

**Validatie conserveertermijn
EOX
in water**

Willie van den Berg
Eddy Yedema

Rapportnummer 03.780225

Inhoud

1	Samenvatting	3
2	Inleiding	3
3	Beschrijving proefopzet	3
4	Beschrijving monsters	4
5	Beschrijving methode(n)	5
6	Resultaten	5
7	Conclusie	5
8	Discussie	5
9	Bijlage	6
9.1	Bijlage 1 Rapportage validatie conserveertermijn conform NEN 6402	6
9.2	Bijlage 2 Rapportage validatie conserveertermijn conform NEN 6676	8

1 Samenvatting

De validatie van conserveringstermijn in het kader van SIKB project 55 voor de parameter EOX is op het DWR-laboratorium uitgevoerd bij 5 verschillende matrices, te weten effluent, grondwater, oppervlaktewater, afvalwater van een chemische industrie en afvalwater van een voedingsmiddelenindustrie. Uitgaande van de conserveringstermijnen voor EOX (in alle watertypen) zoals vastgelegd in het (ontwerp) SIKB-protocol 3001 "[conserveringsmethoden en conserveringstermijn van milieumonsters](#)", is proefondervindelijk vast komen te staan dat bij 3 type matrices de concentratie van de EOX binnen 28 dagen niet significant afneemt. Voor de twee andere matrices geldt dat de concentratie EOX niet significant afneemt binnen 4 dagen.

2 Inleiding

Een deel van de in normen beschreven conserveringstermijnen zijn niet op basis van onderzoek vastgesteld. Er is voor dit onderzoek een lijst opgesteld van analyses met een korte conserveringstermijn en analyses die onderdeel zijn van onderzoeken waarbij de gevolgen groot zijn als een nieuw monster moet worden genomen indien de conserveringstermijn wordt overschreden (bijvoorbeeld AP04 onderzoeken). Door FeNeLab-leden zijn onder projectleiding van SIKB aan een tiental analyse/matrix-combinaties onderzoek verricht naar de lengte van de conserveringstermijn. De opzet van het onderzoek is globaal vastgelegd in het onderzoeksprogramma "[Validatie van conserveringstermijnen van milieumonsters](#)" (SIKB, april 2003). De verwachting is dat voor een aantal analyse/matrix-combinaties langere conserveringstermijnen haalbaar zijn op basis van dit onderzoek. Dit rapport bevat de resultaten van het onderzoek naar de lengte van de conserveringstermijn van EOX in water. De uitkomsten worden door het Centraal College van Deskundigen Bodembeheer van SIKB voorgelegd ten behoeve van de besluitvorming aangaande de lengte van de conserveringstermijn, zoals vastgelegd (ontwerp-)SIKB-protocol 3001 "[conserveringsmethoden en conserveringstermijn van milieumonsters](#)".

3 Beschrijving proefopzet

De proef werd zo veel mogelijk uitgevoerd volgens de Werkwijze zoals deze is omschreven in Hoofdstuk 5 van het document "[Onderzoeksprogramma validatie van conserveringstermijnen van milieumonsters](#)".

Vanwege het feit dat niet in alle monstertypen EOX aanwezig was, was het noodzakelijk om te "spiken" (adderen). Voor monsters die conform NEN 6402 werden geanalyseerd werd aldrin als referentiestof (spike-oplossing) gebruikt. Voor monsters die conform NEN 6676 werden geanalyseerd werd trichloorethyleen als referentiestof gehanteerd.

Monsters die conform NEN 6402 werden geanalyseerd, werden in een 25 liter jerrycan intensief gehomogeniseerd. Na homogeniseren werden klaarstaande groene 1 literflessen m.b.v. een inert slangetje gelijkelijk gevuld met het watermonster. Er werd per keer ca. een kwart liter monster in een fles gedaan tot het moment dat iedere fles volledig was afgevuld. Tijdens het verdelen van de monsters over de verschillende flessen, werd regelmatig het 25 litervat intensief gehomogeniseerd.

Monsters die conform NEN 6676 werden geanalyseerd, werden in een 2 liter jerrycan gehomogeniseerd. Na homogeniseren werden klaarstaande 50 ml flesjes m.b.v. een inert slangetje gelijkelijk geheel gevuld met het watermonster.

De monsters werden dus niet aangezuurd met HNO_3 tot een $\text{pH} < 2$ (zoals omschreven in o-NEN-EN-ISO 5667-3:2002) maar worden, indien ze niet gelijk in behandeling werden genomen, weggezet in de koeling bij een temperatuur van 1-5°C.

4 Beschrijving monsters

In totaal werden 5 type watermonsters geanalyseerd:

1. Monster EF-A:
effluent van de RWZI-Westpoort in Amsterdam-West (zonder additie), het betreft een steekmonster;
2. Monster EF-B:
effluent van de RWZI-Westpoort in Amsterdam-West (met additie), het betreft een steekmonster;
3. Monster OP-A:
oppervlaktewater van het IJmeer ter hoogte van IJburg (hoge additie);
4. Monster OP-B:
oppervlaktewater van het IJmeer ter hoogte van IJburg (lage additie);
5. Monster GB-A:
grondwater uit de Bijlmermeer (lage additie);
6. Monster GB-B:
grondwater uit de Bijlmermeer (hoge additie);
7. Monster CI-A:
afvalwater chemische industrie in de verfsector (lage additie);
8. Monster CI-B:
afvalwater chemische industrie in de verfsector (hoge additie);
9. Monster CI-C:
afvalwater chemische industrie dat hoge minerale oliën produceert (hoge additie);
10. Monster VI-A:
afvalwater voedingsmiddelenindustrie (lage additie);
11. Monster VI-B:
afvalwater voedingsmiddelenindustrie (hoge additie);
12. Monster VI-C:
afvalwater voedingsmiddelenindustrie, visolie verwerkend bedrijf (lage additie);

Opmerking: Er is nog een 3^e grondwatermonster uit het centrum van A'dam in het onderzoek betrokken, echter dit grondwater was dusdanig sterk vervuild (extractie- en veiligheidsproblemen) dat dit monster na 2 dagen is afgevoerd.

5 Beschrijving methode(n)

Vanwege de diversiteit van de te analyseren watermonsters, werd het EOX-gehalte enerzijds geanalyseerd conform NEN 6402 (oppervlaktewater, grondwater en effluent) en anderzijds conform NEN 6676 (afvalwater). De bepaling wordt uitgevoerd met behulp van een EOX-apparaat.

Een watermonster wordt in twee trappen met petroleumether geëxtraheerd, éénmaal met pH 2 en éénmaal bij pH 9. Beide fracties worden samengevoegd. Indien conform NEN 6402 wordt gewerkt, vindt er ook nog een concentratiestap plaats door middel van indampen volgens Kuderna-Dänish. Het aldus verkregen extract wordt vervolgens in een oven onder een overmaat aan zuurstof verbrand waarbij waterstof halogeniden worden gevormd. Het verkregen gasmengsel wordt gedroogd over geconcentreerd zwavelzuur en in een titratiecel geleid. In de titratiecel bevindt zich een azijnzuuroplossing als elektrolyt. Vrije halogeenuionen worden in de elektrolyt gebracht en vervolgens met elektronen getitreerd. De hoeveelheid verbruikte stroom is daarbij direct een maat voor de hoeveelheid halogenen (uitgedrukt als chloride).

6 Resultaten

Voor de resultaten wordt verwezen naar de bijlagen. Zo zijn de resultaten voor de effluënten, oppervlaktewater en grondwater gerapporteerd in bijlage 1 en voor afvalwater in bijlage 2.

De evaluatie wordt uitgevoerd op basis van de RSD_f van het homogeniteitsonderzoek omdat in de praktijk is gebleken dat deze waarde beter aansluit bij de gebruikte monsters dan de RSD_R van eerder uitgevoerd validatieonderzoek. Het criterium $Z \leq 2$ wordt gehanteerd voor het doen van een uitspraak.

7 Conclusie

In het ontwerp-SIKB protocol 3001 wordt vermeld dat, indien monsters (alle watersoorten) worden gekoeld tussen 1 en 5°C (NEN 6402/NEN 6676), de conserveringstermijn 3 dagen beslaat voor de EOX.

Uitgaande van de resultaten die zijn verkregen bij het validatieonderzoek van de conserveertermijn voor EOX in de verschillende watertypen, kan worden geconcludeerd dat bij gekoelde opslag en bij een toetsing van $z \leq 2$:

- a. de gehalten EOX in de matrices afvalwater van de chemische industrie, afvalwater van de voedingsmiddelenindustrie en grondwater binnen 28 dagen niet significant afneemt;
- b. de gehalten EOX in de matrices effluent en oppervlaktewater binnen 4 dagen niet significant afneemt.

8 Discussie

Bij de bepaling van de conserveertermijn van EOX in de matrices effluent en oppervlaktewater wordt een duidelijke afname waargenomen na 4 dagen. Dit zou het gevolg kunnen zijn van bacteriologische activiteit in deze monsters. Wellicht zouden dit soort monsters aangezuurd dienen te worden conform de o-NEN-EN-ISO 5667-3:2002.

9 Bijlage

9.1 Bijlage 1 Rapportage validatie conserveertermijn conform NEN 6402

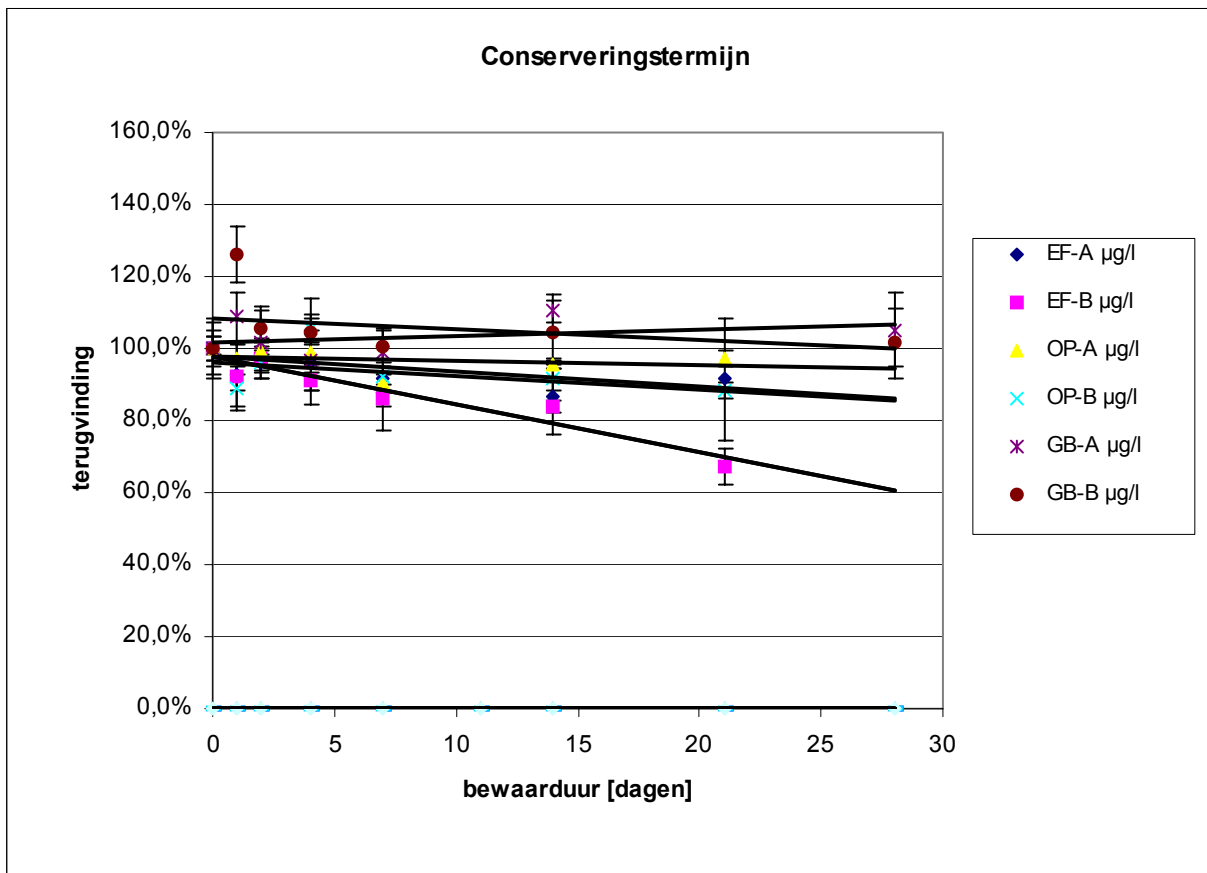
dagen		0	1	2	4	7	14	21	28	RSD _r gem	TBV toets
datum		14-07	15-07	16-07	18-07	28-07	21-07	04-08	11-08		
matrix	Eenh.										
EF-A	µg/l	0,83	0,77	0,80	0,80	0,76	0,72	0,76			
RSD _r	%	3,6	9,1	3,1	11,9	14,5	10,4	17,0		9,9	9,9 (1)
SR- val	%	9,9									
EF-B	µg/l	12,5	11,5	12,2	11,4	10,8	10,5	8,4			
RSD _r	%	4,9	3,7	5,7	2,5	2,2	1,9	5,2		3,7	3,2 (2)
SR- val	%	3,2									
OP-A	µg/l	12,5	12,1	12,4	12,3	11,3	11,9	12,1			
RSD _r	%	3,2	4,1	2,6	1,9	3,0	1,3	2,4		2,6	3,2 (2)
SR- val	%	3,2									
OP-B	µg/l	3,50	3,11	3,36	3,69	3,23	3,21	3,09			
RSD _r	%	1,9	6,1	2,1	3,8	2,5	3,6	2,3		3,2	3,2 (2)
SR- val	%	3,2%									
GB-A	µg/l	2,90	3,15	2,95	2,80	2,87	3,20		3,05		
RSD _r	%	8,4	7,2	10,2	8,4	6,1	3,0		10,2	7,2	7,2 (3)
SR- val	%	7,2									
GB-B	µg/l	10,0	12,6	10,6	10,5	10,1	10,5		10,2		
RSD _r	%	7,4	7,7	4,8	8,9	4,7	10,2		9,9	7,3	7,2 (3)
SR- val	%	7,2									

(1) = door lage additie hogere RSD

(2) = gem. van EF-B, OP-A en OP-B

(3) = gem. van GB-A en GB-B

dagen		0	1	2	4	7	14	21	28
datum		14-07	15-07	16-07	18-07	28-07	21-07	04-08	11-08
matrix	Eenh.								
EF-A	%	100,0	92,8	96,4	96,4	91,6	86,7	91,6	
RSD _r	%	3,6	9,1	3,1	11,9	14,5	10,4	17,0	
z-score		0,0	-0,7	-0,4	-0,4	-0,9	-1,3	-0,9	
EF-B	%	100,0	92,2	97,3	91,0	86,2	83,9	67,2	
RSD _r	%	4,9	3,7	5,7	2,5	2,2	1,9	5,2	
z-score		0,0	-2,4	-0,9	-2,8	-4,3	-5,0	-10,3	
OP-A	%	100,0	97,1	99,2	99,0	90,5	95,6	97,3	
RSD _r	%	3,2	4,1	2,6	1,9	3,0	1,3	2,4	
z-score		0,0	-0,9	-0,3	-0,3	-3,0	-1,4	-0,9	
OP-B	%	100,0	88,9	96,0	105,4	92,3	91,7	88,3	
RSD _r	%	1,9	6,1	2,1	3,8	2,5	3,6	2,3	
z-score		0,0	-3,5	-1,3	1,7	-2,4	-2,6	-3,7	
GB-A	%	100,0	108,6	101,7	96,6	99,0	110,3		105,2
RSD _r	%	8,4	7,2	10,2	8,4	6,1	3,0		10,2
z-score		0,0	1,2	0,2	-0,5	-0,1	1,4		0,7
GB-B	%	100,0	126,0	105,6	104,7	100,6	104,7		101,4
RSD _r	%	7,4	7,7	4,8	8,9	4,7	10,2		9,9
z-score		0,0	3,6	0,8	0,7	0,1	0,7		0,2



9.2 Bijlage 2 Rapportage validatie conserveertermijn conform NEN 6676

Dagen		0	1	2	4	7	14	21	28	RSD _r gem	TBV toets
Datum		29-09	30-09	01-10	03-10	06-10	13-10	20-10	27-10		
matrix	Eenh.										
Cl-A	mg/l	0,74	0,81	0,95	0,78	0,81	0,73		0,74		
RSD _r	%	4,9	1,7	3,5	3,0	4,5	12,9		3,9	4,9	3,96 (1)
SR-val	%	3,96									
Cl-B	mg/l	7,08	7,26	7,11	6,54	6,96	7,05		6,70		
RSD _r	%	3,0	1,6	1,6	8,1	5,8	4,0		4,8	4,1	3,96 (1)
SR-val	%	3,96									
Cl-C	mg/l	7,10	7,05	7,27	6,87	7,11	6,83		6,89		
RSD _r	%	3,2	5,6	0,7	11,7	5,5	2,2		1,1	4,3	3,96 (1)
SR-val	%	3,96									
VI-A	mg/l	0,68	0,73	0,75	0,70	0,73	0,73		0,72		
RSD _r	%	4,7	2,6	3,5	3,8	3,2	2,8		4,4	3,6	3,96 (1)

SR-val	%	3,96									
VI-B	mg/l	6,43	6,83	7,30	7,22	6,88	6,86		7,09		
RSD _r	%	5,3	2,9	2,3	1,4	4,0	3,0		1,7	2,9	3,96 (1)
SR-val	%	3,96									
VI-C	mg/l	4,67	4,63	4,17	4,10	4,33	3,18		4,47		
RSD _r	%	18,3	7,0	13,0	22,1	9,1	26,4		21,0	16,7	16,7 (2)
SR-val	%	16,7									

- (1) = gem. van afvalwater m.u.v. VI-C
(2) = zeer moeilijke matrix

Dagen		0	1	2	4	7	14	21	28
Datum		29-09	30-09	01-10	03-10	06-10	13-10	20-10	27-10
matrix	Eenh.								
CI-A	%	100,0	109,	128,	105,	109,	98,8		100,0
RSD _r	%	4,9	1,7	3,5	3,0	4,5	12,9		3,9
z-score		0,0	2,4	7,2	1,4	2,4	-0,3		0,0
CI-B	%	100,0	102,5	100,4	92,4	98,3	99,6		94,6
RSD _r	%	3,0	1,6	1,6	8,1	5,8	4,0		4,8
z-score		0,0	0,6	0,1	-1,9	-0,4	-0,1		-1,4
CI-C	%	100,0	99,4	102,5	96,8	100,	96,3		97,1
RSD _r	%	3,2	5,6	0,7	11,7	5,5	2,2		1,1
z-score		0,0	-0,2	0,6	-0,8	0,0	-0,9		-0,7
VI-A	%	100,0	107,0	110,0	102,6	107,0	107,0		105,6
RSD _r	%	4,7	2,6	3,5	3,8	3,2	2,8		4,4
z-score		0,0	1,8	2,5	0,7	1,8	1,8		1,4

VI-B	%	100,0	106,2	113,5	112,3	107,0	106,7		110,2
RSD _r	%	5,3	2,9	2,3	1,4	4,0	3,0		1,7
z-score		0,0	1,6	3,4	3,1	1,8	1,7		2,6
VI-C	%	100,0	99,2	89,3	87,8	92,7	68,1		95,7
RSD _r	%	18,3	7,0	13,0	22,1	9,1	26,4		21,0
z-score		0,0	-0,1	-0,6	-0,7	-0,4	-1,9		-0,3

