

april 2003

Validatie ringonderzoek VGK en VAK in afvalwater

April 2003

Validatie ringonderzoek VGK en VAK in afvalwater

© 2002 Kiwa N.V.
Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag
worden verveelvoudigd,
opgeslagen in een
geautomatiseerd
gegevensbestand, of
openbaar gemaakt, in enige
vorm of op enige wijze, hetzij
electronisch, mechanisch,
door fotokopieën, opnamen,
of enig andere manier, zonder
voorafgaande schriftelijke
toestemming van de uitgever.

Opdrachtgever
LMC

Projectnummer
630000.162.001

Kiwa N.V.
Water Research
Groningehaven 7
Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein

Telefoon 030 60 69 511
Fax 030 60 61 165
Internet www.kiwa.nl

Colofon

Titel

Validatie ringonderzoek VGK en VAK in afvalwater

Projectnummer

630000.162.001

Projectmanager

Ellen van Berkel

Auteur(s)

Gonny de Jong

Inleiding

In 2001 is Kiwa, naar aanleiding van een verzoek van VITO, gestart met de organisatie van ringonderzoeken in de matrix afvalwater. Vanaf 2001 tot op heden zijn zeven ringonderzoeken georganiseerd in de matrix afvalwater, dit betrof zware metalen (4x), PAK (1x), VGK (1x) en VAK (1x). Deze ringonderzoeken zijn speciaal georganiseerd voor Belgische laboratoria, die in het kader van hun Ministeriële erkenning voor het Vlaams Gewest, via VITO deelnamen. In het reguliere jaarprogramma zijn de ringonderzoeken in afvalwater eveneens opgenomen. Dit rapport beschrijft de validatie van VGK en VAK in afvalwater.

Kiwa organiseert al sinds enkele jaren ringonderzoeken voor VGK en VAK in de matrices drink-, grond en oppervlaktewater. De organisatie van ringonderzoeken in deze matrices is geaccrediteerd door de Raad voor Accreditatie op basis van de ILAC-G13 onder nummer R005.

Om te komen tot een accreditatie voor de organisatie van ringonderzoeken voor VGK en VAK in de matrix afvalwater, is in 2003 een validatieonderzoek uitgevoerd. De eindresultaten van dit onderzoek staan weergegeven in voorliggende rapport. Voor de ruwe data van de analyses wordt verwezen naar het laboratoriumarchief. De ruwe data van de statistische analyses zijn terug te vinden in de validatiemap bij de ringonderzoekcoördinator. De gegevens van de betreffende ringonderzoeken zijn terug te vinden in het ringonderzoekdossier 2003.

Inhoud

	Inleiding	1
	Inhoud	2
1	Opzet bereiding en validatieonderzoek	3
1.1	Opzet bereiding	3
1.2	Opzet validatieonderzoek	3
2	Resultaten validatieonderzoek	5
2.1	Homogeniteit	5
2.2	Stabiliteit	6
3	Conclusies en aanbevelingen	8
4	Literatuur	10
I	Resultaten VIO 03-26 en VIO 03-27	11

1 Opzet bereiding en validatieonderzoek

1.1 Opzet bereiding

Zoals eerder vermeld, organiseert Kiwa al enige jaren ringonderzoeken voor VGK en VAK in de matrices drink-, grond- en oppervlaktewater. Deze ringonderzoeken kennen de Youdenopzet. Dat wil zeggen dat de deelnemers twee identieke monsters krijgen aangeboden, waarin alleen een klein concentratieverschil voor de te analyseren parameters is aangebracht. Bij deze ringonderzoeken wordt altijd een standaardoplossing aangeboden.

Voor de matrix afvalwater is wederom gekozen voor een Youdenopzet. De monsters zijn opgenomen in het reguliere programma voor VGK (VIO xx-26) en VAK (xx-27) en er zijn twee additionele ringonderzoeken VGK en VAK in afvalwater (VIO xx-36 en VIO xx-37) opgenomen in het jaarprogramma 2003. Voor VGK geldt het concentratiegebied 2-500 µg/l en VAK 2-200 µg/l.

Als uitgangswater is afvalwater van een tank-cleaning bedrijf (na biologische zuivering) gebruikt. Hieraan worden de diverse componenten geaddeerd, zodat het gewenste concentratieniveau wordt bereikt. De monsters worden tot aan het transport gekoeld opgeslagen en in koelboxen met ijs verstuurd.

De bereiding van de monsters voor het ringonderzoek VGK en VAK in afvalwater wordt uitgevoerd zoals beschreven in KHRO-4.3.4 en het Kookboek RO van het handboek Kiwa ringonderzoeken. Dit zijn dezelfde procedures zoals toegepast bij de bereiding van monsters voor de ringonderzoeken VGK en VAK in de overige matrices. De parameters die in afvalwater worden aangeboden, worden eveneens allemaal in de andere matrices aangeboden.

1.2 Opzet validatieonderzoek

Kiwa heeft als stelling dat validatie van een ringonderzoek plaats vindt in de "moeilijkste" matrix. Tot 2002 was dat oppervlaktewater. Aangezien de matrix afvalwater qua samenstelling sterk variërend kan zijn en afhankelijk van welk type afvalwater als basis wordt gebruikt (industrieel, huishoudelijk, etc.), heeft Kiwa ervoor gekozen om voor de ringonderzoeken VGK en VAK in afvalwater een validatieonderzoek uit te voeren.

Het validatieonderzoek omvat een stabiliteitonderzoek en een homogeniteitonderzoek. Voor het onderzoek naar stabiliteit en homogeniteit is de bereiding van een ringonderzoek nagebootst en is een additie van 25 µg/l van alle componenten aan de monsters gedaan.

Voor stabiliteit betekent dit dat de monsters op de dag van bereiding naar Hydron Advies en diensten zijn getransporteerd. De monsters worden in het begin op twee achter eenvolgende meetdagen geanalyseerd (dag 0 en 1). Deze procedure is herhaald aan het einde van de periode waarin de monsters stabiel geacht worden te zijn. Voor de zekerheid zijn de monsters halverwege

de periode nogmaals geanalyseerd ook weer verdeeld over twee dagen. Voor dit onderzoek betekent dit dat de monsters op dag 0, dag 1, dag 14, dag 15, dag 27 en dag 28 zijn geanalyseerd. Per dag zijn 5 monsters geanalyseerd. Deze procedure ondervangt effecten van de binnen-laboratoriumreproduceerbaarheid.

Voor de homogeniteit zijn tien monsters geanalyseerd in een zo'n kort mogelijk tijdsbestek, dat wil zeggen in dit onderzoek is dat op één dag in één meetserie door één analist. De spreiding in deze resultaten is vervolgens vergeleken met de standaardafwijking van de tussen-laboratoriumreproduceerbaarheid van VIO 03-26 en VIO 03-27.

De verdere uitwerking van de stabiliteit- en homogeniteitgegevens is uitgevoerd conform de procedure KHRO-6.0 zoals beschreven in het handboek Kiwa ringonderzoeken.

De analyse van de monsters is uitbesteed aan Hydron Advies & Diensten te Utrecht.

2 Resultaten validatieonderzoek

2.1 Homogeniteit

Als eerste is fase 1 van de homogeniteitstest uitgevoerd. Hierbij is gekeken of de relatieve spreiding van het groepsresultaat per Youdenpaar berekend uit de ringonderzoeken VIO 03-26 (VGK) en VIO 03-27 (VAK) (S_R) (zie bijlage 1) gedeeld door de relatieve spreiding uit de homogeniteitstest (S_r) groter of gelijk is aan een factor 3,3. De resultaten hiervan staan weergegeven in tabel 2.1 en tabel 2.2.

Tabel 2.1 Resultaten homogeniteitonderzoek VGK in afvalwater 2003.

Parameter	VIO 03-26 S_R (%)	S_r (%)	S_R/S_r	Homogeen Fase 1?
1,1-dichloorethaan	10.3	1.1	9.4	ja
1,2-dichloorethaan	8.7	0.90	9.7	ja
1,1,1-trichloorethaan	13.3	0.82	16.2	ja
1,1,2,2-tetrachloorethaan	14.7	2.1	7.0	ja
1,1,2-trichloorethaan	6.8	1.6	4.3	ja
1,2,3-trichloorpropaan	9.9	n.u.	--	--
Broomchloormethaan	9.5	n.u.	--	--
Broomtrichloormethaan	--	n.u.	--	--
Trichloormethaan	6.2	0.96	6.5	ja
Dibroomchloormethaan	7.9	1.5	5.3	ja
Tetrachloormethaan	18.2	1.3	14.0	ja
Tetrachlooretheen	8.7	1.2	7.3	ja
Trichlooretheen	13.8	0.90	15.3	ja
Tribroommethaan	5.2	0.96	5.4	ja

n.u. = niet uitgevoerd

Tabel 2.2 Resultaten homogeniteitonderzoek VAK in afvalwater 2003.

Parameter	VIO 03-27 S_R (%)	S_r (%)	S_R/S_r	Homogeen Fase 1?
1,2,3-trimethylbenzeen	9.4	2.7	3.5	ja
1,2,4-trimethylbenzeen	17.4	2.4	6.2	ja
Benzeen	9.1	1.2	7.6	ja
Chloorbenzeen	8.6	1.1	7.8	ja
Cyclohexaan	40.1	1.7	23.6	ja
Dimethylbenzeen, meta + para	14.8	1.3	29.0	ja
Dimethylbenzeen, ortho	13.8	1.3	10.6	ja
Ethylbenzeen	11.3	1.2	9.4	ja
Methylbenzeen	9.5	1.1	8.6	ja
Naftaleen	20.5	2.2	9.3	ja
n-propylbenzeen	20.5	2.6	7.9	ja

Op basis van de resultaten uit het homogeniteitonderzoek voor VGK en VAK in afvalwater, kan worden geconcludeerd dat de procedure KHRO 4.3.4, zoals vastgelegd in het kwaliteitshandboek, leidt tot de bereiding van homogene ringonderzoekmonsters in de matrix afvalwater voor VGK en VAK.

2.2 Stabiliteit

Zoals vermeld in hoofdstuk 1, is de stabiliteit in 2003 over verschillende perioden getest, namelijk 14 dagen en 27 dagen. De resultaten staan weergegeven in tabel 2.4. Voor de ruwe data wordt verwezen naar de validatiemap bij de ringonderzoekcoördinator.

Tabel 2.3 Resultaten stabiliteitstest VGK in afvalwater 2003.

Parameter	Stabiel 14 dagen	Stabiel 27 dagen	Opbrengst dag 14 t.o.v. dag 0	Opbrengst dag 27 t.o.v. dag 0
1,1-dichloorethaan	ja	ja	98.5	101.6
1,2-dichloorethaan	ja	ja	100.4	99.2
1,1,1-trichloorethaan	nee	ja	97.5	100.3
1,1,2,2-tetrachloorethaan	nee	ja	104.1	100.8
1,1,2-trichloorethaan	ja	ja	100.8	99.8
1,2,3-trichloorpropaan	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
Broomchloormethaan	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
Broomdichloormethaan	ja	ja	99.8	101.5
Broomtrichloormethaan	n.u.	n.u.	n.u.	n.u.
Trichloormethaan	ja	ja	99.8	100.7
Dibroomchloormethaan	ja	ja	100.4	99.2
Tetrachloormethaan	nee	ja	97.3	99.7
Tetrachlooretheen	nee	nee	96.2	95.9
Trichlooretheen	nee	nee	97.1	95.3
Tribroommethaan	nee	ja	104.1	102.1

n.u. = niet uitgevoerd

Tabel 2.4 Resultaten stabiliteitstest VAK in afvalwater 2003.

Parameter	Stabiel 14 dagen	Stabiel 27 dagen	Opbrengst dag 14 t.o.v. dag 0	Opbrengst dag 27 t.o.v. dag 0
1,2,3-trimethylbenzeen	nee	ja	102.0	98.9
1,2,4-trimethylbenzeen	ja	ja	101.0	97.7
Benzeen	ja	nee	100.9	102.6
Chloorbenzeen	nee	nee	98.2	98.1
Cyclohexaan	nee	ja	94.9	100.3
Dimethylbenzeen, meta + para	nee	ja	97.5	98.8
Dimethylbenzeen, ortho	nee	nee	97.7	98.2
Ethylbenzeen	nee	nee	96.6	97.3
Methylbenzeen	nee	nee	96.8	97.7
Naftaleen	nee	ja	101.9	100.1
n-propylbenzeen	ja	nee	98.4	95.8

Zoals uit tabel 2.3 kan worden opgemaakt, zijn VGK componenten tetrachlooretheen en trichlooretheen m.b.v. de t-toets niet stabiel bevonden over een periode van 27 dagen. De opbrengsten van deze componenten van 27 dagen t.o.v. dag 0 zijn allemaal groter dan 95% en kleiner dan 105%.

Uit tabel 2.4 blijkt dat VAK componenten benzeen, chloorbenzeen, dimethylbenzeen, ortho, ethylbenzeen, methylbenzeen en n-propylbenzeen m.b.v. de t-toets niet stabiel over een periode van 27 dagen. De opbrengsten van deze componenten van 27 dagen t.o.v. dag 0 zijn allemaal groter dan 95% en kleiner dan 105%.

Op basis van deze gegevens kan geconcludeerd worden dat alle componenten voor VGK en VAK stabiel zijn over een periode van 27 dagen. Deze gegevens zullen worden opgenomen in het Kookboek RO dat opgenomen is in het handboek van de Kiwa ringonderzoeken.

Aanbeveling:

- *In KHRO-6.0 onder houdbaarheid een aanvullende procedure opnemen. Dat wil zeggen het opnemen van het vergelijken van een gemiddelde dagopbrengst ten opzichte van dag 0 met de gegevens uit de Shewhartkaarten. Met als eis dat de gemiddelde dagopbrengst ten opzichte van dag 0 binnen 1s van de Shewhartkaart moet vallen om stabiliteit aan te tonen.*
- *In KHRO-6.0 niet meer opnemen dat het kookboek RO als bijlage in het validatierapport wordt opgenomen. Dit genereert alleen extra papier, maar geen additionele informatie*

3 Conclusies en aanbevelingen

In tabel 3.1 staan de eindresultaten van het validatieonderzoek voor de ringonderzoeken zware metalen in afvalwater, zoals uitgevoerd in 2003 vermeld.

Tabel 3.1 Eindresultaten validatie VGK en VAK in afvalwater.

Parameter	Homogeen	Fase ?	Stabiel	Periode	Afgehandeld	Vervolg
1,1-dichloorethaan	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
1,2-dichloorethaan	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
1,1,1-trichloorethaan	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
1,1,2,2-tetrachloorethaan	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
1,1,2-trichloorethaan	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
1,2,3-trichloorpropaan	n.u.	-	-	-	-	Geen
Broomchloormethaan	n.u.	-	-	-	-	Geen
Broomdichloormethaan	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Broomtrichloormethaan	n.u.	-	-	-	-	Geen
Trichloormethaan	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Dibroomchloormethaan	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Tetrachloormethaan	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Tetrachlooretheen	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Trichlooretheen	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Tribroommethaan	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
1,2,3-trimethylbenzeen	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
1,2,4-trimethylbenzeen	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Benzeen	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Chloorbenzeen	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Cyclohexaan	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Dimethylbenzeen, meta + para	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Dimethylbenzeen, ortho	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Ethylbenzeen	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Methylbenzeen	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
Naftaleen	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen
n-propylbenzeen	Ja	1	Ja	27	Ja	Geen

n.u. = niet uitgevoerd.

Uit tabel 3.1 kan worden geconcludeerd dat de procedure voor het bereiden van ringonderzoeken VGK en VAK, KHRO-4.3.4, zoals toegepast bij de matrices drink-, grond- en oppervlaktewater, ook voor afvalwater leidt tot homogene en stabiele ringonderzoekmonsters.

Voor de componenten 1,2,3-trichloorpropaan, broomchloormethaan en broomtrichloormethaan is geen homogeniteit- en stabiliteitonderzoek uitgevoerd. Aangezien alle andere componenten homogeen en stabiel zijn

bevonden, kan worden aangenomen dat deze componenten ook homogeen en stabiel zijn.

De gegevens uit tabel 3.1 zijn verwerkt in het Kookboek RO. De stabiliteitgegevens voor de matrices drink-, grond- en oppervlaktewater zijn voor de in tabel 3.1 genoemde parameters, indien van toepassing, aangepast aan die van afvalwater, aangezien afvalwater nu als moeilijkste matrix wordt beschouwd.

De herhaling van het stabiliteitonderzoek VGK en VAK in de matrix afvalwater zal één keer in de vier jaar plaats vinden voor die parameters daar waar in (inter)nationale normen geen of een kortere houdbaarheid voor opgegeven wordt. De herhaalde stabiliteitstest voor oppervlaktewater komt te vervallen voor die parameters die in afvalwater worden aangeboden. Afvalwater wordt voor VGK en VAK, zoals eerder gezegd, vanaf nu als moeilijkste matrix opgevat.

In 2003 zal accreditatie voor de ringonderzoeken VIO xx-26, VIO xx-27 (afvalwater) en VIO xx36 en VIO xx-37 worden aangevraagd.

Aanbevelingen:

- In KHRO-6.0 onder houdbaarheid een aanvullende procedure opnemen. Dat wil zeggen het opnemen van het vergelijken van een gemiddelde dagopbrengst ten opzichte van dag 0 met de gegevens uit de shewhartkaarten. Met als eis dat de gemiddelde dagopbrengst ten opzichte van dag 0 binnen 1s van de Shewhartkaart moet vallen om stabiliteit aan te tonen.
- In KHRO-6.0 niet meer opnemen dat het kookboek RO als bijlage in het validatierapport wordt opgenomen. Dit genereert alleen extra papier, maar geen additionele informatie.

4 Literatuur

Handboek Kiwa ringonderzoeken

VIO 03-26 (Zware) metalen in afvalwater, G. de Jong, april 2003

VIO 03-27 (Zware) metalen in afvalwater, G. de Jong, april 2003

I Resultaten VIO 03-26 en VIO 03-27

In deze bijlage zijn de resultaten van VIO 03-26 en VIO 03-27 in tabelvorm samengevat.

Tabel I Resultaten VIO 03-26

Parameter	code	U	n	n(a)	Xm (a)	SR (a)	%SR (a)	Opbr. Y. paar (%)
1,1-dichloorethaan	AW7	µg/l	30	30	31.0*	2.2*	7.0*	100.0
1,1-dichloorethaan	AW8	µg/l	30	28	67.6	6.4	9.5	
1,2-dichloorethaan	AW7	µg/l	32	31	101.7	7.9	7.8	102.1
1,2-dichloorethaan	AW8	µg/l	32	30	56.2	4.5	8.0	
1,1,1-trichloorethaan	AW7	µg/l	31	31	34.4	4.6	13.3	105.9
1,1,1-trichloorethaan	AW8	µg/l	31	31	146.3	23.1	15.8	
1,1,2,2-tetrachloorethaan	AW7	µg/l	24	22	13.9	2.0	14.7	115.8
1,1,2,2-tetrachloorethaan	AW8	µg/l	24	23	67.4	13.0	19.3	
1,1,2-trichloorethaan	AW7	µg/l	33	31	110.5	7.5	6.8	104.7
1,1,2-trichloorethaan	AW8	µg/l	33	30	245.1	18.8	7.7	
1,2,3-trichloorpropaan	AW7	µg/l	24	24	10.5	2.8	26.5	106.2
1,2,3-trichloorpropaan	AW8	µg/l	24	24	26.3*	2.6*	9.9*	
Broomchloormethaan	AW7	µg/l	22	22	56.9	6.3	11.0	103.6
Broomchloormethaan	AW8	µg/l	22	21	113.8	10.8	9.5	
Broomdichloormethaan	AW7	µg/l	30	30	21.2	2.3	10.8	112.1
Broomdichloormethaan	AW8	µg/l	30	30	135.3	15.4	11.4	
Broomtrichloormethaan	AW7	µg/l	9	9	81.5	27.3	33.4	
Broomtrichloormethaan	AW8	µg/l	9	7	4.7*	1.4*	29.9*	
Trichloormethaan	AW7	µg/l	32	32	47.5*	3.0*	6.2*	119.0
Trichloormethaan	AW8	µg/l	32	32	89.4*	5.9*	6.6*	
Dibroomchloormethaan	AW7	µg/l	27	26	241.4	19.0	7.9	117.7
Dibroomchloormethaan	AW8	µg/l	27	25	134.9	12.5	9.2	
Tetrachloormethaan	AW7	µg/l	32	32	71.6	13.1	18.2	107.7
Tetrachloormethaan	AW8	µg/l	32	32	14.8	2.9	19.4	
Tetrachlooretheen	AW7	µg/l	33	32	28.6	3.2	11.2	97.1
Tetrachlooretheen	AW8	µg/l	33	32	14.5	1.8	12.2	
Trichlooretheen	AW7	µg/l	33	33	101.6	14.0	13.8	111.9
Trichlooretheen	AW8	µg/l	33	33	151.8	23.0	15.1	
Tribroommethaan	AW7	µg/l	28	28	78.7	9.0	11.4	119.0
Tribroommethaan	AW8	µg/l	28	28	161.6*	8.4*	5.2*	

* Een niet normale verdeling. De gegeven waarden zijn X50, HBK en % HKB.

Tabel II Resultaten VIO 03-27

Parameter	code	U	n	n(a)	Xm (a)	SR (a)	%SR (a)	Opbr. Y. paar (%)
1,2,3-trimethylbenzeen	AW7	µg/l	17	16	56.8	5.2	9.1	101.0
1,2,3-trimethylbenzeen	AW8	µg/l	17	17	145.3*	13.7*	9.4*	
1,2,4-trimethylbenzeen	AW7	µg/l	29	29	28.1	5.5	19.5	93.8
1,2,4-trimethylbenzeen	AW8	µg/l	29	28	110.5	19.3	17.4	
Benzeen	AW7	µg/l	35	34	13.0	1.8	14.0	106.4
Benzeen	AW8	µg/l	35	30	50.8	4.6	9.1	
Chloorbenzeen	AW7	µg/l	32	32	46.1	4.9	10.6	100.6
Chloorbenzeen	AW8	µg/l	32	32	9.3	1.4	14.7	
Cyclohexaan	AW7	µg/l	15	14	53.1	21.3	40.1	94.3
Cyclohexaan	AW8	µg/l	15	14	17.9	6.6	36.6	
Dimethylbenzeen, meta + para	AW7	µg/l	35	34	15.4	3.0	19.7	94.8
Dimethylbenzeen, meta + para	AW8	µg/l	35	35	73.2	10.8	14.8	
Dimethylbenzeen, ortho	AW7	µg/l	35	35	60.4	8.6	14.3	98.2
Dimethylbenzeen, ortho	AW8	µg/l	35	35	28.8	4.0	13.8	
Ethylbenzeen	AW7	µg/l	35	33	81.3	9.2	11.3	103.9
Ethylbenzeen	AW8	µg/l	35	34	23.8	3.5	14.6	
Methylbenzeen	AW7	µg/l	35	31	111.4	10.6	9.5	105.8
Methylbenzeen	AW8	µg/l	35	32	43.2	4.6	10.6	
Naftaleen	AW7	µg/l	26	25	20.0	4.8	24.2	100.1
Naftaleen	AW8	µg/l	26	24	85.0	17.4	20.5	
n-propylbenzeen	AW7	µg/l	27	27	52.4	10.7	20.5	93.3
n-propylbenzeen	AW8	µg/l	27	27	13.5	2.8	20.6	

* Een niet normale verdeling. De gegeven waarden zijn X50, HBK en % HKB..