een on-line ontsluiting en meting is een literatuuronderzoek uitgevoerd. Een overzicht van de gevonden artikelen staat weergegeven in hoofdstuk 8.

4.1 Analysemethoden voor de bepaling van het totaal stikstofgehalte

Vier analysemethoden voor de bepaling van het totaal stikstofgehalte, waarbij ontsluiting en meting on-line plaatsvinden, zijn in de literatuur gevonden.

Twee methoden zijn gebaseerd op de ontsluiting met kaliumperoxodisulfaat in basisch milieu. De aanwezige stikstofverbindingen worden hierbij omgezet in nitraat.

1. Korenaga e.a. [1] beschrijven een methode waarbij met kaliumperoxodisulfaat en natriumhydroxyde bij 120 °C alle aanwezige stikstofverbindingen worden omgezet. Het nitraatgehalte wordt on-line bepaald door het te reduceren tot nitriet met hydrazine, gevolgd door een fotometrische bepaling van het nitriet.
2. Kroon [2] beschrijft een methode waarbij met kaliumperoxodisulfaat, natriumhydroxyde en natriumtetraboraat onder invloed van UV-straling alle aanwezige stikstofverbindingen worden omgezet in nitraat. Het nitraatgehalte wordt on-line bepaald door het te reduceren met een cadmiumreductor, gevolgd door een fotometrische bepaling. De methode van Kroon is ook gepubliceerd door Skalar Analytical B.V. [3]. Tevens is deze methode aanvullend onderzocht door het Zuiveringschap Limburg [4], waarvan de onderzoeksrapporten zijn meegenomen in het literatuuronderzoek.

Een andere on-line ontsluitingsmethode wordt beschreven door Moore en McNulty [5]. Dit is een ontsluiting door middel van een pyrolyse. Organische stof wordt bij 800 °C in een gasstroom van water met verzadigde waterstof onder invloed van een nikkelkatalysator gepyrolyseerd. De aanwezige stikstofverbindingen worden omgezet in ammoniak. Het aanwezige koolstofdioxide en andere zure gasen (bijvoorbeeld zwavelwaterstof) worden verwijderd door het gas door een calciumoxide-scrubber te leiden. De hoeveelheid ontstane ammoniakgas wordt electrochemisch bepaald.

De vierde methode wordt beschreven in NVN-ENV 12260. Voor de beschrijving zie pagina 9.

4.2 Prestatiekenmerken van de methoden

De prestatiekenmerken die vermeld worden in de artikelen staan hieronder weergegeven.

4.2.1 Bepalingsgrenzen

In de betreffende artikelen staat de bepalingsgrens of de aantoonbaarheidsgrens vermeld van de onderzochte methode. Wanneer de aantoonbaarheidsgrens is vermeld, dan is deze om te komen tot een goede vergelijking van de methoden omgerekend naar de bepalingsgrens.

De volgende bepalingsgrenzen worden opgegeven in de artikelen:

ISO/DIS 11905-1	0,04 mg N/l
Korenaga e.a.	0,02 mg N/l
Kroon	0,1 mg N/l
Moore en McNulty	0,2 mg N/l
NEN-ENV 12260	1,0 mg N/l

4.2.2 Standaarddeviatie

De referenties vermelden van de methoden de spreidingen gevonden voor synthetische oplossingen en praktijkmonsters. In tabel 2 staan de gegevens opgegeven in de artikelen voor synthetische oplossingen en in tabel 3 staan de gegevens voor praktijkmonsters.

Bij de interpretatie van deze gegevens dient rekening gehouden te worden met het principe van de meting. Bijvoorbeeld bij de on-line oxydatie met kaliumperoxodisulfaat worden alle stikstofverbindingen omgezet in nitraat. Met nitraat gebeurt tijdens de oxydatie niets. Metingen aan een nitraatoplossing zeggen dus niets over de oxydatie van de (organische) verbindingen, maar alleen iets over de meting van het ontstane nitraat.

Tabel 2: Synthetische standaarden

methode	concentratie (mg N/l)	standaarddeviatie (%)	aantal metingen	verbinding
ISO/DIS 11905-1	2	3,6	30	glycine
	100	5,7	32	glycine
Korenaga e.a.	1	1,2	12	kaliumnitraat
Kroon	0,5	2,0	10	natriumnitraat
	15,0	1,1	10	natriumnitraat
Moore en McNulty	11	2,4	20	nitraatoplossingen
	1-140	1,4	35	organische N-verbindingen
NVN-ENV 12260	125	5,6	10	mix standaard*

- oplossing van ammonium:nitraat:pyridine:nicotinezuur (1:1:1:1)

Tabel 3: Praktijkmonsters

methode	concentratie (mg N/l)	standaarddeviatie (%)	aantal metingen	soort monster
ISO/DIS 11905-1	7,4	7,2	34	afvalwater
	7,2	6,4	34	effluent
	7,2	4,0	30	oppervlaktewater
Kroon	32,0	1,1	9	influent
	10,6	5,4	9	effluent
	2,6	8,2	11	oppervlaktewater
NVN-ENV 12260	10,3	7,9	34	oppervlaktewater
	23,7	9,1	38	effluent
	213	5,0	34	effluent
	64,2	6,2	37	afvalwater

4.2.3 Recoveries

Voor een aantal verbindingen staan in de artikelen de recoveries weergegeven. In tabel 4 zijn voor de gevonden on-line methoden deze recoveries naast elkaar gezet. In bijlage 1, pagina 29, staan de recoveries voor verschillende verbindingen van ISO/DIS 11905-1 weergegeven.

Tabel 4: Recoveries van de methoden voor verschillende soorten stoffen

Verbinding	Korenaga e.a.	Kroon	Moore en McNulty	NVN-ENV 12260
Ammoniumsulfaat	-	-	-	97
Calciumnitraat	-	-	100	100
Kaliumnitraat	100	-	98	101
Natriumazide	-	-	-	54
Methyloranje	21	-	-	-
Hydrazinesulfaat	3,7	-	-	-
4-Nitrofenol	97	-	-	100
4-Nitraniline	-	-	-	96
Nicotinezuur	-	100	-	100
Ureum	103	93	-	96
L-Glutaminezuur	90	100	-	97
Glycine	103	-	-	97
Sulfanilamide	91	-	-	-
Sulfanilzuur	95	-	-	-
Ethyleendiamine	-	-	102	-
Diethanolamine	-	-	97	-
HMTA	-	90	-	-
Caffeïne	-	-	-	98
Thiocyanaat	-	-	-	98
Aceetanilide	-	-	-	99
1,6-Hexaandiamine	-	-	-	99
Arginine	-	-	-	100
Benzonitril	-	-	-	98
Kaliumhexacyanoferraat III	-	-	-	99
Kaliumhexacyanoferraat II	-	-	-	94
Purine	-	-	-	98

In de artikelen betreffende de ontsluiting met kaliumperoxodisulfaat wordt vermeld dat stabiele stikstofverbindingen (natriumazide: N₃-verbinding), dubbel en drievoudig gebonden stikstofatomen niet of slecht ontsloten worden.

4.3 Evaluatie van de literatuur

Voor de on-line ontsluiting en meting van totaal stikstof is een aantal methoden gevonden. Om een keuze te maken voor een methode voor verder onderzoek is in tabel 5 een overzicht gemaakt van de kenmerken van de methoden. Voor de vergelijking zijn ook de kenmerken van de bepaling van totaal stikstof door de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof in de tabel opgenomen.

Tabel 5: Overzicht van de kenmerken van de methoden voor de bepaling van totaal stikstof

	Korenaga e.a.	Kroon	Moore en McNulty	NVN-ENV 12260	Nkj + NO2 + NO3
On-line	+	+	+	+	-
Meerdere analysegangen	-	-	-	-	+
Recoveries (%)	+	+	+	+	+
Reproduceerbaarheid (%)	1,2	1,1-8,2	2,4	4,0-9,1	1-40
Bepalingsgrens (mg N/l)	0,02	0,1	0,2	1,0	ca. 0,1
Storingen	?*	?*	?	OS	-
Milieuaspect	+/-	+/	+	+	-
Arbo/veiligheid	+	+	+/-	+/-	-
Toepasbaarheid	+	+	-	+/-	+

+ = voldoet

+/- = matig

- = voldoet niet

OS = organisch koolstof

? = geen gegevens

* Deze methoden zijn afgeleid van de norm ISO/DIS 11905-1. In deze norm wordt een maximum gesteld aan de hoeveelheid organische stof aanwezig in een monster in verband met de maximale oxydatiecapaciteit van het oxydatiereagens. Daar de aangegeven methoden gebruik maken van hetzelfde oxydatiereagens, mag verwacht worden dat de hoeveelheid organische stof ook bij deze methoden van invloed is.

De methoden verschillen niet veel van elkaar. Voor de NVN-ENV 12260 methode is de bepalinggrens hoger en reproduceerbaarheid minder dan voor de andere methoden. De toepasbaarheid van de methoden van Korenaga e.a. en Kroon zijn beter; omdat doorstroomanalysesystemen commercieel verkrijgbaar zijn en tevens vaak in de laboratoria aanwezig.

De methode van Kroon is uitvoerig onderzocht door Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden, Zuiveringschap Limburg en Skalar Analytical B.V., waardoor van deze methode al veel gegevens bekend zijn. Van deze gegevens wordt tijdens dit onderzoek gebruik gemaakt. Van de methode beschreven door Korenaga e.a. zijn geen aanvullende gegevens bekend, daarom wordt in het onderhavige vervolgonderzoek deze methode nader bekeken.

5 OPTIMALISATIE EN VALIDATIE VAN DE BEPALING VAN TOTAAL STIKSTOF MET OXYDATIE DOOR TEMPERATUURVERHOOGING

5.1 Optimalisatie van de methode

5.1.1 Opzet van het onderzoek

Het doorstroomanalysestelsel voor de bepaling van totaal stikstof is opgebouwd op basis van het artikel van Korenaga [1]. De bepaling van het ontstane nitraat na de oxydatie is veranderd. In plaats van een reductie met hydrazine wordt een reductie met cadmium toegepast. Het stroomschema staat weergegeven in bijlage 2, pagina 30.

Voor de optimalisatie is een aantal parameters gevarieerd en het effect hiervan is geregistreerd aan de hand van de recovery van een aantal standaardoplossingen.

De onderzochte parameters zijn:

- hoeveelheid kaliumperoxodisulfaat in het oxydatiereagens (20-40 mg/l);
- natronloogconcentratie in het oxydatiereagens (0,5-4,0 mol/l);
- snelheid van toevoegen van het oxydatiereagens (0,60-1,40 ml/min);
- snelheid van toevoegen van het monster (0,60-1,40 ml/min);
- temperatuur waarbij de oxydatie plaatsvindt (90-140 °C);
- tijdsduur van de oxydatie (2,2-6,6 min);
- snelheid van herinnamen van het monster na oxydatie (0,32-0,80 ml/min);
- invloed van het toevoegen van natriumtetraboraat aan het oxydatiereagens.

De standaardoplossingen die voor dit onderzoek gebruikt zijn:

- kalibratiereeks kaliumnitraat: 1 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10 mg N/l;
- ammoniumchloridestandaarden: 2 mg N/l en 8 mg N/l;
- glycinestandaarden: 2 mg N/l en 8 mg N/l;
- methyloranjestandaarden: 4 mg N/l en 10 mg N/l;
- ureumstandaarden: 5 mg N/l en 10 mg N/l.

5.1.2 Evaluatie van de resultaten

De invloed van de gevarieerde parameters op de recovery is niet groot. Uit de resultaten kan de volgende set van voorwaarden opgesteld worden:

- de temperatuur moet boven 100 °C liggen;
- de toevoegingssnelheden van monster en oxydatiereagens moeten lager dan 1,40 ml/min zijn, ofwel de tijdsduur van de oxydatie moet groter zijn dan 2,5 minuten;
- de toevoersnelheid van het monster (hoeveelheid monster) moet kleiner zijn dan 1,20 ml/min.

Toevoegen van natriumtetraboraat aan het oxydatiereagens geeft slechtere resultaten. Natriumtetraboraat wordt daarom hieraan niet toegevoegd. Wel helpt de toevoeging van 3,5 g natriumtetraboraat per liter aan ammoniumchloridebuffer B1 tegen het ontstaan van een witte aanslag in het systeemgedeelte waar het heringenomen monster wordt gemengd met de bufferoplossing. Deze aanslag is zichtbaar in de mengspiraal, slangen en op het dialysemembraan. Het gevolg is een slechter functioneren van het dialysemembraan.

Op basis van de resultaten is het vervolgonderzoek voortgezet met de in bijlage 2 vermelde instellingen.

5.2 Validatie van de methode

Voor de validatie van de methode is steeds gebruik gemaakt van een kalibratielijns van kaliumnitraat. De prestatiekenmerken zijn vastgelegd voor ammoniumchloride, glycine en een aantal stoffen die ook in het onderzoek door Kroon [2] gebruikt zijn, namelijk: nicotinezuur, ureum en hexamethyleentramine (HMTA).

5.2.1 Lineariteit

Om het lineaire gebied van de bepaling vast te stellen zijn in vijfvoud kalibratiereeksen van 0 tot 1,

0 tot 10 en 0 tot 100 mg N/l gemeten. Als standaardstof is kaliumnitraat gebruikt. De meetgegevens en de grafieken van de kalibratiereeksen staan in bijlage 3, pagina's 31 tot en met 33.

Uit de grafieken blijkt dat de kalibratielijnen een rechte is tot circa 20 mg N/l. Daarboven vakt deze af.

5.2.2 Aantoonbaarheidsgrens en bepalingsgrens

Om de aantoonbaarheidsgrens (A) en bepalingsgrens (B) vast te stellen zijn lage standaarden van glycine, ureum, nicotinezuur en hexamethyleentetramine tien maal achtereenvolgens bepaald. De aantoonbaarheidsgrens is gedefinieerd als drie maal de standaarddeviatie in de getallen gedeeld door de helling ($3 \cdot s/b$) en de bepalingsgrens als tien maal de standaarddeviatie gedeeld door de helling ($10 \cdot s/b$).

Opmerking:

Het gebruikte computerprogramma berekent de kalibratielijnen met als vaste parameter (x-as) de piekhoogte en als gerelateerde parameter (y-as) de concentratie.

Berekening van A en B met de kalibratielijnen uit het gebruikte computerprogramma:

$$A = 3 \cdot s \cdot b$$

$$B = 10 \cdot s \cdot b$$

Tabel 6: Bepaling van de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens

	glycine	ureum	nicotinezuur	HMTA
1	260	221	211	239
2	233	220	216	232
3	244	195	210	229
4	233	221	208	239
5	223	207	205	280
6	216	204	210	272
7	210	213	225	284
8	222	222	220	260
9	241	222	218	262
10	226	250	241	241
x	230,8	217,5	216,4	253,8
s	14,7	14,7	10,6	20,4
A	0,12	0,12	0,09	0,17
B	0,41	0,41	0,30	0,57

x: gemiddelde piekhoogte (meetwaarde)

s: standaarddeviatie piekhoogte (meetwaarde)

A: aantoonbaarheidsgrens in mg N/l

B: bepalingsgrens in mg N/l

De gemiddelde aantoonbaarheidsgrens is 0,12 mg N/l en de gemiddelde bepalingsgrens is 0,42 mg N/l.

5.2.3 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid

De herhaalbaarheid (r) wordt bepaald door tien maal achtereenvolgens een standaardoplossing te meten. De standaarddeviatie hiervan is de herhaalbaarheidsstandaardafwijking (s_r). De herhaalbaarheid kan hieruit berekend worden met $r = 2\sqrt{2} \cdot s_r$. De reproduceerbaarheid (R) wordt bepaald door op vijf verschillende dagen een standaardoplossing te meten. De standaarddeviatie is de reproduceerbaarheidsstandaardafwijking (s_R). Hieruit kan de reproduceerbaarheid berekend worden met $R = 2\sqrt{2} \cdot s_R$. De herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid zijn bepaald voor vier standaardverbindingen, elk op twee concentratieniveaus.

De meetgegevens staan weergegeven in bijlage 4, pagina's 34 tot en met 35.

Tabel 7: Bepaling van de herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid

Monster	concentratie (mg N/l)	s_r	RSD _r (%)	r	s_R	RSD _R (%)	R
Glycine	0,9	0,02	2	0,1	0,05	5	0,2
	6,8	0,17	2	0,5	0,33	5	0,9
Ureum	1,8	0,05	3	0,1	0,10	5	0,3
	9,0	0,19	2	0,5	0,43	5	1,2
Nicotinezuur	1,8	0,07	4	0,2	0,08	4	0,2
	9,0	0,27	2	0,8	0,53	6	1,5
HMTA	1,0	0,08	8	0,2	0,08	8	0,2
	9,5	0,17	2	0,5	0,25	4	0,7

- s_r : herhaalbaarheidsstandaardafwijking in mg N/l
 s_r (%) : relatieve gemiddelde herhaalbaarheidsstandaardafwijking in %
r : gemiddelde herhaalbaarheid in mg N/l
 s_R : binnen-laboratorium reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie in mg N/l
 s_R (%) : relatieve binnen-laboratorium reproduceerbaarheidsstandaarddeviatie in %
R : binnen-laboratorium reproduceerbaarheid in mg N/l

De herhaalbaarheid op een niveau van circa 8-10 mg N/l is gemiddeld 0,6 mg N/l; op een niveau van 1-2 mg N/l is dit 0,2 mg N/l. De binnen-laboratorium reproduceerbaarheid is op een niveau van 8-10 mg N/l gemiddeld 1,1 mg N/l; op een niveau van 1-2 mg N/l is dit 0,2 mg N/l.

5.3 Vergelijking van de methoden voor de bepaling van totaal stikstof

Om de methoden onderling te kunnen vergelijken zijn een standaard en een aantal praktijkmonsters in duplo geanalyseerd op stikstof volgens Kjeldahl met een doorstroomanalysestelsel, op nitraat- en nitrietstikstof, op totaal stikstof door oxydatie met behulp van UV (Kroon) en op totaal stikstof door oxydatie met behulp van verhoogde temperatuur.

Het oppervlaktewatermonster daarvoor is aangeleverd door Hoogheemraadschap Uitwaterende Sluizen, het effluent door Zuiveringschap Limburg en het afvalwater door Zuiveringschap Hollandse Eilanden en Waarden. Na het maken van de addities is een hoeveelheid monstermateriaal opgestuurd naar Zuiveringschap Limburg voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van UV.

De gebruikte oplossingen zijn:

1. ammoniumchloride- en kaliumnitrietoplossing
2. oppervlaktewater
3. oppervlaktewater met standaardadditie glycine
4. oppervlaktewater met standaardadditie glycine en kaliumnitraat
5. effluent
6. effluent met standaardadditie glycine
7. effluent met standaardadditie glycine en kaliumnitraat
8. afvalwater
9. afvalwater met standaardadditie glycine
10. afvalwater met standaardadditie glycine en kaliumnitraat

In tabel 8 staan de resultaten weergegeven van de bepalingen in milligram stikstof per liter en de recoveries in procenten.

Bij de verwachte concentratie wordt afzonderlijk weergegeven de verwachte concentratie aan stikstof afkomstig van het monster, van de glycine-additie en van de nitraatadditie.

Uit tabel 9 blijkt dat de oxydatie met behulp van verhoogde temperatuur in de meeste gevallen een lagere recovery heeft dan de oxydatie met behulp van UV. De relatieve standaarddeviatie berekend uit de duplo-resultaten verschilt nauwelijks (UV 0,29%, temperatuur 0,26%).

Tabel 8: Resultaten van het vergelijkingsonderzoek tussen de UV-oxydatie en oxydatie met verhoogde temperatuur

soort water	conc. (mg N/l)	Nkj AA (mg N/l)	NO3 (mg N/l)	NO2 (mg N/l)	N-som (mg N/l)	N-UV (mg N/l)	N-temp (mg N/l)
std NH4 + NO2	100 + 103	110	< 0,05	110	220	200	206
ow	C _{ow}	1,5	0,35	0,04	2	1,4	1,1
ow + gly	C _{ow} + 2	1,6	0,35	0,04	2	2,9	2,6
ow + gly + NO3	C _{ow} + 10 + 50	25	50	0,11	75	62	69
eff	C _{eff}	7,9	25	0,22	33	31,8	31
eff + gly	C _{eff} + 30	37	22	1,2	60	65	58
eff + gly + NO3	C _{eff} + 25 + 50	26	74	1,8	102	110	101
inf	C _{inf}	53	0,06	0,02	54	52	45
inf + gly	C _{inf} + 50	81	< 0,05	0,03	81	100	91
inf + gly + NO3	C _{inf} + 25 + 50	68	14	12	94	130	97
meetrange		0,05-10		0,05-10		1-40	1-20

std NH4 + NO2 : gecombineerde standaardoplossing ammonium en nitriet
ow : oppervlaktewatermonster
eff : effluentmonster
inf : influentmonster
+ gly : glycine-additie
+ NO3 : nitraatadditie
C_{ow} : stikstofconcentratie in het oppervlaktewatermonster (mg N/l)
C_{eff} : stikstofconcentratie in het effluentmonster (mg N/l)
C_{inf} : stikstofconcentratie in het influentmonster (mg N/l)

Tabel 9: Recoveries ten opzichte van de theoretische waarden

soort water	Nkj AA (%)	NO3 (%)	NO2 (%)	N-som AA (%)	N-UV (%)	N-temp (%)
std NH4 + NO2	110	-	107	108	99	101
ow + gly	5	-	-	0	75	75
ow + gly + NO3	235	99	-	122	101	113
eff + gly	97	-	-	90	111	90
eff + gly + NO3	72	98	-	92	104	93
inf + gly	56	-	-	54	96	92
inf + gly + NO3	60	28	-	53	104	69

5.4 Evaluatie van het onderzoek

Voor de bepaling van het gehalte aan totaal stikstof met een on-line oxydatie en on-line meting komen twee methoden in aanmerking. De ene methode is een oxydatie met kaliumperoxodisulfaat in basisch milieu onder invloed van UV-straling. Deze methode is door Kroon [2], Skalar Analytical [3] en Zuiveringschap Limburg [4] onderzocht. De andere methode is een oxydatie met kaliumperoxodisulfaat in basisch milieu bij verhoogde temperatuur. Deze methode is in het praktisch onderzoek geoptimaliseerd; de prestatiekenmerken zijn daarbij vastgesteld.

Voor een vergelijking van de methoden is een aantal monsters geanalyseerd. Hieruit blijkt dat de recovery voor beide methoden goed is. De UV-methode heeft doorgaans een hogere recovery dan de temperatuur-methode. Wanneer de prestatiekenmerken van beide methoden naast

elkaar gezet worden (tabellen 10 tot en met), blijkt de UV-methode beter te presteren dan de temperatuur-methode. Opvallend is de slechte recovery van stikstof volgens Kjeldahl.

Tabel 10: Kalibratiekenmerken

	N-UV	N-temp
meetgebied	1-40 mg N/l	1-20 mg N/l
lineariteit	> 0,999	> 0,999

Tabel 11: Recoveries

	N-UV	N-temp
Hexamethyleentetramine	93	70-99
Nicotinezuur	53-75	89-101
Ureum	95-100	95-112

Tabel 12: Herhaalbaarheid

verbinding	N-UV		N-temp	
	natriumnitraat		glycine	
werkelijke waarde (mg N/l)	0,50	5,0	0,86	6,8
gemiddeld (mg N/l)	0,76	5,5	0,86	6,8
standaarddeviatie (mg N/l)	0,005	0,08	0,023	0,17
rel.st.dev. (%)	0,7	1,4	2,7	2,5
terugvindbaarheid (%)	151	109	100	100
aantal metingen	10	7	5	5
herhaalbaarheid (r)	0,015 (3%)	0,21 (4%)	0,065 (8%)	0,50 (7%)

Tabel 13: Reproduceerbaarheid

	N-UV	N-temp
verbinding	ureum	glycine
werkelijke waarde (mg N/l)	20,0	6,8
gemiddeld (mg N/l)	18,46	6,41
standaarddeviatie (mg N/l)	0,43	0,33
rel.st.dev. (%)	2,3	4,8
terugvindingsgraad (%)	92	94
aantal metingen	67	25
Reproduceerbaarheid (R)	1,22 (6%)	0,9 (13%)

6 VERGELIJKEND ONDERZOEK TUSSEN DE BEPALING VAN TOTAAL STIKSTOF MET UV-OXYDATIE EN DE SOM VAN STIKSTOF VOLGENS KJELDAHL, NITRAAT- EN NITRIETSTIKSTOF

Uit het voorgaande onderzoek is als beste methode voor de bepaling van totaal stikstof, een on-line UV-oxydatie naar voren gekomen. Het stroomschema van deze bepaling staat weergegeven in bijlage 5, pagina 36.

Om deze methode en de berekening van totaal stikstof uit de gehalten aan stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof te kunnen vergelijken is van 28 monsters het gehalte aan totaal stikstof bepaald volgens beide methoden.

6.1 Opzet van het onderzoek

Drie oppervlaktewatermonsters, drie effluentmonsters en drie influentmonsters zijn geanalyseerd op nitraat- en nitrietstikstof, stikstof volgens Kjeldahl met behulp van een doorstroomanalysestelsel en door middel van een titratie, en op totaal stikstof volgens de UV-methode. Van al deze monsters zijn ook addities van glycine en glycine gecombineerd met kaliumnitraat gemaakt en geanalyseerd. Tevens is een standaardoplossing van glycine samen met kaliumnitraat geanalyseerd.

De totaal-stikstofanalyse is door Zuiveringschap Limburg uitgevoerd en de analyse van stikstof volgens Kjeldahl door middel van titratie door Centrilab bv. De analyses van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof zijn door Tauw Milieu bv uitgevoerd.

De bemonstering van de oppervlaktewatermonsters is uitgevoerd door Waterschap Friesland. De bemonstering van de effluents en influents is uitgevoerd door Zuiveringschap Hollandse Eilanden en Waarden (ZHEW), Hoogheemraadschap Uitwaterende Sluizen (HHUS) en Tauw Milieu bv (TM). De gegevens van de monsters staan weergegeven in bijlage 6, pagina 37.

6.2 Resultaten

Een overzicht van de resultaten van de uitgevoerde analyses van de monsters staat in bijlage 7, pagina 38. In de tabellen 14, 15 en 16 staat de vergelijkbaarheid tussen de twee methoden uitgedrukt in procenten weergegeven. In bijlage 8, pagina 39, worden de recoveries van de addities vermeld.

Tabel 14: Vergelijkbaarheid van de methoden voor oppervlaktewater-, effluent- en influentmonsters

monster	N-UV (mg N/l)	N-som AA (mg N/l)	N-som AA t.o.v N-UV (%)	N-som tit (mg N/l)	N-som tit t.o.v. N-UV (%)
standaard	26,35	23,66	89,78	25,77	97,79
oppervlaktewater I	12,46	14,55	116,75	16,47	132,16
oppervlaktewater II	6,51	6,48	99,57	7,95	122,24
oppervlaktewater III	9,71	10,09	103,91	11,28	116,17
effluent HHUS	16,94	17,35	102,43	19,37	114,36
effluent ZHEW	18,92	18,23	96,40	20,38	107,77
effluent TM	48,65	50,16	103,10	49,55	101,84
influent HHUS	72,96	66,50	91,15	75,39	103,33
influent ZHEW	43,16	43,08	99,82	46,52	107,79
influent TM	81,04	79,10	97,60	87,37	107,81
gemiddeld			100,05		111,13

Tabel 15: Vergelijkbaarheid van de methoden voor oppervlaktewater-, effluent- en influentmonsters met additie van glycine

monster	additie glycine (mg N/l)	N-UV (mg N/l)	Nkj AA (mg N/l)	N-som AA t.o.v N-UV (%)	Nkj tit (mg N/l)	N-som tit t.o.v. N-UV (%)
oppervlaktewater I	10,61	22,71	21,05	92,70	24,38	107,36
oppervlaktewater II	9,67	16,21	14,55	89,81	17,21	106,20
oppervlaktewater III	10,30	21,90	19,24	87,83	20,88	95,34
effluent HHUS	19,00	34,82	29,56	84,90	32,47	93,28
effluent ZHEW	17,31	35,87	28,09	78,30	37,45	104,41
effluent TM	3,00	49,50	49,15	99,31	48,67	98,33
influent HHUS	58,21	126,76	117,12	92,40	128,09	101,05
influent ZHEW	40,63	82,55	68,83	83,37	85,12	103,12
influent TM	57,16	138,46	128,52	92,82	139,52	100,76
gemiddeld				89,79		101,62

Tabel 16: Vergelijkbaarheid van de methoden voor oppervlaktewater-, effluent- en influentmonsters met additie van glycine en kaliumnitraat

monster	additie glycine (mg N/l)	additie KNO3 (mg N/l)	N-UV (mg N/l)	Nkj AA (mg N/l)	N-som AA t.o.v N-UV (%)	N-som tit (mg N/l)	N-som tit t.o.v. N-UV (%)
oppervlaktewater I	8,18	7,80	27,89	26,91	96,49	29,66	106,35
oppervlaktewater II	5,01	5,46	16,73	16,16	96,60	18,68	111,67
oppervlaktewater III	9,07	5,88	24,97	24,05	96,35	26,13	104,68
effluent HHUS	2,01	17,80	37,38	35,16	94,05	36,59	97,89
effluent ZHEW	15,92	8,66	42,44	35,98	84,78	44,17	104,10
effluent TM	28,60	28,60	101,79	93,84	92,19	96,74	95,03
influent HHUS	28,60	28,60	98,47	108,64	110,33	115,02	116,81
influent ZHEW	17,50	17,51	67,05	71,74	106,99	77,57	115,69
influent TM	28,58	28,60	124,26	125,37	100,90	139,24	112,06
gemiddeld					97,63		107,14

6.3 Evaluatie van het vergelijkingsonderzoek

Vergelijkbaarheid van de methoden

De recoveries van de on-line methode voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van UV zijn vergelijkbaar met de bepaling door middel van sommatie van de gehalten aan stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof. Na additie van glycine is een daling in de recoveries van de sommatie te zien van circa 10% en na additie van glycine in combinatie met kaliumnitraat een daling van circa 4%. Een reden voor de verlaging in de recoveries is niet te geven.

De resultaten zijn statistisch onderzocht op de vergelijkbaarheid. Hierbij is gebruik gemaakt van drie toetsen, namelijk:

- de F-toets voor de vergelijking van de standaarddeviaties van de methoden
- de Student-t toets voor de vergelijking van de gemiddelde van de methoden, uitgaande van een normale verdeling
- de Chi-kwadraat toets voor de vergelijking van de methoden, rekening houdend met het verschil in standaarddeviaties. Deze toets is een verdelingsvrije toets, m.a.w. is niet gebaseerd op een normale verdeling.

In de onderstaande tabel zijn de resultaten van de diverse toetsen vermeld. Tevens zijn de theoretische waarden weergegeven. Deze zijn uit bestaande tabellen gehaald gebruik makend van het aantal vrijheidsgraden (aantal waarnemingen -1) en bij de t- en F-toets van en bij de Chi-kwadraat van 0, %

Tabel 17: Resultaten van de statistische toetsen van de methoden voor oppervlaktewater-, effluent- en influentmonsters

N-UV vergeleken met	allen		ruw water		additie glycine		additie glycine en KNO ₃	
	N-som AA	N-som tit	N-som AA	N-som tit	N-som AA	N-som tit	N-som AA	N-som tit
F-toets	13,39	17,69	5,40	21,68	18,51	20,66	25,49	6,30
theor. F	2,07	2,07	4,03	4,03	4,03	4,03	4,03	4,03
t-toets	0,87	-1,93	0,64	-4,70	3,65	-1,13	-0,84	-0,62
theor. t	2,05	2,05	2,31	2,31	2,31	2,31	2,31	2,31
Chi-kwadraat (χ^2)	49,71	43,99	14,25	17,72	15,25	7,40	17,92	37,31
theor. χ^2	55,48	55,48	26,13	26,13	26,13	26,13	26,13	26,13

Uit de bovenstaande tabel blijkt uit de F-toets dat de standaarddeviatie van N-UV afwijkt van die van N-som. N-UV heeft een kleinere standaarddeviatie; 2% tegen 8% voor N-som. Deze standaarddeviaties zijn berekend uit de duplo waarden van de analyses, zie bijlage 7, pagina 38. De gemiddelden van de methoden wijken niet systematisch af (t-toets) en de resultaten verkregen met beide methoden zijn vergelijkbaar (Chi-kwadraat).

Recovery van de addities

De addities worden meestal goed teruggevonden.

Uitzonderingen hierop zijn:

- stikstof volgens Kjeldahl voor de additie van glycine gecombineerd met kaliumnitraat in het effluent HHUS;
- de glycineadditie van het effluent TM, dat een recovery van circa 25% heeft voor alle methoden;
- totaal stikstof met de UV-methode voor de additie van glycine gecombineerd met kaliumnitraat in het influent HHUS;
- nitraatstikstof voor de addities van glycine gecombineerd met kaliumnitraat in de influenten HHUS en ZHEW.

Bij alle monsters met een nitraatgehalte hoger dan circa 30 mg N/l blijkt de additie voor glycine bij de stikstof volgens Kjeldahl niet meer goed teruggevonden te worden. Dit betreft de monsters: effluent HHUS met glycine/nitraatadditie (33 mg N/l nitraatstikstof), effluent TM met glycineadditie (47 mg N/l nitraatstikstof) en effluent TM met glycine/nitraatadditie (75 mg N/l nitraatstikstof). Het aantal monsters met een nitraatgehalte hoger dan 30 mg N/l is te weinig om hieraan een conclusie te verbinden, maar het lijkt erop dat een verhoogd nitraatgehalte het gehalte stikstof volgens Kjeldahl negatief beïnvloedt.

In ILOW-verband is een beperkt onderzoek gehouden naar de invloed van van additie van glycine en kaliumnitraat aan effluent- en influentmonsters. De resultaten staan weergegeven in bijlage 9, pagina 40. Uit deze gegevens blijkt geen invloed van een nitraatadditie op de recovery van de glycine-additie.

Een mogelijke verklaring voor het niet volledig terugvinden van de addities van kaliumnitraat aan de influenten van HHUS en ZHEW bij de analyse van nitraatstikstof, is omzetting van nitraat- in nitrietstikstof. Bij alle influenten is na additie van kaliumnitraat een verhoogd gehalte nitrietstikstof gevonden. Wanneer de recovery van kaliumnitraat wordt berekend op basis van het gevonden gehalte nitraat- en nitrietstikstof geeft dit het volgende resultaat:

influent HHUS	54,66%
influent ZHEW	87,07%
influent TM	97,47%

Uitgesloten wordt dat het verhoogde gehalte aan nitrietstikstof veroorzaakt wordt door vervuiling in de gebruikte kaliumnitraat. Deze standaard is namelijk ook gebruikt voor andere addities, waarvan de uitkomsten correct zijn.

Uit de literatuur blijkt dat omzetting van nitraatstikstof via nitrietstikstof in stikstofgas in influenten kan plaatsvinden. Nitraatstikstof wordt zelfs toegevoegd aan persleidingen om stankoverlast te verminderen, doordat het zuurstof levert om H_2S om te zetten in sulfaat [6].

7 DISCUSSIE EN CONCLUSIE

Twee methoden voor de on-line bepaling van het totale gehalte aan stikstof zijn onderzocht. Beide methoden gaan uit van een oxydatie met kaliumperoxodisulfaat, waarna het ontstane nitraat wordt bepaald door het te reduceren tot nitriet met een cadmiumkolom en het nitriet fotometrisch te bepalen. Het verschil tussen beide methoden is de energietoevoer tijdens de oxydatie. De ene methode gebruikt een temperatuur van 120 °C en de andere een UV-stralingsbron.

Wanneer beide methoden met elkaar vergeleken worden qua prestatiekenmerken (tabel 17), dan krijgt de UV-methode de voorkeur. De herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid zijn beter. Tevens is het lineaire gebied groter.

Tabel 18: Prestatiekenmerken van de onderzochte on-line methoden

	N-UV	N-temp
meetgebied	1-40 mg N/l	1-20 mg N/l
lineariteit	> 0,999	> 0,999
recovery ureum	95-100	95-112
herhaalbaarheid	3%	7%
reproduceerbaarheid	6%	13%

De on-line UV-methode is vergeleken met de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof voor effluent-, influent- en oppervlaktewatermonsters. Voor de matrices blijken de methoden goed vergelijkbaar te zijn. Dit blijkt ook uit de onderzoektgegevens van Zuiveringschap Hollandse Eilanden en Waarden en Zuiveringschap Limburg. Deze staan weergegeven in bijlage 10, pagina 42, 51. De statistische evaluatie van deze resultaten is analoog aan die van de onderzoeksgegevens in paragraaf 6.3 uitgevoerd en staat weergegeven in bijlage 11, pagina 51.

De on-line bepaling van het totaal gehalte aan stikstof met behulp van een UV-oxydatie is toepasbaar is voor de matrices oppervlaktewater, effluenten en influenten. De bepalingsgrens van de methode is 1 mg N/l, de herhaalbaarheid 3% en de reproduceerbaarheid 6%.

8 LITERATUUR

- [1] T. Korenaga, X. Zhou, T. Moriwake, S. Shinoda, *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **40** (2), 122-131 (1994).
- [2] H. Kroon, *Anal. Chim. Acta*, **276**, 287-293 (1993).
- [3] Skalar Analytical B.V., Publication no. 0710993, (1993).
- [4] Zuiveringschap Limburg, Interne onderzoeksrapporten nummers 40 en 113.
- [5] R.T. Moore, J.A. McNulty, *Environ. Sci. Technol.*, **3** (8), 741-744 (1969).
- [6] Noud Lathouwers (Waterschap de Dommel), Johan F.M. Raap (GTD Oost-Brabant, *Klaar-meester*, No. 3 (96-5-22)

Normen:

NEN 3235 6.3	is vervangen door NEN-ISO 6777 (1993).
NEN 6440	Water - Fotometrische bepaling van het gehalte aan nitraat; 1981.
NEN 6472	Water - Fotometrische bepaling van het gehalte aan ammonium; 1983.
NEN 6481	is vervangen door NEN-ISO 5663 (1993).
NEN 6640	Water en slib - Titrimetrische bepaling van ammonium; 1991.
NEN 6642	Water - Berekening van het totale gehalte aan stikstof; 1992.
NEN 6646	Water - Fotometrische bepaling van het gehalte aan ammoniumstikstof en van de som van de gehalten aan ammoniumstikstof en aan organisch gebonden stikstof volgens Kjeldahl met behulp van een doorstroomanalysestelsel; 1990.
NEN 6652	Water - Fotometrische bepaling van de som van de gehalten aan opgelost nitraat en nitriet met behulp van een doorstroomanalysestelsel; 1992.
NEN-ISO 5663	Water - Bepaling van het gehalte aan Kjeldahl-stikstof. Methode na mineralisatie met seleen; 1993.
NEN-ISO 6777	Water - Bepaling van het gehalte aan nitriet, Moleculaire-absorptiespectrometrische methoden; 1993.
ontwerp NEN-ISO 13395	Water - Bepaling van het nitraatgehalte en het nitrietgehalte en de som van beide. Methode met doorstroomanalyse (CFA en FIA); 1994.
ISO/DIS 11905-1	Water quality - Determination of nitrogen - Part 1: Method using oxidative digestion with peroxodisulfate; 1995.
NVN/ENV 12260	Water - Bepaling van het gehalte aan stikstof. Bepaling van het gehalte aan gebonden stikstof met chemiluminescentie, na verbranding en oxidatie tot stikstofdioxide; 1996.

9 LIJST MET AFKORTINGEN

A	aantoonbaarheidsgrens in mg N/l
b	helling van een kalibratielij in eenheid y-as/eenheid x-as
B	bepalingsgrens in mg N/l
Ceff	concentratie stikstof in het effluentmonster in mg N/l
Cinf	concentratie stikstof in het influentmonster in mg N/l
Cow	concentratie stikstof in het oppervlaktewatermonster in mg N/l
CEN	Europees comité voor standaardisatie
Chi-kwadraat	$\text{Chi-kwadraat} = \sum \left(\frac{\frac{x_1 - x_2}{\bar{x}} * 100\%}{\sqrt{(RSD_1^2 + RSD_2^2)}} \right)^2$
conc.	concentratie
DIS	Duitse voornorm
eff	effluentmonster
ENV	Europese voornorm
F-toets	$F = RSD_1^2 / RSD_2^2$ met $RSD_1 > RSD_2$
gly	glycine
HHUS	Hoogheemraadschap Uitwaterende Sluizen
HMTA	Hexamethyleentetramine
inf	influentmonster
ISO	internationale organisatie voor standaardisatie
N	stikstof
N-som	bepaling van totaal stikstof door de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat en nitriet
N-som AA	bepaling van totaal stikstof door de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl (doorstroomanalysestelsel), nitraat en nitriet
N-som tit	bepaling van totaal stikstof door de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl (titratie), nitraat en nitriet
N-temp	bepaling van totaal stikstof door middel van oxydatie met verhoogde temperatuur
N-UV	bepaling van totaal stikstof door middel van UV-oxydatie

NEN	Nederlandse eenheidsnorm
NH4	ammonium
Nkj	stikstof volgens Kjeldahl
Nkj AA	stikstof volgens Kjeldahl bepaald met behulp van een doorstroomanalyzesysteem
Nkj tit	stikstof volgens Kjeldahl bepaald met behulp van een doorstroomanalyzesysteem
NO2	nitriet
NO3	nitraat
NVN	Nederlandse voornorm
ow	oppervlaktewatermonster
r	herhaalbaarheid in de eenheid van de bepaling
R	reproduceerbaarheid in de eenheid van de bepaling
s	standaarddeviatie in de eenheid van de bepaling
s _r	gemiddelde herhaalbaarheidsstandaardafwijking in de eenheid van de bepaling
s _R	gemiddelde reproduceerbaarheidsstandaardafwijking in de eenheid van de bepaling
RSD _r (%)	relatieve gemiddelde herhaalbaarheidsstandaardafwijking in procenten
RSD _R (%)	relatieve gemiddelde reproduceerbaarheidsstandaardafwijking in procenten
std	standaardoplossing
t-toets	Student-t toets = $\frac{\bar{x}_{\text{verschil}} * \sqrt{(aantal)}}{RSD_{\text{verschil}}}$
TM	Tauw Milieu bv
UV	ultra-violet
x	gemiddelde in de eenheid van de bepaling
ZHEW	Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden
ZL	Zuiveringschap Limburg
%rec. N-AA	recovery van de bepaling van totaal stikstof door de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl (doorstroomanalyzesysteem), nitraat en nitriet ten opzichte van de theoretische waarde in procenten

- %rec. N-tit recovery van de bepaling van totaal stikstof door de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl (titratie), nitraat en nitriet ten opzichte van de theoretische waarde in procenten
- %rec. N-UV recovery van de bepaling van totaal stikstof met UV-oxydatie ten opzichte van de theoretische concentratie in procenten
- %rec. NO3 recovery van de bepaling van nitraat ten opzichte van de theoretisch concentratie in procenten

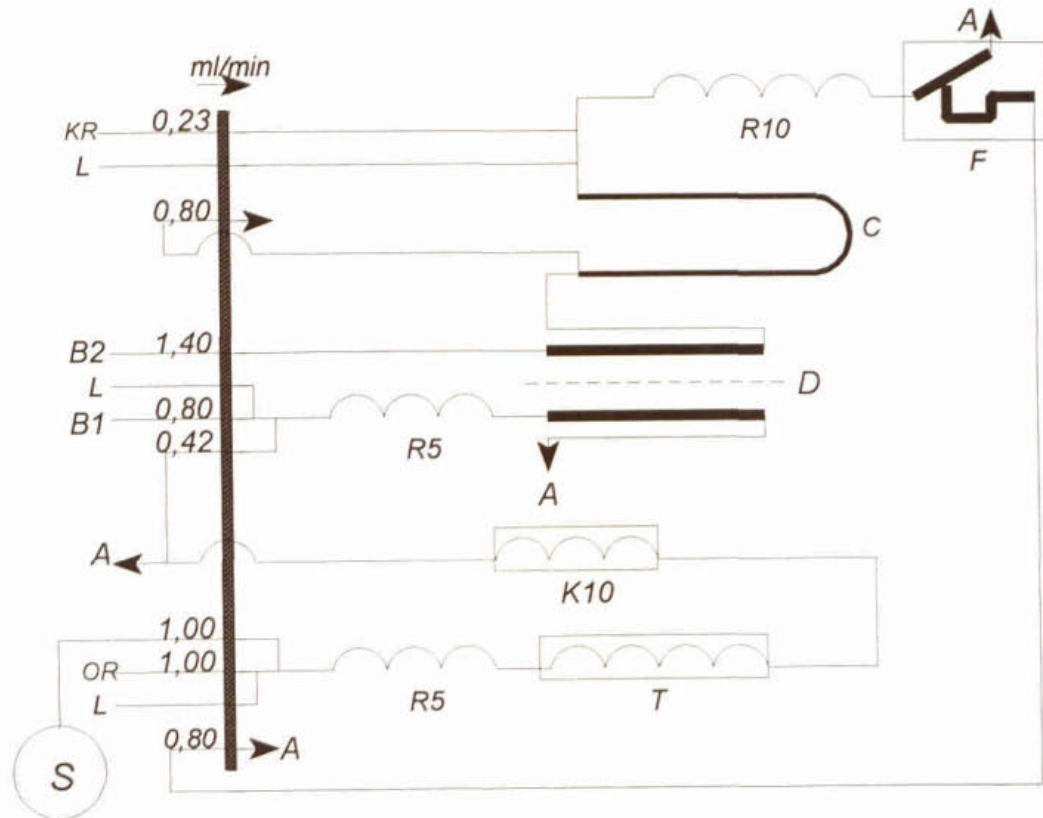
BIJLAGEN

Bijlage 1:	Recoveries van enkele stikstofverbindingen vermeld in ISO/DIS 11905-1	29
Bijlage 2:	Stroomschema voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van verhoogde temperatuur	30
Bijlage 3:	Kalibratiereeksen voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van verhoogde temperatuur	31
Bijlage 4:	Vergelijking tussen de on-line methoden voor de bepaling van totaal stikstof	34
Bijlage 5:	Stroomchema voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van UV	36
Bijlage 6:	Gegevens van de onderzochte oppervlaktewater-, influent- en effluentmonsters	37
Bijlage 7:	Meetgegevens van het vergelijkingsonderzoek tussen de methoden voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van UV en sommatie van de gehalten aan stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof	38
Bijlage 8:	Recoveries van de addities van glycine en glycine gecombineerd met kaliumnitraat aan oppervlaktewater-, effluent- en influentmonsters voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van UV, stikstof volgens Kjeldahl, ntraat- en nitrietstikstof	39
Bijlage 9:	Resultaten van het ILOW-onderzoek naar de invloed van additie van glycine en kaliumnitraat in influent- en effluentmonsters	40
Bijlage 10:	Onderzoeksgegevens van ZHEW en ZL naar de vergelijkbaarheid tussen de UV-methode en de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof	4 2 51
Bijlage 11:	Statistische evaluatie onderzoeksgegevens van ZHEW en ZL naar de vergelijkbaarheid tussen de UV-methode en de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof	51

Bijlage 1: Recoveries van enkele stikstofverbindingen vermeld in ISO/DIS 11905-1

Verbindingen	ISO/DIS 11905-1 (%)
Ammoniumchloride	99,0-100,5
Methyloranje	35,1-38,2
Natriumazide	7,4-17,2
4-Nitrofenol	99-101
4-Nitraniline	79-82
Adenosinetriphosfaat (ATP)	75-94
Dimethylformamide	98-103
Pyridine	96-97
Nicotinezuur	89-103
EDTA (natriumzout)	87-97,5
Kaliumferrocyanide	84-99
Ureum	84-99
Chloramine	77-87,5
1-Aminoanthraquinon-2-sulfonzuur	97,8-98,5
Thioureum	78-107

Bijlage 2: Stroomschema van de bepaling van totaal stikstof met oxydatie door verhoogde temperatuur

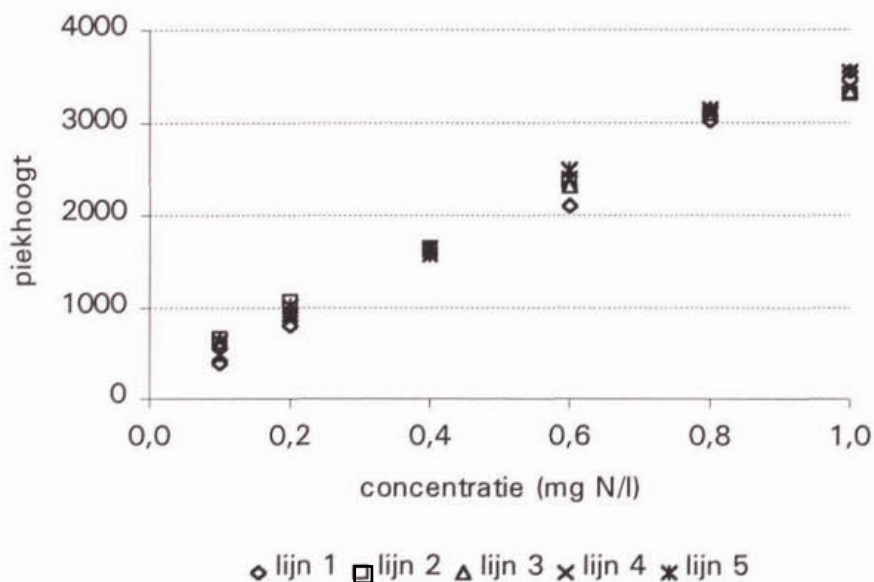


- A = afval
- B1 = ammoniumchloridebuffer met natriumtetraboraat (50 g ammoniumchloride en 3,5 g natriumtetraboraat per liter; pH = 8,2)
- B2 = ammoniumchloridebuffer (50 g ammoniumchloride per liter; pH = 8,2)
- C = cadmiumkolom
- D = dialysator
- F = fotometer, 660 nm, 2 cm cuvet
- KR = kleurreegens (10 g sulfanilamide en 0,5 g α -naphthylethyleendiaminedihydrochloride in 1 liter 12,75% fosforzuuroplossing)
- K10 = reactiespiraal, 10 windingen met waterkoeling
- L = luchttoevoer
- OR = oxidatiereagens (30 g kaliumperoxodisulfaat in 1 liter 1 mol/l natronloog)
- R5 = reactiespiraal, 5 windingen
- R10 = reactiespiraal, 10 windingen
- S = monsterwisselaar
- T = reactiespiraal, 7,7 ml, 120 °C

Bijlage 3: Kalibratiereeksen van de bepaling van totaal stikstof met oxydatie door verhoogde temperatuur

Kalibratiereeks I: 0 - 1,0 mg N/l

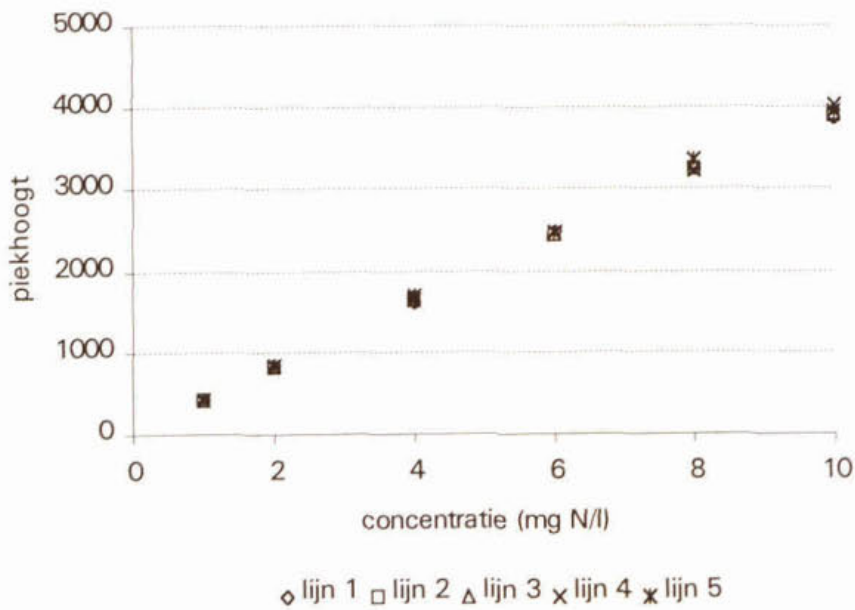
concentratie (mg N/l)	gecorrigeerde waarde				
	lijn 1	lijn 2	lijn 3	lijn 4	lijn 5
0,1	392	650	615	619	477
0,2	785	1063	954	909	1023
0,4	1582	1642	1619	1629	1556
0,6	2099	2326	2312	2385	2471
0,8	3008	3085	3123	3083	3135
1,0	3550	3290	3337	3371	3535
correlatiecoëfficiënt	0,998	0,992	0,992	0,993	0,994
helling	3529	3056	3194	3231	3450
intercept	80	430	343	330	251



Figuur 1: Kalibratiecurve 0-1,0 mg N/l

Kalibratiereeks II: 0 - 10 mg N/l

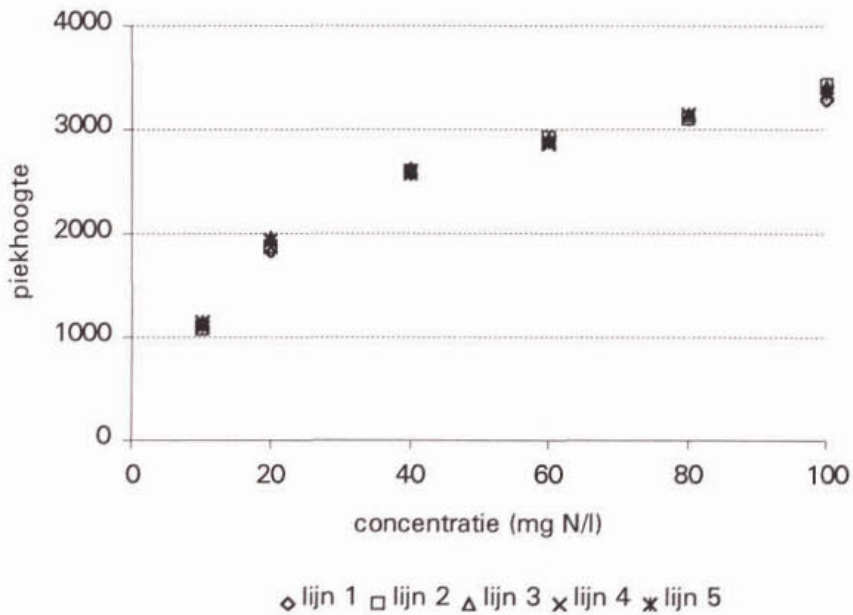
concentratie (mg N/l)	gecorrigeerde waarde				
	lijn 1	lijn 2	lijn 3	lijn 4	lijn 5
1	413	418	422	435	421
2	855	834	845	856	858
4	1631	1648	1693	1691	1660
6	2463	2448	2442	2471	2484
8	3236	3238	3289	3223	3362
10	3844	3874	3911	4007	3945
correlatiecoëfficiënt	0,999	0,999	0,999	1,000	0,999
helling	386	388	392	396	399
intercept	80	69	75	70	62



Figuur 2: Kalibratiecurve 0-10 mg N/l

Kalibratiereeks: 0-100 mg N/l

concentratie (mg N/l)	gecorrigeerde waarden				
	lijn 1	lijn 2	lijn 3	lijn 4	lijn 5
10	1096	1080	1135	1127	1089
20	1824	1877	1946	1865	1923
40	2584	2609	2610	2570	2595
60	2913	2923	2912	2862	2874
80	3105	3108	3156	3145	3156
100	3297	3428	3420	3364	3344
correlatiecoëfficiënt	0,933	0,939	0,940	0,945	0,934
helling	23	24	23	23	23
intercept	1298	1288	1344	1304	1321



Figuur 3: Kalibratiecurve 0-100 mg N/l

Bijlage 4: Meetgegevens van de bepaling van de herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid van de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van verhoogde temperatuur

	dag 1	dag 2	dag 3	dag 4	dag 5
glycine A	0,88	0,79	0,86	0,86	0,78
glycine A	0,89	0,75	0,89	0,94	0,86
glycine A	0,89	0,77	0,83	0,92	0,82
glycine A	1,71	0,78	0,88	0,92	0,83
glycine A	0,86	0,82	0,86	0,94	0,85
gemiddeld	1,05	0,78	0,86	0,92	0,83
s _r	0,37	0,03	0,02	0,03	0,03

	dag 1	dag 2	dag 3	dag 4	dag 5
glycine B	6,24	6,00	6,47	6,56	6,47
glycine B	6,03	6,18	6,93	6,68	6,40
glycine B	5,97	6,21	6,42	6,83	6,52
glycine B	5,91	5,99	6,39	6,99	6,90
glycine B	5,88	6,29	6,56	6,93	6,49
gemiddeld	6,01	6,13	6,55	6,80	6,56
s _r	0,14	0,13	0,22	0,18	0,20

	dag 1	dag 2	dag 3	dag 4	dag 5
ureum A	1,74	1,82	1,71	2,02	1,73
ureum A	1,79	1,76	1,78	1,9	1,91
ureum A	1,68	1,77	1,76	1,99	1,83
ureum A	1,72	1,73	1,8	1,97	1,81
ureum A	1,73	1,76	1,88	1,98	1,88
gemiddeld	1,73	1,77	1,79	1,97	1,83
s _r	0,04	0,03	0,06	0,04	0,07

	dag 1	dag 2	dag 3	dag 4	dag 5
ureum B	7,50	8,03	8,43	8,66	8,94
ureum B	7,65	7,67	8,55	8,67	8,54
ureum B	7,69	8,80	8,45	8,67	8,68
ureum B	7,64	8,48	8,39	8,63	8,54
ureum B	7,79	8,56	8,41	8,88	8,33
gemiddeld	7,65	8,31	8,45	8,70	8,61
s _r	0,10	0,45	0,06	0,10	0,22

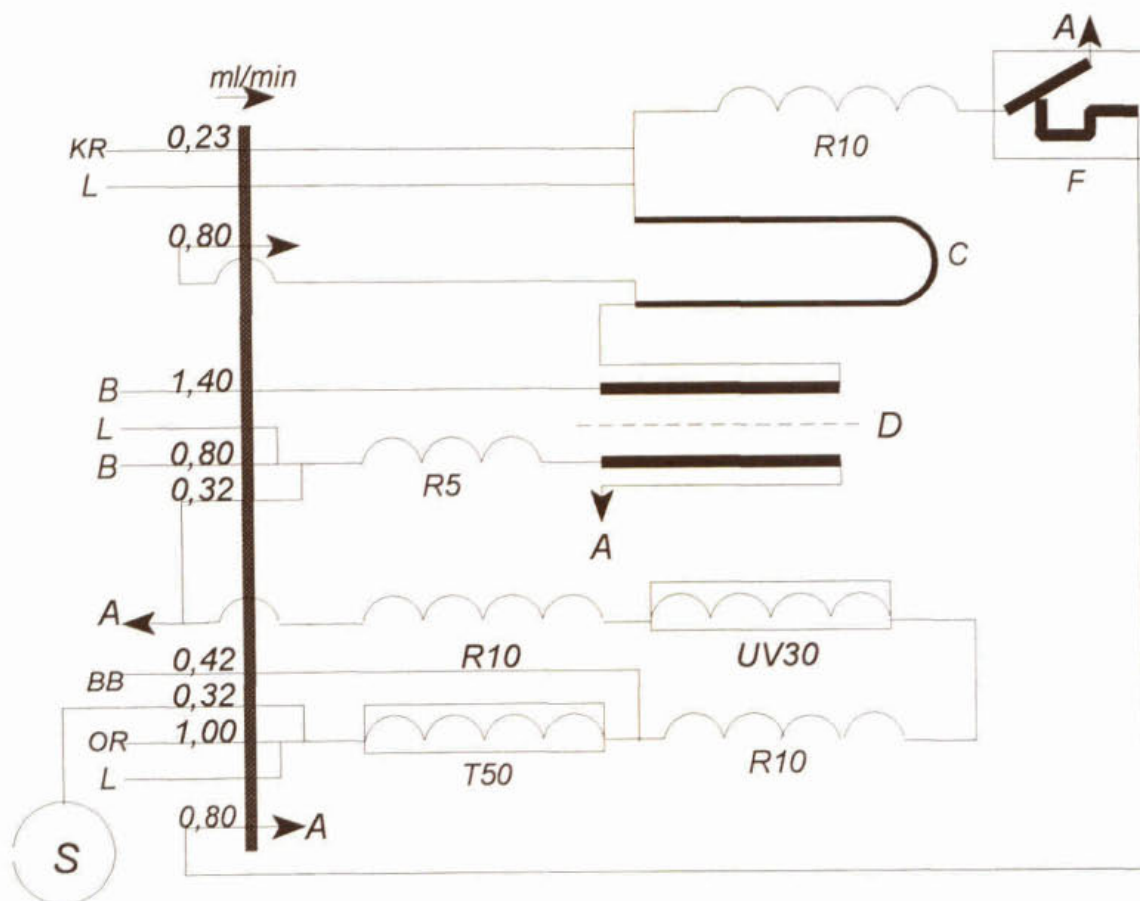
	dag 1	dag 2	dag 3	dag 4	dag 5
nicotine A	1,62	2,01	1,81	1,88	1,83
nicotine A	1,86	1,84	1,88	1,88	1,75
nicotine A	1,70	1,76	1,76	1,84	1,84
nicotine A	1,79	1,85	1,85	1,83	1,88
nicotine A	1,76	1,95	1,78	1,93	1,75
gemiddeld	1,75	1,88	1,82	1,87	1,81
s _e	0,09	0,10	0,05	0,04	0,06

	dag 1	dag 2	dag 3	dag 4	dag 5
nicotine B	7,49	6,74	8,25	8,49	8,23
nicotine B	7,63	7,31	8,34	8,36	8,21
nicotine B	7,53	6,97	8,61	8,43	8,43
nicotine B	7,80	8,28	8,26	8,89	7,98
nicotine B	7,77	7,74	8,34	8,64	8,55
gemiddeld	7,64	7,41	8,36	8,56	8,28
s _e	0,14	0,62	0,15	0,21	0,22

	dag 1	dag 2	dag 3	dag 4	dag 5
HMTA A	1,17	2,06	0,88	1,10	0,96
HMTA A	0,96	1,81	0,95	1,02	0,89
HMTA A	0,96	1,83	1,05	0,96	0,95
HMTA A	0,91	1,70	1,14	0,91	0,91
HMTA A	0,97	1,77	0,94	0,94	0,93
gemiddeld	0,99	1,83	0,99	0,99	0,93
s _e	0,10	0,14	0,10	0,08	0,03

	dag 1	dag 2	dag 3	dag 4	dag 5
HMTA B	6,22	6,97	6,46	6,96	8,28
HMTA B	6,33	6,98	6,70	6,99	9,32
HMTA B	6,39	6,87	6,68	6,66	10,41
HMTA B	6,46	7,07	6,42	6,72	11,78
HMTA B	6,51	6,53	6,90	6,90	14,44
gemiddeld	6,38	6,88	6,63	6,85	9,95
s _e	0,11	0,21	0,20	0,15	2,39

Bijlage 5: Stroomschema van de bepaling van totaal stikstof met UV-oxydatie



- A = afval
- B = ammoniumchloridebuffer (50 g ammoniumchloride/l; pH = 8,2)
- BB = boraxbuffer (38 g natriumtetraboraat in 1 liter 0,15 N natronloog)
- C = cadmiumkolom
- D = dialysator
- F = fotometer, 660 nm, 2 cm cuvet
- KR = kleurreagens (10 g sulfanilamide en 0,5 g α -naphthylethyleen diaminedihydrochloride in 1 liter 12,75% fosforzuuroplossing)
- L = luchttoevoer
- OR = oxydatiereagens (49 g kaliumperoxodisulfaat in 1 liter)
- R5 = reactiespiraal, 5 windingen
- R10 = reactiespiraal, 10 windingen
- S = monsterwisselaar
- T50 = reactiespiraal, 50 windingen, 70 °C
- UV30 = UV-reactor met quartz reactiespiraal, 30 windingen

Bijlage 6: Gegevens van de onderzochte oppervlaktewater-, influent- en effluentmonsters

Oppervlaktewater I : 448 Rottevalle Spekloane; uitlaatstuw
Oppervlaktewater II : Oosterwierum
Oppervlaktewater III : 346 Vierhuis; aanvoerkanaal ondergronds
Influent en effluent HHUS : RWZI Katwoude; aanvoer visverwerkende industrie Volendam
Influent en effluent ZHEW : RWZI Dokhaven; aanvoer huishoudelijk afvalwater
Influent en effluent TM : RWZI Deventer; aanvoer huishoudelijk afvalwater

Bijlage 7:

Meetgegevens van het vergelijkingsonderzoek tussen de methoden voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van UV en sommatie van de gehalten aan stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof in mg N/l

monster	aditief glycose	11,25	15	N UV			Nj AA			Nj ff			NO3	NO2
				1e meting	2e meting	gemiddeld	RSD	1e meting	2e meting	gemiddeld	RSD	1e meting		
standaard		26,30	26,40	26,35	0,000001	7,14	5,65	0,00729	10,43	10,45	10,44	0,00588	15,72	7,04
oppervlaktewater I		12,25	12,67	12,46	0,00114	5,27	5,74	0,00729	7,32	7,33	7,32	0,00080	6,41	0,11
oppervlaktewater II		6,53	6,48	6,51	0,00006	2,31	2,26	0,00526	4,17	4,17	4,17	0,03358	4,02	0,05
oppervlaktewater III		9,43	9,59	9,71	0,00333	4,49	4,34	0,00115	5,50	5,71	5,61	0,01140	5,62	0,12
effluent HHS		16,80	17,07	16,94	0,00025	2,01	1,71	0,02601	4,44	3,32	3,88	0,08332	15,36	0,53
effluent ZRW		18,38	19,45	18,92	0,00120	13,14	13,01	0,00008	15,29	15,15	15,22	0,00008	4,64	0,44
effluent TM		48,65	48,65	48,65	0,000001	2,69	2,68	0,00000	1,86	2,28	2,07	0,04117	47,04	0,09
effluent HHS		73,50	72,42	72,96	0,000022	66,98	65,85	0,00029	75,30	75,10	75,30	0,00003	0,00	0,02
effluent ZRW		43,22	43,10	43,16	0,000001	43,13	42,59	0,00001	46,80	46,20	46,50	0,00017	0,00	0,02
effluent TM		81,34	80,74	81,04	0,000006	78,90	79,26	0,00002	86,30	88,40	87,35	0,00058	0,00	0,02
oppervlaktewater I	10,63	22,50	22,92	22,71	0,000034	14,88	14,88	0,00000	18,24	18,17	18,21	0,00001	5,95	0,23
oppervlaktewater II	9,67	15,98	16,43	16,21	0,00077	10,78	10,80	0,00000	13,55	13,34	13,45	0,00024	3,68	0,08
oppervlaktewater III	10,3	21,15	22,05	21,50	0,00460	13,69	13,95	0,00023	15,37	15,51	15,44	0,00008	5,39	0,05
effluent HHS	19	35,01	34,62	34,82	0,00014	14,03	15,06	0,00501	18,51	16,41	17,46	0,01447	14,90	0,11
effluent ZRW	17,33	35,38	36,36	35,87	0,00025	23,31	23,68	0,00025	32,79	32,93	32,86	0,00002	4,16	0,43
effluent TM	3	48,65	50,34	49,50	0,00117	2,71	4,08	0,10261	3,54	2,28	2,91	0,18748	45,35	0,41
effluent HHS	28,21	100,40	96,54	98,47	0,000154	92,36	93,47	0,00014	127,70	128,30	128,00	0,00002	0,00	0,09
effluent ZRW	40,63	83,39	81,71	82,55	0,00034	72,56	65,04	0,01196	84,90	85,30	85,10	0,00002	0,00	0,02
effluent TM	57,16	138,40	138,52	138,46	0,00000	130,61	126,39	0,00108	139,20	139,80	139,50	0,00002	0,00	0,02
oppervlaktewater I	8,18	27,63	28,14	27,89	0,00033	15,43	15,37	0,00002	15,44	15,37	15,41	0,00002	13,94	0,32
oppervlaktewater II	5,03	16,75	16,70	16,73	0,00001	8,79	8,79	0,00000	8,79	8,79	8,79	0,00000	9,82	0,07
oppervlaktewater III	9,07	24,75	25,18	24,97	0,00060	14,53	14,35	0,00081	14,53	14,95	14,74	0,00081	11,34	0,06
effluent HHS	2,01	37,38	37,38	37,38	0,00000	4,02	4,72	0,02566	4,02	4,72	4,37	0,02566	32,06	0,16
effluent ZRW	15,92	42,02	42,85	42,44	0,00048	30,35	30,84	0,00026	30,35	30,84	30,60	0,00026	12,91	0,67
effluent TM	28,6	59,80	103,78	101,79	0,00163	23,56	24,52	0,00006	23,96	24,52	24,24	0,00053	72,06	0,44
effluent HHS	28,6	124,29	125,23	126,76	0,00152	98,00	99,70	0,00006	98,90	99,70	99,30	0,00006	0,40	15,32
effluent ZRW	37,5	67,58	68,51	67,05	0,00026	61,80	62,80	0,00436	61,80	62,80	62,30	0,00026	9,29	5,98
effluent TM	28,58	123,83	124,71	124,26	0,00000	111,20	111,50	0,00011	111,20	111,50	111,35	0,00001	25,08	2,81

8-41966

7-8-419

2-11-21-8

MSD

Bijlage 8: Recoveries van de addities van glycine en glycine gecombineerd met kaliumnitraat aan oppervlaktewater-, effluent- en influentmonsters voor de bepaling van totaal stikstof door oxydatie met behulp van UV, stikstof volgens Kjeldahl, ntraat- en nitrietstikstof

monster	additie glycine (mg N/l)	additie KNO3 (mg N/l)	% rec. N- UV	% rec. N-AA	% rec. N-tit	% rec. NO3
standaard	11,25	15,00	100,38	70,53	89,29	104,79
oppervlaktewater I	10,61		96,61	88,31	101,60	
	8,18	7,80	96,53	87,41	97,56	96,53
oppervlaktewater II	9,67		100,31	87,33	99,53	
	5,01	5,46	97,61	78,34	99,20	106,14
oppervlaktewater III	10,30		118,35	91,07	95,49	
	9,07	5,88	102,04	90,90	100,72	97,16
effluent HHUS	19,00		94,11	66,76	71,47	
	2,01	17,80	103,21	53,48	24,38	93,80
effluent ZHEW	17,31		97,95	60,23	101,91	
	15,92	8,66	95,69	58,61	96,58	95,51
effluent TM	3,00		28,17	23,63	28,00	
	28,60	28,60	92,9	65,24	77,52	87,48
influent HHUS	58,21		92,42	86,97	90,53	
	28,60	28,60	44,6	92,67	83,92	1,41
influent ZHEW	40,63		96,95	63,36	95,00	
	17,50	17,51	68,42	76,63	90,29	53,08
influent TM	57,16		100,45	86,47	91,24	
	28,58	28,60	75,59	64,39	83,97	87,70

Bijlage 9: Resultaten van het ILOW-onderzoek naar de invloed van additie van glycine en kaliumnitraat in influent- en effluentmonsters

De resultaten van dit ILOW-onderzoek staan weergegeven in onderzoeksrapportnummer 203 van het Zuiveringschap Limburg (ZL). Hierna volgen de belangrijkste resultaten van dit onderzoek.

INFLUENTEN

monster	glycine-additie (mg N/l)	kaliumnitraatadditie (mg N/l)	recovery (%)
ZHEW			
monster 1	74,6	0	61
	37,3	0	36
Friesland			
monster 1	50,5	0	122
	25,5	25,5	94
monster 2	39,5	0	101
	226	22	97
ZL			
monster 1	60	0	98
	30	30	111
monster 2	64	0	102
	32	32	111
HH West Brabant			
monster 1	40	0	95
	20	20	85
gemiddeld			93
gemiddeld (excl. ZHEW)			102

EFFLUENTEN

monster	glycine-additie (mg N/l)	kaliumnitraatadditie (mg N/l)	recovery (%)
ZHEW			
monster 1	61,1	0	76
	32,5	28,8	96
monster 2	7,1	0	79
	17	13,4	89
Delfland			
monster 1	29,1	0	97
	19,2	19,2	88
Friesland			
monster 1	9,3	0	95
	11	11	93
monster 2	2,15	0	89
	4,6	4,6	94
ZL			
monster 1	4,2	0	93
	2,1	2,1	111
monster 2	1,8	0	98
	0,9	0,9	102
HH West Brabant			
monster 1	16	0	83
	8	8	73
gemiddeld			91
gemiddeld (excl. ZHEW)			93

Bij de rapportage zijn door de indieners de volgende opmerkingen gemaakt:

- Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en waarden (ZHEW):
De glycine is als vaste stof toegevoegd. Gezien de lage recoveries bij de glycine-additie bestaat het vermoeden, dat de glycine niet volledig is opgelost.
- Hoogheemraadschap Delfland (Delfland):
Het onderzochte monster betreft een mengmonster (1:1) van een influent en een effluent.

Bijlage 10: Onderzoeksgegevens van ZHEW en ZL naar de vergelijkbaarheid tussen de UV-methode en de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof

OPPERVLAKTEWATER

Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en waarden

lab.nummer	NO ₂ +NO ₃ (mg N/l)	Nkj (mg N/l)	N-som (mg N/l)	N-UV (mgN/l)	recovery (%)
270724	0,05	7,68	7,73	7,70	99,61
270725	1,86	3,82	5,68	5,75	101,23
270726	3,21	7,66	10,87	10,86	99,91
270727	5,05	3,66	8,71	7,97	91,50
270728	4,71	4,40	9,11	8,70	95,50
270729	5,62	5,00	10,62	10,24	96,42
270730	12,80	1,70	14,50	14,40	99,31
270731	8,78	1,54	10,32	9,93	96,22
270732	16,64	3,06	19,70	19,74	100,20
270733	1,35	4,62	5,97	5,74	96,15
270735	7,46	11,88	19,34	19,61	101,40
270737	0,52	7,32	7,84	7,38	94,13
270738	8,66	9,68	18,34	17,95	97,87
270743	8,89	11,10	19,99	20,87	104,40
270909	11,28	1,52	12,80	12,93	101,02
270910	4,80	2,86	7,66	7,58	98,96
270911	18,59	1,90	20,49	20,72	101,12
270912	3,83	2,36	6,19	5,87	94,83
270913	7,03	2,94	9,97	9,43	94,58
270914	2,58	5,24	7,82	7,28	93,09
270915	6,19	1,32	7,51	7,03	93,61
270916	7,16	0,86	8,02	7,90	98,50
270917	4,07	6,28	10,35	9,83	94,98
270918	9,84	3,60	13,44	14,10	104,91
270919	3,29	1,34	4,63	4,74	102,38
270920	3,37	6,22	9,59	8,53	88,95
270921	0,41	11,14	11,55	9,43	81,65
270922	1,27	10,74	12,01	11,39	94,84
270923	8,39	6,64	15,03	15,32	101,93
270924	0,86	1,22	2,08	1,97	94,71
270926	0,67	3,92	4,59	4,54	98,91
270927	4,22	4,08	8,30	7,70	92,77
270928	3,43	0,66	4,09	4,01	98,04
270929	6,64	2,32	8,96	9,08	101,34
271331	3,30	2,70	6,00	5,85	97,50
271332	6,38	4,94	11,32	11,13	98,32
271333	5,43	3,54	8,97	8,42	93,87
271334	0,09	7,12	7,21	7,54	104,58
271335	0,89	4,38	5,27	5,53	104,93
271336	0,68	5,44	6,12	6,22	101,63
271337	3,30	2,56	5,86	5,50	93,86
271338	0,03	11,86	11,89	11,75	98,82
271339	1,23	2,64	3,87	3,84	99,22
271341	0,08	16,22	16,30	16,56	101,60
271342	3,16	0,82	3,98	3,75	94,22
271343	1,52	2,62	4,14	4,12	99,52
271344	1,37	7,34	8,71	8,13	93,34
271345	5,19	11,90	17,09	15,57	91,11
271346	1,23	1,22	2,45	2,34	95,51
271347	1,23	1,98	3,21	3,00	93,46
271348	9,45	1,40	10,85	10,03	92,44

lab.nummer	NO2 + NO3 (mg N/l)	Nkj (mg N/l)	N-som (mg N/l)	N-UV (mgN/l)	recovery (%)
271349	5,10	8,20	13,30	12,00	90,23
271486	2,96	1,16	4,12	3,66	88,83
271487	4,08	0,42	4,50	4,55	101,11
271488	3,77	4,86	8,63	8,03	93,05
271489	4,59	6,60	11,19	10,03	89,63
*271490	3,58	0,98	4,56	2,87	62,94
271491	4,15	0,30	4,45	4,59	103,15
271492	2,22	5,26	7,48	7,07	94,52
271493	1,20	7,40	8,60	7,01	81,51
*271494	4,65	1,78	6,43	3,21	49,92
*271495	3,53	1,32	4,85	3,55	73,20
*271496	3,60	1,22	4,82	3,02	62,66
*271497	2,86	2,68	5,54	3,17	57,22
271498	0,30	3,06	3,36	3,10	92,26
271499	1,26	5,34	6,60	6,05	91,67
271500	1,66	2,04	3,70	3,38	91,35
271501	1,20	2,30	3,50	3,40	97,14
271502	1,50	2,64	4,14	4,07	98,31
271503	0,55	5,04	5,59	5,10	91,23
271504	1,57	3,32	4,89	4,67	95,50
271505	0,22	2,62	2,84	2,62	92,25
271508	1,89	0,96	2,85	2,79	97,89
271509	0,87	0,60	1,47	1,48	100,68
271510	2,17	0,60	2,77	2,62	94,58
271511	2,98	0,70	3,68	3,73	101,36
271512	23,42	3,32	26,74	27,55	103,03
271513	1,64	4,26	5,90	5,87	99,49
271514	1,73	3,94	5,67	5,49	96,83
271515	0,34	2,80	3,14	2,96	94,27
*271516	0,45	2,40	2,85	1,83	64,21
271517	0,20	4,34	4,54	4,17	91,85
271518	0,02	5,82	5,84	6,35	108,73
271519	0,27	1,06	1,33	1,30	97,74
271564	1,94	3,22	5,16	4,99	96,71
271565	0,02	0,78	0,80	0,65	81,25
271566	0,38	6,34	6,72	6,53	97,17
271567	0,06	5,52	5,58	5,48	98,21
271568	0,41	3,72	4,13	3,87	93,70
271572	0,66	0,58	1,24	1,26	101,61
271573	1,65	2,08	3,73	3,61	96,78
271574	1,97	2,40	4,37	4,21	96,34
271575	0,03	2,60	2,63	2,64	100,38
271567	0,43	1,76	2,19	2,12	96,80
271577	0,13	1,92	2,05	1,86	90,73
*271578	0,06	3,20	3,26	2,17	66,56
271579	0,00	2,98	2,98	2,77	92,95
271633	1,85	1,08	2,93	2,57	87,71
*271634	0,40	0,88	1,28	1,00	78,13
*271655	0,04	2,16	2,20	1,51	68,64
271658	0,22	1,68	1,90	1,59	83,68
*271659	0,63	2,34	2,97	2,14	72,05
271660	2,48	2,28	4,76	4,36	91,60
271661	2,81	1,80	4,61	4,19	90,89
271662	1,63	1,60	3,23	3,02	93,50
271663	0,41	1,48	1,89	1,99	105,29
271664	0,85	2,70	3,55	3,49	98,31
*271665	0,38	1,20	1,58	1,22	77,22
271666	5,94	2,34	8,28	7,78	93,96
271081	5,17	8,52	13,69	13,65	99,71
271082	9,01	15,50	24,51	25,02	102,08
271085	2,16	1,16	3,32	3,20	96,39

lab.nummer	NO2 + NO3 (mg N/l)	Nkj (mg N/l)	N-som (mg N/l)	N-UV (mgN/l)	recovery (%)
271086	1,87	0,74	2,61	2,65	101,53
271087	2,27	10,48	12,75	13,11	102,82
271090	1,43	11,62	13,05	13,87	106,28
271093	3,07	1,36	4,43	4,17	94,13
271094	2,15	5,98	8,13	7,91	97,29
271095	1,84	3,92	5,76	5,73	99,48
271096	0,42	6,64	7,06	6,42	90,93
271097	1,22	2,08	3,30	2,97	90,00
271099	0,67	6,72	7,39	7,65	103,52
271100	4,06	0,92	4,98	4,99	100,20
271101	1,11	3,46	4,57	4,27	93,44
271102	1,62	1,84	3,46	3,49	100,87
271104	0,62	1,00	1,62	1,62	100,00
271105	0,72	4,86	5,58	5,13	91,94
271106	1,63	2,96	4,59	4,41	96,08
271107	5,15	2,80	7,95	8,01	100,75
271108	1,38	3,04	4,42	4,40	99,55
271110	0,19	2,08	2,27	2,10	92,51
271111	0,41	0,94	1,35	1,43	105,93
271112	0,89	2,08	2,97	3,02	101,68
271113	0,43	1,54	1,97	1,93	97,97
271114	2,94	1,14	4,08	4,04	99,02
271115	1,05	1,00	2,05	1,99	97,07
271116	0,83	1,06	1,89	1,96	103,70
271117	0,88	1,36	2,24	2,28	101,79
271118	1,03	0,92	1,95	1,86	95,38
*271119	0,67	2,04	2,71	2,16	79,70
271120	2,79	6,28	9,07	8,88	97,91
271961	10,18	1,10	11,28	11,67	103,46
271962	21,96	1,72	23,68	24,52	103,55
271963	17,23	1,60	18,83	19,76	104,94
271964	0,86	1,84	2,70	2,83	104,81
271965	6,30	1,48	7,78	7,96	102,31
271966	15,17	2,52	17,69	18,85	106,56
271968	16,84	1,54	18,38	19,25	104,73
271969	24,77	0,92	25,69	27,23	105,99
271970	19,63	0,94	20,57	21,71	105,54
271971	11,80	2,30	14,10	14,21	100,78
271972	0,14	1,14	1,28	1,19	92,97
271973	0,19	4,14	4,33	4,23	97,69
271974	1,43	0,66	2,09	1,91	91,39
271975	23,17	1,26	24,43	25,25	103,36
271976	28,76	1,42	30,18	32,43	107,46
271977	29,76	1,42	31,18	31,58	101,28
271978	21,64	0,62	22,26	22,86	102,70
271979	24,08	0,96	25,04	25,39	101,40
271980	30,65	1,58	32,23	32,37	100,43
271981	18,05	1,16	19,21	19,57	101,87
271982	21,51	1,48	22,99	23,43	101,91
272022	1,10	2,84	3,94	3,79	96,19
272023	1,68	3,96	5,64	5,56	98,58
272024	4,52	4,28	8,80	8,21	93,30
272025	4,56	1,98	6,54	6,24	95,41
272026	5,70	5,08	10,78	10,44	96,85
272027	3,24	7,98	11,22	10,87	96,88
272028	3,42	3,96	7,38	7,16	97,02
272029	1,97	2,96	4,93	5,07	102,84
*272030	1,41	1,28	2,69	2,01	74,72
272031	3,66	4,12	7,78	7,53	96,79
272032	3,68	4,14	7,82	7,47	95,52
272033	2,63	4,92	7,55	7,09	93,91

lab.nummer	NO2 + NO3 (mg N/l)	Nkj (mg N/l)	N-som (mg N/l)	N-UV (mgN/l)	recovery (%)
*272034	2,62	2,08	4,70	6,72	142,98
272035	1,18	3,62	4,80	4,42	92,08
272036	1,16	4,56	5,72	5,59	97,73
272037	4,31	4,46	8,77	8,66	98,75
272038	3,62	6,40	10,02	9,44	94,21
272039	4,84	4,52	9,36	8,90	95,09
272040	3,11	5,30	8,41	7,95	94,53
272587	4,48	2,82	7,30	7,17	98,22
272588	10,31	1,86	12,17	11,35	93,26
272589	3,18	1,78	4,96	4,28	86,29
272590	10,31	4,32	14,63	14,62	99,93
*272591	0,75	3,72	4,47	3,26	72,93
272592	3,80	1,84	5,64	5,33	94,50
272593	2,43	1,84	4,27	4,07	95,32
272594	6,30	2,96	9,26	8,92	96,33
272595	5,50	0,80	6,30	5,92	93,97
272596	5,45	2,46	7,91	7,87	99,49
272597	1,76	1,44	3,20	2,70	84,38
272598	1,95	2,20	4,15	3,41	82,17
272599	3,34	1,92	5,26	4,88	92,78
272600	4,54	8,56	13,10	13,25	101,15
272601	2,42	4,00	6,42	5,25	81,78
272602	1,15	2,06	3,21	2,96	92,21
272603	2,42	2,38	4,80	4,41	91,88
272604	3,76	2,82	6,58	5,88	89,36
272605	3,61	2,82	6,43	5,64	87,71
272670	2,68	4,62	7,30	7,38	101,10
272671	5,95	4,86	10,81	10,60	98,06
272672	4,42	4,96	9,38	9,14	97,44
272673	0,67	2,74	3,41	2,86	83,87
272674	4,26	4,70	8,96	9,02	100,67
272675	3,11	5,94	9,05	9,22	101,88
272676	3,95	6,38	10,33	10,30	99,71
272678	4,15	5,62	9,77	9,85	100,82
272679	3,54	5,70	9,24	9,08	98,27
272680	4,63	6,00	10,63	10,68	100,47
272681	2,66	7,86	10,52	10,42	99,05
272682	2,05	8,38	10,43	10,16	97,41
272683	6,08	4,56	10,64	10,30	96,80
272684	4,17	5,42	9,59	9,24	96,35
272685	2,30	4,52	6,82	6,74	98,83
272686	1,70	3,42	5,12	4,62	90,23
*272687	1,49	1,90	3,39	2,66	78,47
Gemiddeld					95,23

Zuiveringschap Limburg

mp-code	N-som (mg N/l)	N-UV (mg N/l)	recovery (%)
054910W	4,40	3,80	86,36
055360W	2,90	2,40	82,76
055380W	2,10	1,90	90,48
056510W	2,20	3,00	136,36
057510W	3,60	3,40	94,44
*058710W	3,10	2,00	64,52
058910W	4,00	3,50	87,50
060210W	0,70	0,00	
061390W	22,00	19,00	86,36
061410W	2,60	2,40	92,31
062510W	8,80	8,50	96,59
*062610W	2,50	1,70	68,00
*062850W	2,80	1,20	42,86
*063410W	2,60	1,00	38,46
061010W	3,40	3,00	88,24
059510W	4,30	3,90	90,70
056710W	0,90	0,00	
063610W	0,90	0,00	
008190W	12,00	11,00	91,67
014390W	16,00	15,00	93,75
016790W	7,00	7,60	108,57
001510W	6,40	6,30	98,44
006890W	9,60	8,90	92,71
007090W	8,60	8,30	96,51
007485W	6,10	5,90	96,72
050210W	0,60	0,00	
053610W	2,40	2,00	83,33
054210W	4,80	4,20	87,50
054510W	0,80	0,00	
054640W	0,70	0,00	
063710W	8,20	7,60	92,68
*063810W	1,40	1,10	78,57
064410W	3,70	3,30	89,19
064810W	4,30	5,20	120,93
069210W	1,00	0,00	
001590W	7,50	7,10	94,67
050110W	3,10	2,90	93,55
050180W	2,30	2,30	100,00
050710W	4,20	4,10	97,62
051710W	3,40	3,20	94,12
065110W	10,00	10,00	100,00
069798P	2,60	2,70	103,85
069796P	0,70	0,00	
069720P	1,10	0,00	
069799P	5,20	5,10	98,08
Gemiddeld			72,41

INFLUENTEN

Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden

lab.nummer	NO2+NO3 (mg N/l)	Nkj (mg N/l)	N-som (mg N/l)	N-UV (mg N/l)	recovery (%)
270658	0,06	51,50	51,56	49,71	96,41
270665	0,06	71,60	71,66	64,29	89,72
270671	0,05	61,68	61,73	64,96	105,23
270674	0,06	68,40	68,46	64,10	93,63
270677	0,03	45,52	45,55	44,10	96,82
270690	0,06	52,48	52,54	50,03	95,22
271357	0,06	46,48	46,54	46,25	99,38
271358	0,05	41,44	41,49	40,29	97,11
271367	1,65	37,36	39,01	42,03	107,74
271368	3,67	37,20	40,87	42,44	103,84
271369	3,04	36,24	39,28	41,60	105,91
271370	3,13	34,80	37,93	41,10	108,36
271381	0,08	52,74	52,82	50,97	96,50
271521	0,03	72,00	72,03	64,70	89,82
271524	0,04	61,68	61,72	61,62	99,84
271527	0,05	83,70	83,75	80,50	96,12
271531	0,06	66,56	66,62	64,62	97,00
271534	0,04	66,56	66,60	66,82	100,33
271583	0,03	55,92	55,95	53,53	95,67
271589	0,04	71,90	71,94	58,99	82,00
271592	0,05	58,88	58,93	52,75	89,51
271595	0,04	58,70	58,74	54,74	93,19
271596	0,09	55,60	55,69	56,43	101,33
271597	0,02	53,20	53,22	53,62	100,75
271605	0,03	64,80	64,83	59,36	91,56
271611	0,01	62,30	62,31	57,48	92,25
271614	0,03	58,88	58,91	52,96	89,90
271668	0,04	52,72	52,76	49,33	93,50
271669	0,03	49,68	49,71	45,83	92,19
271670	0,03	49,12	49,15	46,17	93,94
271679	2,03	38,64	40,67	41,16	101,20
271680	3,46	37,92	41,38	40,77	98,53
271681	3,95	39,12	43,07	42,54	98,77
271682	3,89	39,12	43,01	42,33	98,42
271695	0,01	60,64	60,65	57,89	95,45
271698	0,01	77,60	77,61	77,19	99,46
272607	0,08	40,10	40,18	37,47	93,26
272610	1,59	28,60	30,19	30,52	101,09
272613	0,91	17,20	18,11	16,33	90,17
272617	0,10	20,72	20,82	20,25	97,26
272625	1,14	31,20	32,34	29,92	92,52
272631	0,03	54,50	54,53	51,97	95,31
*272689	0,07	41,92	41,99	29,87	71,14
272697	0,02	42,64	42,66	41,14	96,44
272705	0,00	45,92	45,92	42,56	92,68
272708	0,02	38,30	38,32	33,92	88,52
272714	0,00	18,55	18,55	17,58	94,77
273001	0,06	30,75	30,81	29,78	96,66
273002	0,08	31,10	31,18	30,81	98,81
273003	0,12	30,50	30,62	30,95	101,08
273009	0,08	40,08	40,16	35,40	88,15
273013	0,06	35,20	35,26	33,11	93,90
273026	0,08	36,70	36,78	30,40	82,65
273032	0,05	35,68	35,73	33,09	92,61
273164	0,06	267,25	267,31	249,08	93,18
273165	0,02	32,80	32,82	33,25	101,31
273166	0,02	35,92	35,94	35,58	99,00

lab.nummer	NO2 + NO3 (mg N/l)	Nkj (mg N/l)	N-som (mg N/l)	N-UV (mg N/l)	recovery (%)
273167	0,06	37,84	37,90	38,18	100,74
273176	3,80	29,44	33,24	32,68	98,32
273177	2,19	31,52	33,71	33,59	99,64
273178	0,05	36,56	36,61	35,72	97,57
273179	5,02	28,24	33,26	32,94	99,04
273189	0,01	40,64	40,65	38,22	94,02
Gemiddeld					95,82

Zuiveringschap Limburg

zuivering	N-som (mg N/l)	N-UV (mg N/l)	recovery (%)
Kaffeberg	49,4	45,58	92,27
	42,1	37,4	88,84
	10,26	8,51	82,94
	30,86	26,08	84,51
Heerlen	22	20,05	91,14
	32	29,16	91,13
	11,00	10,34	94,00
Roermond	50,23	42,48	84,57
Gemiddeld			88,67

EFFLUENTEN

Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden

lab.nummer	NO2 + NO3 (mg N/l)	Nkj (mg N/l)	N-som (mg N/l)	N-UV (mg N/l)	recovery (%)
270661	7,86	1,66	9,52	9,12	95,80
270662	9,41	1,60	11,01	10,24	93,01
270663	9,37	1,82	11,19	10,71	95,71
270668	1,21	1,62	2,83	2,55	90,11
270669	0,97	2,42	3,39	3,04	89,68
270670	1,08	2,04	3,12	2,86	91,67
270673	3,54	8,40	11,94	11,52	96,48
270676	13,06	1,58	14,64	14,10	96,31
270680	1,31	6,62	7,93	7,57	95,46
270681	1,60	1,44	3,04	2,74	90,13
270682	1,62	3,20	4,82	4,83	100,21
270687	1,36	7,02	8,38	7,91	94,39
270688	1,01	3,38	4,39	3,67	83,60
270689	0,79	5,34	6,13	5,79	94,45
270693	4,18	5,44	9,62	9,69	100,73
270694	5,51	5,54	11,05	10,79	97,65
270695	9,87	1,54	11,41	11,00	96,41
271375	36,70	3,56	40,26	39,89	99,08
271376	35,30	5,50	40,80	38,39	94,09
271377	23,38	13,42	36,80	36,24	98,48
271378	31,20	5,88	37,08	37,72	101,73
271379	33,05	6,24	39,29	38,72	98,55
271384	1,00	1,78	2,78	2,44	87,77
271385	1,11	1,20	2,31	2,18	94,37
271386	0,92	1,58	2,50	2,17	86,80
271523	5,51	3,40	8,91	9,08	101,91
271526	4,31	3,24	7,55	7,52	99,60
271529	1,59	2,36	3,95	4,05	102,53
271536	3,94	2,16	6,10	6,88	112,79
271539	5,28	2,16	7,44	7,14	95,97
271542	5,47	6,60	12,07	12,01	99,50

lab.nummer	NO2+NO3 (mg N/l)	Nkj (mg N/l)	N-som (mg N/l)	N-UV (mg N/l)	recovery (%)
271586	8,28	1,60	9,88	8,92	90,28
271587	11,95	1,58	13,53	12,55	92,76
271588	9,74	1,66	11,40	10,51	92,19
271591	10,62	16,56	27,18	25,33	93,19
271594	8,35	1,84	10,19	9,19	90,19
271600	0,57	41,76	42,33	43,36	102,43
271601	0,57	48,16	48,73	48,34	99,20
271602	0,80	45,92	46,72	46,26	99,02
271609	0,22	2,46	2,68	2,42	90,30
271610	1,02	3,08	4,10	3,78	92,20
271613	5,47	2,22	7,69	6,93	90,12
271616	8,05	1,96	10,01	9,33	93,21
271687	27,38	7,58	34,96	37,66	107,72
271688	12,26	21,48	33,74	34,32	101,72
271689	13,91	21,88	35,79	38,00	106,17
271690	25,36	10,30	35,66	37,25	104,46
271691	19,85	14,78	34,63	36,97	106,76
271697	29,06	2,42	31,48	31,97	101,56
271700	8,31	7,32	15,63	16,03	102,56
271704	10,34	2,12	12,46	12,51	100,40
272609	2,83	4,08	6,91	7,09	102,60
272612	1,30	7,04	8,34	7,79	93,41
272615	7,00	1,24	8,24	7,89	95,75
272620	1,12	1,16	2,28	1,95	85,53
272621	0,84	1,30	2,14	1,98	92,52
272622	0,82	1,20	2,02	1,92	95,05
272627	5,25	2,62	7,87	6,89	87,55
272634	5,30	9,42	14,72	13,22	89,81
272635	5,24	8,40	13,64	13,23	96,99
272641	4,62	1,48	6,10	5,76	94,43
272692	1,25	0,86	2,11	2,12	100,47
272693	0,76	1,20	1,96	1,79	91,33
272700	6,89	2,52	9,41	8,81	93,62
272703	10,58	2,44	13,02	12,77	98,08
272707	6,12	2,02	8,14	7,10	87,22
272711	2,88	2,02	4,90	3,95	80,61
272712	1,23	1,56	2,79	2,46	88,17
272713	1,65	1,62	3,27	2,85	87,16
272717	3,11	1,48	4,59	4,11	89,54
272718	4,46	1,26	5,72	5,13	89,69
272719	3,59	1,54	5,13	4,47	87,13
273006	0,48	18,88	19,36	20,08	103,72
273007	0,65	28,80	29,45	29,55	100,34
273008	1,49	22,96	24,45	25,02	102,33
273011	0,68	5,10	5,78	5,71	98,79
*273016	1,34	4,14	5,48	3,29	60,04
273017	1,35	2,10	3,45	2,92	84,64
273018	1,21	1,98	3,19	2,78	87,15
273022	1,52	1,12	2,64	2,54	96,21
273023	2,88	1,74	4,62	4,29	92,86
273024	2,40	1,52	3,92	3,66	93,37
273029	0,86	1,20	2,06	1,73	83,98
*273030	0,34	1,26	1,60	1,25	78,13
273031	0,60	1,14	1,74	1,42	81,61
273184	18,95	7,58	26,53	28,08	105,84
273185	23,55	4,64	28,19	29,31	103,97
273186	20,67	7,98	28,65	30,01	104,75
273187	21,98	6,84	28,82	29,68	102,98
273188	20,74	4,68	25,42	26,32	103,54
273191	2,10	8,92	11,02	11,82	107,26
Gemiddeld					95,05

Zuiveringschap Limburg

zuivering	N-som (mg N/l)	N-UV (mg N/l)	recovery (%)
Kaffeberg	3,91	3,35	85,68
	6,42	6,16	95,95
	7,11	6,69	94,09
	7,25	6,93	95,59
	3,95	3,99	101,01
	3,16	3,11	98,42
	4,51	4,26	94,46
Hoensbroek *	6,51	5,1	78,34
	7,88	7,15	90,74
	7,24	6,19	85,50
	7,64	6,19	81,02
Heerlen	9,89	9,19	92,92
	13,43	13,43	100,00
	16,73	17	101,61
	10,45	9,8	93,78
Susteren	38,3	37,7	98,43
	34,5	33,68	97,62
	39,59	39,06	98,66
	28,82	27,74	96,25
Roermond	29,44	29,6	100,54
	29,69	30,48	102,66
	33,55	33,8	100,75
	27,27	27,07	99,27
	23,94	24,08	100,58
Bosseerveld	8,27	8,12	98,19
	7,66	7,32	95,56
Heugem	23,76	23,04	96,97
	17,97	17,6	97,94
	12,9	11,95	92,64
Gennep	9,38	9,68	103,20
	8,11	5,26	64,86
	8,92	7,37	82,62
Schinveld *	5,4	5,33	98,70
	8,13	7,12	87,58
	15,5	11,93	76,97
	28,76	27,99	97,32
Limmel	23,64	21,76	92,05
	20,44	20,67	101,13
	21,05	20,54	97,58
	26,06	27,39	105,10
	29,59	29,9	101,05
Venlo	34,37	33,62	97,82
	12,21	12,02	98,44
	10,49	11,55	110,10
	15,59	14,93	95,77
	14,62	13,74	93,98
Gemiddeld			94,99

Bijlage 11: Statistische evaluatie onderzoeksgegevens van ZHEW en ZL naar de vergelijkbaarheid tussen de UV-methode en de sommatie van stikstof volgens Kjeldahl, nitraat- en nitrietstikstof

ZHEW

De monsterpunten waar in de tabel in bijlage 10 een • voor staan worden als uitbijters beschouwd en niet in de berekeningen meegenomen.

	oppervlaktewater	effluent	influent
t-toets	3,87	1,49	5,04
theor. t	1,96	1,96	1,96
Chi-kwadraat	126,40	94,46	60,22
theor. Chi-kwadraat	209,40	134,74	102,17

ZL

De monsterpunten waar in de tabel in bijlage 10 een • voor staan worden als uitbijters beschouwd en niet in de berekeningen meegenomen.

	oppervlaktewater	effluent	influent
t-toets	4,81	4,20	4,45
theor. t	1,96	1,96	2,37
Chi-kwadraat	58,33	42,05	20,18
theor. Chi-kwadraat	59,70	77,42	66,62

