

1990-03

stora

postbus 80200, 2508 GE den haag ☎ 070-3512710
johan van oldenbarneveldtlaan 5

stichting toegepast onderzoek reiniging afvalwater

BIBLIOTHEEK DE HAFF
Droevenlaaksesteeg 1a
Postbus 241
6700 AE Wageningen

Evaluatie destructiemethoden
voor
bepaling van kwik in zuiveringsslib
en waterbodems

7 JAN 2004

1990-03



	INHOUD	BLZ.
	Ten geleide	2
1	SAMENVATTING	3
2	INLEIDING	4
3	OPZET VAN HET ONDERZOEK	5
3.1	Inleiding	5
3.2	Methoden.	5
4	RESULTATEN	9
4.1	Methodenevaluatie	9
4.1.1	voorbereiding	9
4.1.2	vooronderzoek destructierendement or- ganische kwikverbindingen	10
4.1.3	analyseresultaten	11
4.1.4	verwerking van de analyseresultaten	12
4.2	Het ringonderzoek	21
4.2.1	inleiding	21
4.2.2	voorbereiding	21
4.2.3	statistische verwerking van de resultaten	22
4.2.4	resultaten van het ringonderzoek	23
5	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	27
6	LITERATUUR	28
	BIJLAGE 1 FIGUREN	

Ten geleide

Dit rapport beschrijft twee alternatieven voor NEN 6438, de referentie voor het bepalen van kwik in zuiveringsslib en waterbodems. Beide zijn niet alleen gelijkwaardig aan deze NEN, maar bovendien eenvoudiger en routinematig goed toepasbaar.

Het onderzoek werd op aanbeveling van de Onderzoekadviescommissie* door het algemeen bestuur van de STORA opgedragen aan het Keuringsinstituut voor Waterleidingartikelen KIWA N.V. (projectleider H. van der Jagt), namens de STORA begeleid door een commissie bestaande uit mevrouw C.A. Dogterom (voorzitter), A.H. van den Akker, J.W.F. Cornelissen, drs. R. Masee en J.H. Meeske.

De STORA is dank verschuldigd aan de laboratoria van ILOW**, instituten en ingenieursbureaus die aan het ringonderzoek hebben deelgenomen.

Den Haag, september 1990

De directeur van de STORA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

*

De Onderzoekadviescommissie, die tot dit project adviseerde, bestond uit: prof.ir. J.H. Kop (voorzitter), drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff (secretaris) en ir. J. Boschloo, ir. R. den Engelse, ir. A.E. van Giffen, ir. J.J. de Graeff, prof.dr.ir. J.J. Heijnen, dr.ir. P.J. Huiswaard, ir. C. Kerstens, dr. S.P. Klapijk, ir. A.B. van Luin, ir. Tj. Meijer, ir. L.P. Savelkoul, dr.ir. D.W. Scholte Ubink, ir. M. Tiessens (leden)

**

Integrale Laboratoriumoverleg Waterkwaliteitbeheerders

1 SAMENVATTING

Een evaluatie is uitgevoerd van destructiemethoden voor kwik in zuiveringsslib en waterbodems teneinde een routinematig goed toepasbare- en algemeen aanvaarde analysemethode voor kwik te vinden met een zodanige ontsluitingsmethode dat het kwikgehalte van zuiveringsslib en waterbodems op een juiste en reproduceerbare wijze kan worden bepaald. In de methoden-evaluatie is een zestal destructiemethoden getoetst voor monsters zuiveringsslib, waterbodem en referentiemateriaal en vergeleken met NEN 6438. Op basis van dit onderzoek is besloten welke methoden in een ringonderzoek nader dienden te worden getoetst. Op grond van de methodenevaluatie kan worden geconcludeerd dat de methode Micro-wave gelijkwaardig is aan NEN 6438 en het verschil tussen de methode Micro-wave en NEN 6465 gering is. De uitvoering van beide methoden verschilt ten aanzien van de verwarmingsbron. In NEN 6465 wordt gebruik gemaakt van een open 'reflux' en bij de methode Micro-wave van gesloten teflonvaatjes onder verhoogde druk. Om de vergelijkbaarheid van de methode Micro-wave en NEN 6465 op bredere schaal te toetsen is een ringonderzoek georganiseerd. Aan het ringonderzoek voor de methode Micro-wave heeft een elftal en voor NEN 6465 een twintigtal laboratoria deelgenomen. In het ringonderzoek zijn twee monsters zuiveringsslib, twee monsters gevriesdroogde waterbodem en één monster referentiemateriaal door de deelnemers in enkelvoud geanalyseerd op het drogestofgehalte en in drievoud op kwik met de methode Micro-wave en NEN 6465. Voor de vier monsters en het referentiemateriaal is aangetoond dat de waarden voor NEN 6465 niet significant verschillen van de methode Micro-wave. De reproduceerbaarheid voor de verschillende monsters met NEN 6465 is gelijkwaardig aan de reproduceerbaarheid van de methode Micro-wave. Met deze methoden zijn twee gelijkwaardige, eenvoudiger (minder tijdrovende) alternatieven voorhanden voor NEN 6438.

2 INLEIDING

Voor de bepaling van het totale gehalte aan kwik in zuiveringsslib en waterbodems is door het Nederlands Normalisatie Instituut in september 1986 NEN 6438 gepubliceerd. Deze methode, waarbij het kwik wordt bepaald na destructie van het monster met zwavelzuur en salpeterzuur onder terugvloeiëling, is te bewerkelijk en te tijdrovend om haar op grote aantallen monsters toe te kunnen passen. Er bestaat derhalve een brede belangstelling voor een routinematig beter bruikbare methode. In dit onderzoek is een evaluatie uitgevoerd van verschillende destructiemethoden voor kwik in monsters zuiveringsslib en waterbodem, welke tot nu toe in de praktijk worden toegepast. Deze evaluatie diende een routinematig goed toepasbare analysemethode voor kwik op te leveren met een zodanige ontsluitingsmethode dat het kwikgehalte van zuiveringsslib en waterbodems op juiste en reproduceerbare wijze kan worden bepaald. Op grond van de uitkomsten van de methodenevaluatie zijn methoden geselecteerd, die in een ringonderzoek nader zijn getoetst. De samenhang tussen de beide onderzoeksonderdelen en conclusies worden vermeld in het voorliggende rapport.

3 OPZET VAN HET ONDERZOEK

3.1 Inleiding

Het onderzoek is in twee gedeelten uitgevoerd. Allereerst is in een methodenevaluatie een zestal destructiemethoden bestudeerd voor monsters zuiveringsslib, waterbodems en referentiemateriaal, en vergeleken met NEN 6438. Dit onderdeel diende uitsluitend te geven over de methoden, welke in een ringonderzoek nader zijn getoetst. Deze toetsing is op grond van een statistische beoordeling uitgevoerd. De toegepaste statistische methoden zijn beschreven in hoofdstuk 3.3. Aansluitend is een ringonderzoek uitgevoerd, waarin de geselecteerde methoden zijn getoetst door meer dan tien laboratoria.

Voor de destructie van zuiveringsslib en waterbodems kunnen zowel open als gesloten systemen gebruikt worden, waarbij thermische verhitting of een Micro-wave oven kan worden toegepast. Tevens wordt er een groot aantal verschillende combinaties van zuren en zouten bij toegepast. In hoofdstuk 3.2 volgt een korte omschrijving van de gebruikte destructiemethoden voor kwik.

3.2 Methoden

Hieronder volgt een korte omschrijving van de gebruikte destructiemethoden voor kwik in zuiveringsslib en waterbodems.

- **Methode 1:** Gesloten destructie met een mengsel van zwavelzuur en salpeterzuur (NEN 6438).

Het monster wordt onder terugvloeiende koeling gekookt met een mengsel van zwavelzuur en salpeterzuur. De ontsluiting wordt uitgevoerd in een toestel met een condensaatreservoir.

In het laatste stadium van de destructie wordt het residu geoxydeerd met het salpeterzuur uit het reservoir bij een temperatuur hoger dan 170 °C. Het residu en condensaat worden ten slotte weer samengevoegd.

- **Methode 2:** Open destructie met een mengsel van zoutzuur en salpeterzuur (NEN 6465).

Het monster wordt onder terugvloei koeling twee en een half uur gekookt met een mengsel van zoutzuur en salpeterzuur. Na afkoeling wordt het destruaat overgebracht in een maatkolf van 100 ml.

- **Methode 3:** Destructie met een mengsel van zwavelzuur en salpeterzuur, waaraan kaliumpermanganaat en kaliumpersulfaat zijn toegevoegd (NEN 6449).

Het monster wordt met een mengsel van zwavelzuur en salpeterzuur gemengd. Vervolgens wordt een kaliumpermanganaatoplossing toegevoegd. Na toevoeging van kaliumpersulfaat wordt het mengsel gedurende twee uren verwarmd in een waterbad bij 95 °C. De overmaat aan oxydatiemiddel wordt verwijderd door toevoeging van hydroxylammoniumchloride.

- **Methode 4:** Open destructie met een mengsel van zwavelzuur en kaliumdichromaat, waaraan toegevoegd kaliumpersulfaat (Waterschap De Dommel, afgekort methode GTD).

Het monster wordt in glazen destructiebuizen met een mengsel van zwavelzuur en kaliumdichromaat, waaraan kaliumpersulfaat is toegevoegd, gedurende twee uren onder terugvloei koeling gedestruëerd met behulp van een automatisch destructietoestel. Na afkoeling wordt het destruaat verzameld in een maatkolf van 100 ml.

- **Methode 5:** Open destructie met een mengsel van salpeterzuur en kaliumdichromaat (Provinciale Waterstaat Groningen, afgekort methode PWG).

Het monster wordt met een mengsel van salpeterzuur en kaliumdichromaat gedurende vier uren in een waterbad bij 60 °C verwarmd. Na afkoeling wordt het destruaat in een maatkolf van 100 ml gebracht.

- **Methode 6:** Open destructie met een mengsel van zwavelzuur en salpeterzuur, waaraan toegevoegd een verzadigde oplossing van kaliumpersulfaat (Oosterbeek, afgekort methode Oost).

Het monster wordt samengebracht met een mengsel van zwavelzuur en salpeterzuur. Vervolgens wordt dit mengsel, waaraan een verzadigde oplossing van kaliumpersulfaat is toegevoegd, gedurende twee uren bij een temperatuur van 55 °C verwarmd in een waterbad. (In het voorschrift wordt een temperatuur tussen 25 en 55 °C aangegeven.). Na afkoeling wordt het destruaat verzameld in een maatkolf van 200 ml.

- **Methode 7:** Gesloten destructie met salpeterzuur en zoutzuur in micro-wave oven (methode MW).

Het monster wordt in een teflonvaatje van 120 ml gebracht. Na toevoeging van 10 ml water, 4 ml salpeterzuur en 12 ml zoutzuur wordt het vaatje afgesloten. De oven wordt als volgt ingesteld: 1 minuut 30 %, 4 minuten 80 % en 60 minuten 100 % van 600 W. Na afkoeling tot kamertemperatuur wordt het destruaat in maatkolf van 100 ml gebracht.

- **Kwikanalyse**

Bij alle ontsluitingsmethoden wordt het kwikgehalte bepaald met behulp van koudedamp atomaire absorptiespectrometrie (AAS).

De analyses zijn uitgevoerd volgens de methoden en de richtlijn voor kwaliteitsborging, zoals deze bij KIWA wordt gebruikt (SWI 89.129).

- Statistische analyse

Student-t toets

Deze toets geeft een statistische indicatie van de mate van overeenkomst tussen twee analytische methoden, waarbij wordt nagegaan of de beide methoden hetzelfde gemiddelde resultaat opleveren onder vergelijkbare omstandigheden. De aanduiding (o), d.w.z. binnen tweezijdig en 5 % onbetrouwbaarheid, geeft aan dat er geen reden is te veronderstellen dat de methode in dit opzicht verschilt van NEN 6438. De aanduiding (-), geeft aan dat er reden is te veronderstellen dat de methode in dit opzicht in significante mate verschilt van NEN 6438.

ANOVA-analyse

Deze variantieanalyse geeft informatie over de afwijkingen van respectievelijk het gemiddelde per methode en per monster ten opzichte van het gemiddelde resultaat per monster, de standaardafwijking per methode en per monster ten opzichte van de samengestelde standaardafwijking per monster, en de standaardafwijking per methode en per monster ten opzichte van de samengestelde standaardafwijking per methode. De plussen en minnen geven de afwijking weer van het gemiddelde of standaardafwijking per monster en methode. Vijf van deze plussen of minnen is een afwijking van 1 sigma boven of onder het gemiddelde of standaardafwijking per monster en methode. Een punt wilt zeggen dat deze gelijk aan elkaar zijn.

4 RESULTATEN

4.1 Methodenevaluatie

Het doel van de methodenevaluatie was:

- inzicht te verkrijgen in de juistheid en herhaalbaarheid van de zes destructiemethoden in relatie tot de referentiemethode NEN 6438;
- op basis van statistische analyse van de meetresultaten een destructiemethode te selecteren, die naast NEN 6438 kan worden toegepast op verschillende monsters zuiveringsslib en waterbodem.

4.1.1 voorbereiding

De volgende drie monsters en twee referentiematerialen zijn gebruikt bij de onderlinge vergelijking van de destructiemethoden:

- monster 1: uitgegist zuiveringsslib;
- monster 2: een waterbodemfractie van klei en veen;
- monster 3: een waterbodem bestaande uit zand, klei en veen;
- monster 4: een gecertificeerd referentiemonster BCR 143 bestaande uit grond, vermengd met zuiveringsslib (kwikconcentratie $3,92 \pm 0,23$ mg/kg d.s.)
- monster 5: een gecertificeerd referentiemonster BCR 146 bestaande uit zuiveringsslib van industriële oorsprong (kwikconcentratie $9,49 \pm 0,76$ mg/kg d.s.).

Van deze monsters is tevens het organisch stofgehalte bepaald. De resultaten hiervan zijn voor zuiveringsslib, klei-veen en zand respectievelijk 48, 12 en 8,5 %.

4.1.2 vooronderzoek destructierendement organische kwikverbindingen

Om een indicatie te verkrijgen van het destructierendement voor organische kwikverbindingen is methykwikchloride volgens alle destructiemethoden gedestruueerd. Methykwikchloride is gekozen, daar dit de meest aannemelijke organische kwikverbinding is, die uit de aanwezige kwikverbindingen in het milieu gevormd wordt. De resultaten van deze eenmalige toetsing, waarbij rekening moet worden gehouden met grote verdunningsstappen, zijn vermeld in tabel 1. Op grond van deze resultaten lijken alle methoden, met uitzondering van de methode PWG, een opbrengst van 70 % of meer op te leveren voor de destructie van methyl-kwikchloride.

Tabel 1: Gemiddelde destructierendementen van methykwikchloride.

monster	methode	destructierendement in %						
		1	2	3	4	5	6	7
		NEN 6438	NEN 6465	NEN 6449	GTD	PWG	Oost	Micro- Wave
Methykwikchloride	(CH ₃ ClHg)	94	93	96	78	49	74	73

4.1.3 analyseresultaten

Van elk monster werd het kwikgehalte in zesvoud volgens de zeven destructiemethoden bepaald. De analyses werden uitgevoerd overeenkomstig de beschrijving in paragraaf 3. De individuele meetresultaten zijn weergegeven in tabel 2.

Tabel 2: Individuele kwikconcentraties in mg/kg droge stof van de onderzochte monsters.

monster	methode	kwik concentratie in mg/kg d.s.						
		1 6438	2 6465	3 6449	4 GTD	5 PWG	6 Oost	7 Micro Wave
Monster 1, zui- veringsslib;	I	3.79	4.92	5.39	7.61	3.13	5.81	5.91
	II	5.66	4.63	4.74	4.88	3.53	4.42	6.83
	III	4.25	5.08	4.17	5.10	3.90	6.01	7.02
	IV	6.16	5.18	3.51	4.64	5.73	5.20	6.37
	V	6.38	5.01	4.99	4.54	4.85	5.46	6.52
	VI	6.59	5.49	4.31	4.73	4.23	5.44	6.59
Monster 2, klei en veen;	I	16.2	14.6	13.2	2.80	15.8	14.6	16.1
	II	17.1	13.9	10.4	4.10	11.9	14.3	16.4
	III	15.3	13.2	15.4	4.03	13.6	14.7	17.6
	IV	15.9	13.8	15.7	4.69	14.7	14.7	17.5
	V	18.0	12.6	12.9	1.96	16.8	14.5	16.0
	VI	17.3	9.29	13.6	3.63	13.7	15.2	17.6
Monster 3, zand klei en veen;	I	13.7	11.6	7.22	12.6	12.1	12.0	12.5
	II	12.0	10.2	6.52	14.5	12.7	10.7	13.7
	III	12.6	10.9	7.54	14.0	11.8	12.7	12.5
	IV	13.4	10.3	6.74	14.2	10.1	13.2	13.3
	V	11.7	9.79	7.75	13.2	11.2	11.1	12.9
	VI	12.3	9.30	6.42	11.9	10.9	12.5	13.2
BCR 143, ref. materiaal; *)	I	3.99	3.74	3.13	3.70	3.83	3.03	3.79
	II	3.72	3.74	3.44	3.44	3.88	3.25	3.97
	III	4.47	4.64	3.84	3.43	4.14	3.49	4.08
	IV	3.91	3.68	3.79	3.54	3.93	3.71	3.98
	V	3.89	3.71	3.53	3.96	4.00	----	4.01
	VI	3.91	3.69	4.30	3.88	3.93	----	3.87
BCR 146, ref. materiaal. **)	I	10.1	10.3	8.59	6.15	8.05	7.16	9.15
	II	9.47	9.75	3.57	6.33	8.06	6.58	9.30
	III	9.30	10.0	7.76	6.31	9.48	8.24	9.23
	IV	10.1	10.0	8.57	6.38	9.78	8.61	9.67
	V	9.84	9.43	6.99	6.41	11.4	----	9.17
	VI	9.54	8.84	8.48	5.60	11.7	----	9.80

Opmerking: *) kwikconcentratie 3.92 +/- 0.23 mg/kg;

**) kwikconcentratie 9.49 +/- 0.76 mg/kg.

In tabel 3 zijn de gemiddelde kwikconcentraties en relatieve standaardafwijkingen per monster en methode weergegeven.

Tabel 3: Gemiddelde en relatieve standaardafwijking van de kwikconcentraties van monsters zuiveringsslib, waterbodern en referentiematerialen.

monster	kwik concentratie in mg/kg d.s.*							
	methode	1	2	3	4	5	6	7
		NEN 6438	NEN 6465	NEN 6449	GTD	PWG	Oost	Micro- Wave
Monster 1, zuiveringsslib;	gemidd.	5.47	5.05	4.52	5.25	4.23	5.39	6.54
	r.s.d.	21.5	5.7	14.8	22.3	22.2	10.4	6.0
Monster 2, klei en veen;	gemidd.	16.6	12.9	13.5	3.53	14.4	14.6	16.9
	r.s.d.	6.0	14.7	14.1	28.0	12.0	2.1	4.6
Monster 3, zand klei en veen;	gemidd.	12.6	10.3	7.03	13.4	11.4	12.0	12.9
	r.s.d.	6.1	7.8	8.0	7.5	8.1	2.6	3.6
Monster 4, BCR 143 ref. materiaal;	gemidd.	3.98	3.84	3.67	3.66	3.95	3.37	3.95
	r.s.d.	6.5	9.9	10.9	6.3	2.4	8.6	2.5
Monster 5, BCR 146 ref. materiaal.	gemidd.	9.71	9.72	7.66	6.19	9.74	7.65	9.38
	r.s.d.	3.4	5.4	15.7	5.0	16.1	12.2	3.0

*Er zijn geen uitbijters verwijderd. Het aantal waarnemingen is zes per methode. Voor methode Oosterbeek zijn voor BCR 143 en 146 vier waarnemingen gebruikt.

4.1.4 verwerking van de analyseresultaten

De statistische analyse volgens de Student-t toets van de zes destructiemethoden met de destructie volgens NEN 6438 is weergegeven in tabel 4.

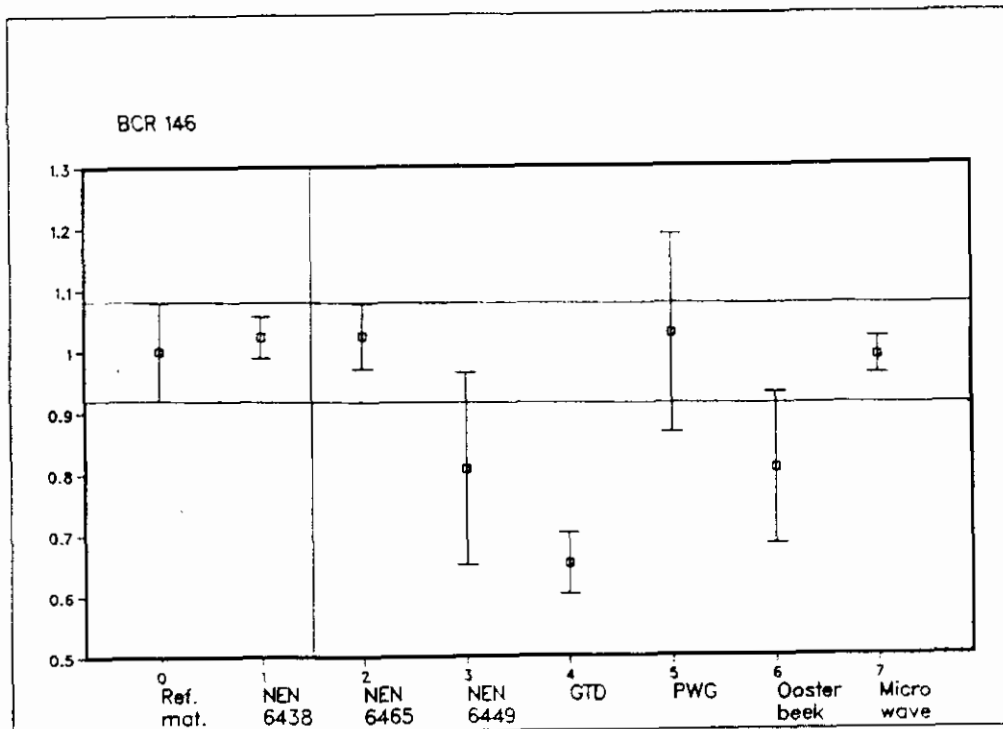
Tabel 4: Statistische vergelijking volgens de Student-t toets van de zes destructiemethoden met de destructiemethode volgens NEN 6438 (tweezijdig, 5 % onbetrouwbaarheid).

monster	Student-t toets					
	2 NEN 6465	3 NEN 6449	4 GTD	5 PWG	6 Oost	7 Micro- Wave
Monster 1, zuiverings-slib;	o	o	o	o	o	o
Monster 2, klei en veen;	-	-	-	-	-	o
Monster 3, zand klei en veen;	-	-	o	-	o	o
Monster 4, BCR 143 ref. materiaal;	o	o	o	o	-	o
Monster 5, BCR 146 ref. materiaal.	o	-	-	o	-	o

De methode Micro-wave wijkt voor geen van de vijf monsters significant af van NEN 6438. De methoden volgens NEN 6465, NEN 6449, GTD, PWG en Oosterbeek wijken wel af van NEN 6438. Nadere beschouwing van deze toetsing levert het volgende op: NEN 6449 en de methode GTD wijken af voor wat betreft BCR 146. De methode Oosterbeek voor de beide referentiematerialen BCR 143 en 146. De methode PWG en NEN 6465 geven geen afwijking voor de referentiematerialen, echter wel voor monster 2 en 3. In de vergelijking tussen NEN 6438 en de andere methoden is bij een verdere keuze ervan uitgegaan, die methoden te handhaven, die zoveel mogelijk voor wat betreft de juistheid en reproduceerbaarheid met NEN 6438 overeenkomen.

Ter verduidelijking van de statistische informatie uit tabel 3 en 4 zijn de resultaten ook grafisch weergegeven. De figuren bestaan uit twee delen, gemarkeerd door een verticale scheidingslijn. Links van deze scheidingslijn heeft de figuur betrekking op de gemiddelde concentratie van en de spreiding in de waarnemingen voor het gecertificeerde referentiemateriaal (bron BCR) en de gemiddelde concentratie en spreiding van de waarnemingen volgens NEN 6438. Rechts ervan heeft de figuur betrekking op de gemiddelde concentratie en spreiding van de getoetste methoden. In figuur 1 worden de resultaten van de destructiemethoden voor het referentiemateriaal BCR 146 weergegeven.

Figuur 1: Grafische weergave van de resultaten van het referentiemateriaal BCR 146 voor de zeven destructiemethoden.



Op de Y-as worden verhoudingsgetallen weergegeven van de gemiddelde concentraties van de methoden en de gemiddelde concentratie, die opgegeven is voor het referentiemateriaal en de bijbehorende standaardafwijkingen. Op de X-as zijn de methoden en het referentiemateriaal vermeld. Het referentiemateriaal is op 1.0 gesteld en de bandbreedte van de standaardafwijking van dit materiaal is berekend op basis van de informatie van BCR en weergegeven in de figuren. De figuren 3 t/m 5 (bijlage 1) zijn, in tegenstelling tot het referentiemateriaal, afgeleid van resultaten welke zijn verkregen volgens NEN 6438. Op grond van figuur 1 kan worden geconcludeerd dat de methoden NEN 6438, NEN 6465 en Micro-wave binnen de bandbreedte van het referentiemateriaal blijven. De gemiddelde concentratie voor methode PWG valt binnen de bandbreedte, echter het spreidingsinterval wijkt aanzienlijk af van genoemde methoden. Figuur 6 (bijlage 1) geeft weer dat, met uitzondering van NEN 6449, methode GTD en Oosterbeek, alle methoden met hun gemiddelde concentratie binnen de bandbreedte van het referentiemateriaal BCR 143 blijven. Voor wat betreft de spreiding is alleen voor de methode PWG en Micro-wave de spreiding kleiner in vergelijking met de opgegeven spreiding van het referentiemateriaal. De gemiddelde concentraties voor de monsters in de figuren 3,4 en 5 en de bijbehorende standaardafwijkingen geven verschillen te zien bij vergelijking met de bandbreedte van NEN 6438. Op grond van de Student-t toets en de bovengenoemde figuren kan worden geconcludeerd dat de methode Micro-wave gelijkwaardig is aan NEN 6438. Het verschil tussen de andere methoden en NEN 6438 is gering.

Om nadere informatie over verschillen in afwijkingen van de methoden met NEN 6438 te verkrijgen is een variantieanalyse (ANOVA) uitgevoerd. Het resultaat van de ANOVA-analyse is vermeld in tabel 5. Deze ANOVA-analyse is uitgevoerd op alle waarnemingen, waarbij geen uitbijters zijn verwijderd. Methode Oosterbeek is niet meegenomen in de ANOVA-analyse vanwege een onvolledig aantal waarnemingen voor monster 4 en 5.

Monster 2 is voor methode GTD een uitbijter, zodat dit monster niet wordt meegenomen in de ANOVA-analyse. De methode GTD is er bijgehouden om een volledig beeld te verkrijgen.

Tabel 5: Variantie-analyse (ANOVA).

Afwijkingen van het gemiddelde per methode en per monster ten opzichte van het gemiddelde resultaat per monster.							
monster	gemidd.	NEN 6438	NEN 6465	PWG	Micro-wave	NEN 6449	GTD
1	5.174	+	.	----	+++++	---	.
3	11.294	++	--	.	+++	-----	++++
4	3.844	++	.	+	+	---	---
5	8.736	+++	+++	+++	++	---	-----
Afwijkingen van de standaardafwijking per methode en per monster ten opzichte van de samengestelde standaardafwijking per monster.							
samengestelde							
monster	st.afw.	NEN 6438	NEN 6465	PWG	Micro-wave	NEN 6449	GTD
1	0.849	+	---	.	--	-	+
3	0.776	.	.	.	-	-	+
4	0.272	.	+	--	---	++	.
5	0.863	---	-	++++	---	+	---
Afwijkingen van de standaardafwijking per methode en per monster ten opzichte van de samengestelde standaardafwijking per methode.							
monster		NEN 6438	NEN 6465	PWG	Micro-wave	NEN 6449	GTD
1		+++	--	.	.	.	++
3		.	++	.	+	-	+
4		---	-	----	---	--	---
5		--	.	++	.	++	---
samengestelde							
st.afwijking		0.735	0.532	1.028	0.338	0.767	0.794

Opmerking: +++++ = 1 sigma, ----- = 1 sigma, . = gelijkwaardig.

Bespreking van de ANOVA-analyse uit tabel 5:

- eerste segment (horizontaal vergelijken)

NEN 6449 en methode GTD wijken af van het gemiddelde in negatieve zin (meer dan één sigma). NEN 6438 en methode Micro-wave lijken op elkaar (positieve afwijking van het gemiddelde), waarbij NEN 6438 de referentiemethode is. NEN 6465 en PWG geven dezelfde verschillen te zien.

- tweede segment (horizontaal vergelijken)

Methode Micro-wave blijkt hier de kleinste afwijking van de standaardafwijking te hebben. Methode PWG heeft een afwijking van standaardafwijking van bijna één sigma voor het referentiemateriaal BCR 146.

- derde segment (verticaal vergelijken)

Alle methoden variëren in hun afwijking van de samengestelde standaardafwijking. Hierbij valt op dat de methode Micro-wave over de vier monsters de kleinste spreiding heeft.

Op basis van respectievelijk de Student-t toets, beschouwing van de figuren en de verschillen in afwijkingen in de ANOVA-analyse vallen de methoden NEN 6449, GTD, PWG en Oosterbeek af om de volgende redenen:

NEN 6449 en methode GTD vallen af vanwege de verschillen in het gemiddelde, welke groter zijn dan één sigma. De methode PWG valt af vanwege zijn grotere standaardafwijking en de binnenlaboratoriumspreiding voor monster 5. Methode Oosterbeek valt af vanwege zijn afwijking van de juistheid voor de referentiematerialen.

Verschillen in NEN 6465 en methode Micro-wave met NEN 6438 zijn gering. Om de zekerheid van een goede keuze voor de in het ringonderzoek te toetsen methoden te vergroten is besloten de ANOVA te herhalen op NEN 6438, NEN 6465 en de methode Micro-wave. Het resultaat van de tweede ANOVA-analyse is vermeld in tabel 6.

Tabel 6: Variantie-analyse (ANOVA), indruk van mogelijke verschillen tussen methoden en monsters.

Afwijkingen van het gemiddelde per methode en per monster ten opzichte van het gemiddelde resultaat per monster.				
monster	gemidd.	NEN 6438	NEN 6465	Micro-wave
1	5.686	-	---	++++
2	15.463	++	-----	+++
3	11.970	++	-----	+++
4	3.931	.	-	.
5	9.608	+	+	--

Afwijkingen van de standaardafwijking per methode en per monster ten opzichte van de samengestelde standaardafwijking per monster.				
samengestelde				
monster	st.afw.	NEN 6438	NEN 6465	Micro-wave
1	0.734	+++	---	--
2	1.314	-	++	-
3	0.695	.	.	-
4	0.271	.	++	---
5	0.393	.	+	-

Afwijkingen van de standaardafwijking per methode en per monster ten opzichte van de samengestelde standaardafwijking per methode.			
monster	NEN 6438	NEN 6465	Micro-wave
1	++	---	.
2	+	++++	+++
3	.	.	.
4	---	---	---
5	--	--	-
samengestelde	0.796	0.971	0.459
standaard afw.			

Opmerking: +++++ = 1 sigma, ----- = 1 sigma, . = gelijkwaardig.

Bespreking van de ANOVA-analyse in tabel 6:

- eerste segment (horizontaal vergelijken)

Hier valt op dat de referentiematerialen weinig of geen afwijkingen te zien geven tussen de methoden. Echter, waar de concentraties van de monsters onbekend zijn, geeft Micro-wave hogere resultaten dan NEN 6465 en vergelijkbare resultaten met NEN 6438.

- tweede segment (horizontaal vergelijken)

Afwijkingen in de standaardafwijking komen hier niet zo sterk tot uitdrukking. Hier valt op dat de methode Micro-wave per monster de kleinste spreiding heeft.

- derde segment (verticaal vergelijken)

Monster 2 geeft zowel voor NEN 6465 als voor de methode Micro-wave een grotere afwijking van de standaardafwijking ten opzichte van de samengestelde standaardafwijking te zien. Het lijkt erop dat de destructie volgens beide methoden voor het monster klei en veen moeilijker gaat. De afwijkingen van de standaardafwijking ten opzichte van de samengestelde standaardafwijking blijkt voor de vijf monsters voor de methode Micro-wave het geringst te zijn.

Op grond van ANOVA-analyse blijken de verschillen tussen NEN 6438, NEN 6465 en Micro-wave uiterst gering te zijn. Ondanks verwerping van NEN 6465, op basis van Student-t toets, is daarom naast de methode Micro-wave als tweede methode NEN 6465 gekozen. Tevens heeft voor NEN 6465 meegewogen, dat deze methode algemeen aanvaard is.

Er kan op grond van het onderzoek worden geconcludeerd, dat de methode Micro-wave gelijkwaardig is aan NEN 6438. Het verschil tussen de methode Micro-wave en NEN 6465 is uiterst klein.

Het verschil in uitvoering van de methode Micro-wave en NEN 6465 betreft de verwarmingsbron; in NEN 6465 wordt verder gebruik gemaakt van een open 'reflux' en bij de methode Micro-wave van gesloten teflonvaatjes onder druk. Om de vergelijkbaarheid van de methode Micro-wave en NEN 6465 op bredere schaal te toetsen, is besloten beide methoden in een ringonderzoek nader te evalueren.

4.2 Het ringonderzoek

4.2.1 inleiding

In het ringonderzoek worden meetgegevens verzameld van de methoden NEN 6465 en Micro-wave, en vervolgens statistisch verwerkt. De statistische informatie geeft inzicht om te kunnen beoordelen of deze methoden voor de kwikbepaling naast NEN 6438 kunnen worden toegepast voor zuiveringsslib en waterbodems.

4.2.2 voorbereiding

De deelnemers in het ringonderzoek kregen vijf monsters ter analyse aangeboden: een tweetal monsters zuiveringsslib, twee waterbodemmonsters en een gecertificeerd referentiemateriaal BCR 146. De waterbodemmonsters zijn vooraf gevriesdroogd door het laboratorium van de Dienst Binnenwateren/RIZA. Het Bedrijfslaboratorium voor grond- en gewasonderzoek te Oosterbeek heeft vervolgens de waterbodemmonsters gezeefd, gehomogeniseerd en verdeeld over de monsterflesjes. De monsters zuiveringsslib zijn onder roeren homogeen verdeeld in Winchester flessen. Het gecertificeerde referentiemateriaal BCR 146 is gemengd en verdeeld over de monsterflesjes. De deelnemers zijn uitvoerig geïnstrueerd over de uitvoering van de te gebruiken methoden. De destructievoorschriften zijn meegestuurd en bindend verklaard. De deelnemers is verzocht de vijf monsters in drievoud te analyseren volgens bijgesloten voorschriften en tevens om het gehalte aan droge stof van de monsters te bepalen in verband met de biologische activiteit van de monsters. De monsters werden tot het begin van het onderzoek gekoeld en in het donker opgeslagen. Met het onderzoek is binnen een week na ontvangst begonnen.

4.2.3 statistische verwerking van de resultaten

De meetresultaten van de deelnemers zijn via het verwerkingsprogramma INTLAB, gebaseerd op ISO 5725, verwerkt. In dit programma zijn de meetresultaten getoetst volgens Cochran en Dixon.

Toelichting:

De in diverse tabellen aangegeven symbolen hebben de volgende betekenis:

Xm	het gemiddelde van de individuele resultaten van alle deelnemers
S	de standaardafwijking behorende bij het gemiddelde
RSD	de relatieve standaardafwijking
% TF	de relatieve totale fout volgens McFarren

De voetnoot Xmc betekent dat de beschreven waarden zijn berekend na eliminatie van Dixon-uitschieters. Deze zijn vastgesteld met behulp van het INTLAB computerprogramma, hetgeen gebaseerd is op de ISO-5725 norm (tweezijdig, 1 % onbetrouwbaarheid). De beoordelingen "goed", "matig" en "slecht" zijn op basis van McFarren-criteria en wel na eliminatie van eventuele Dixon-uitschieters. De Cochran-toets werd toegepast om de binnenlaboratoriumspreiding vast te stellen. Hoge waarden van T (Cochran tabel-waarde) werden na toetsing verworpen op grond van kritieke waarden van T met behulp van het INTLAB computerprogramma.

4.2.4 resultaten van het ringonderzoek

In de tabellen 7, 8 en 9 zijn de resultaten van het ringonderzoek weergegeven.

Tabel 7: Resultaten ringonderzoek van 8 november 1989.
Droogrest, bepaald volgens NEN 6620.

PARAMETER MONSTER	NIVEAU	Xm	S	RSD	%TF	AANTAL DEELN.	NA DIXON	Xmc	Sc	RSDc	%TFc	OOB- DEEL
Droogrest, % I	a.n.	2.28	0.05	2.07	-	24	24	4.22	0.05	1.40	-	
Droogrest, % II	a.n.	4.25	0.15	3.44	-	24	23					
Droogrest, % III	a.n.	98.23	0.69	0.70	-	21	21					
Droogrest, % IV	a.n.	98.62	0.59	0.60	-	21	21					
Droogrest, % V	a.n.	97.57	0.97	1.00	-	20	20					

Tabel 8: Resultaten ringonderzoek van 8 november 1989.
Kwik, bepaald volgens NEN 6465.

PARAMETER MONSTER	NIVEAU	Xm	S	RSD	%TF	AANTAL DEELN.	NA DIXON	Xmc	Sc	RSDc	%TFc	OOB- DEEL
Hg mg/kg ds I	a.n.	2.71	0.55	20.17	-	20	19	2.66	0.56	20.88	-	
Hg mg/kg ds II	a.n.	4.55	0.85	18.77	-	20	19					
Hg mg/kg ds III	a.n.	0.87	0.18	20.90	-	20	20					
Hg mg/kg ds IV	a.n.	3.48	0.52	14.97	-	20	20					
Hg mg/kg ds V	9.49	8.99	1.58	17.62	38.66	20	20					

Tabel 9: Resultaten ringonderzoek van 8 november 1989.
Kwik, bepaald volgens de methode Micro-wave.

PARAMETER MONSTER	NIVEAU	Xm	S	RSD	%TF	AANTAL DEELN.	NA DIXON	Xmc	Sc	RSDc	%TFc	OOB- DEEL
Hg mg/kg ds I	a.n.	2.72	0.74	27.16	-	11	11					
Hg mg/kg ds II	a.n.	4.29	0.67	15.58	-	11	11					
Hg mg/kg ds III	a.n.	0.82	0.11	12.98	-	11	11					
Hg mg/kg ds IV	a.n.	3.50	0.36	10.17	-	11	11					
Hg mg/kg ds V	9.49	9.05	0.82	9.09	22.01	11	11					

De deelnemers hebben de monsters in drievoud geanalyseerd. Deze meetresultaten zijn getoetst volgens zowel Dixon als Cochran. In tabel 10 zijn de relatieve standaardafwijkingen voor de herhaalbaarheid van de resultaten van het ringonderzoek voor NEN 6465 en methode Micro-wave weergegeven.

Tabel 10: Overzicht van de relatieve standaardafwijkingen voor de herhaalbaarheid van de resultaten van het ringonderzoek van 8 november 1989 voor NEN 6465 en de methode Micro-wave.

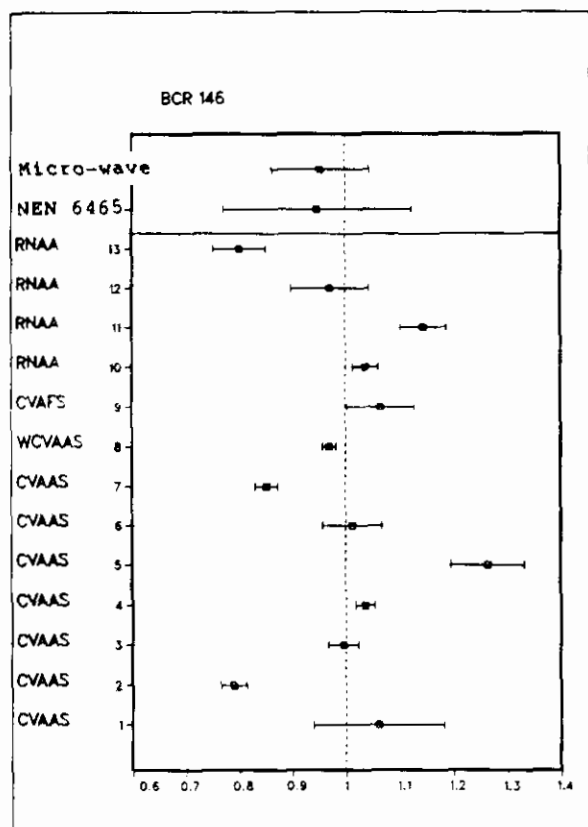
monster	Relatieve standaardafwijking herhaalbaarheid	
	NEN 6465	Micro-Wave
Monster 1, zuiveringsslib;	10.8	11.1
Monster 2, zuiveringsslib;	6.3	5.2
Monster 3, waterbodem;	8.7	8.3
Monster 4, waterbodem;	4.8	4.0
Monster 5, BCR 146 ref. materiaal.	5.6	5.3

De homogeniteit van de monsters zuiveringsslib wordt bevestigd door de resultaten van het drogestofgehalte, waarvan de spreiding respectievelijk 2,1 en 1,4 % bedraagt. Uit de resultaten van het ringonderzoek blijkt dat de gemiddelde concentratie bij de methode Micro-wave dichter bij de opgegeven waarde voor BCR 146 ligt dan in het geval van NEN 6465.

Op grond van de McFarrentoets kan worden geconcludeerd dat de totale fout van de methode Micro-wave kleiner is dan voor NEN 6465.

De relatieve standaardafwijkingen zijn voor de methode Micro-wave, met uitzondering van monster 1, kleiner dan voor NEN 6465. Dit is eveneens het geval voor de relatieve standaardafwijkingen voor de herhaalbaarheid. Om inzicht te verkrijgen in de kwaliteit van de resultaten van de methoden ten opzichte van internationaal aanvaarde methoden zijn de gemiddelde concentraties en standaardafwijkingen vergeleken met de gegevens van BCR, die tot certificering van dit materiaal hebben geleid. In figuur 2 wordt een overzicht van de resultaten gegeven voor het gecertificeerde referentiemateriaal BCR 146 en de gegevens van BCR. Hierin worden verhoudingsgetallen weergegeven van de gemiddelde concentratie per methode, die tot certificering heeft geleid, gedeeld door de gemiddelde concentratie van het gecertificeerde materiaal (9,49 mg/kg d.s.). De gegevens van BCR voor de standaardafwijking van deze methoden zijn op dezelfde manier verwerkt. De gemiddelde concentratie voor het gecertificeerde materiaal voor de methode volgens NEN 6465 en Micro-wave en de daarbij behorende standaardafwijkingen zijn toegevoegd aan het overzicht.

Figuur 2: Overzicht van de resultaten van het ringonderzoek voor het gecertificeerde referentiemateriaal BCR 146 en de gegevens van BCR, die tot certificering van dit referentiemateriaal hebben geleid.



Afkortingen figuur

- CVAAS Cold vapour atomic absorption spectrometry
- WCVAAS Wickbold(CVAAS)
- RNAA Neutron activation analysis
- CVAFS Cold vapour atomic fluorescence spectrometry
- 6465 NEN 6465/CVAAS
- MW Micro-wave/CVAAS

Omschrijving destructiemethoden

- Methode CVAAS 1, HNO₃/V2O₅, 160 °C, 15 min., additie van H₂SO₄, 160 °C, 15 min;
- Methode CVAAS 2, HNO₃/HF;
- Methode CVAAS 3, H₂SO₄/HNO₃/KMnO₄;
- Methode CVAAS 4, HNO₃, 160 °C, 12 uur;
- Methode CVAAS 5, HNO₃/H₂SO₄/KMnO₄;
- Methode CVAAS 6, pyrolyse bij 800 °C;
- Methode CVAAS 7, HNO₃/HClO₃/HClO₄, 110 °C, 2-5 uur.

De gemiddelden van methode Micro-wave en NEN 6465 vallen binnen de bandbreedte van BCR 146. De standaardafwijking van NEN 6465, zoals is bepaald in het ringonderzoek, is groter dan de standaardafwijking van de methode Micro-wave maar blijft echter binnen het opgegeven betrouwbaarheidsinterval van BCR 146.

Er kan worden geconcludeerd dat voor beide methoden de resultaten, die in het ringonderzoek zijn gevonden, vergelijkbaar zijn met de resultaten volgens de omschreven destructiemethoden in het certificeringsonderzoek van BCR 146.

5 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Op basis van de methodenevaluatie kan worden geconcludeerd, dat naast de referentiemethode NEN 6438 de methoden volgens Micro-wave en NEN 6465 goed toepasbaar zijn voor het bepalen van kwik in monsters zuiveringsslib en waterbodem.

Het ringonderzoek, waaraan is deelgenomen door twintig laboratoria voor de methode NEN 6465 en door elf laboratoria voor de methode Micro-wave, heeft aangetoond dat voor monsters zuiveringsslib, waterbodem en referentiemateriaal de resultaten van de methode Micro-wave en NEN 6465 niet significant verschillen. De juistheid en reproduceerbaarheid voor de monsters is voor beide methoden gelijkwaardig. Met deze methoden zijn gelijkwaardige, eenvoudiger alternatieven voorhanden voor de NEN 6438.

De uitvoering van beide methoden verschilt alleen technisch en betreft de verwarmingsbron. In NEN 6465 wordt gebruik gemaakt van een open 'reflux' en bij de methode Micro-wave van gesloten teflonvatjes onder verhoogde druk. De zuren hebben dezelfde concentraties. Het verdient derhalve aanbeveling om Micro-wave als mogelijke verwarmingsbron in NEN 6465 op te nemen.

6 LITERATUUR

PRICE, W.J. (1983). "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption."

MITRA, S. (1986). "Mercury in the ecosystem."

COLINET, E., GRIEPING, B. (1983). "BCR information of the certification of BCR No 146 and 143."

VAN ROOIJ, M.A.F.P. e.a. (1989). "Kwaliteitsbeheersing van routinematig uitgevoerde chemische bepalingen." Rapport SWI 89.129, Nieuwegein (KIWA)

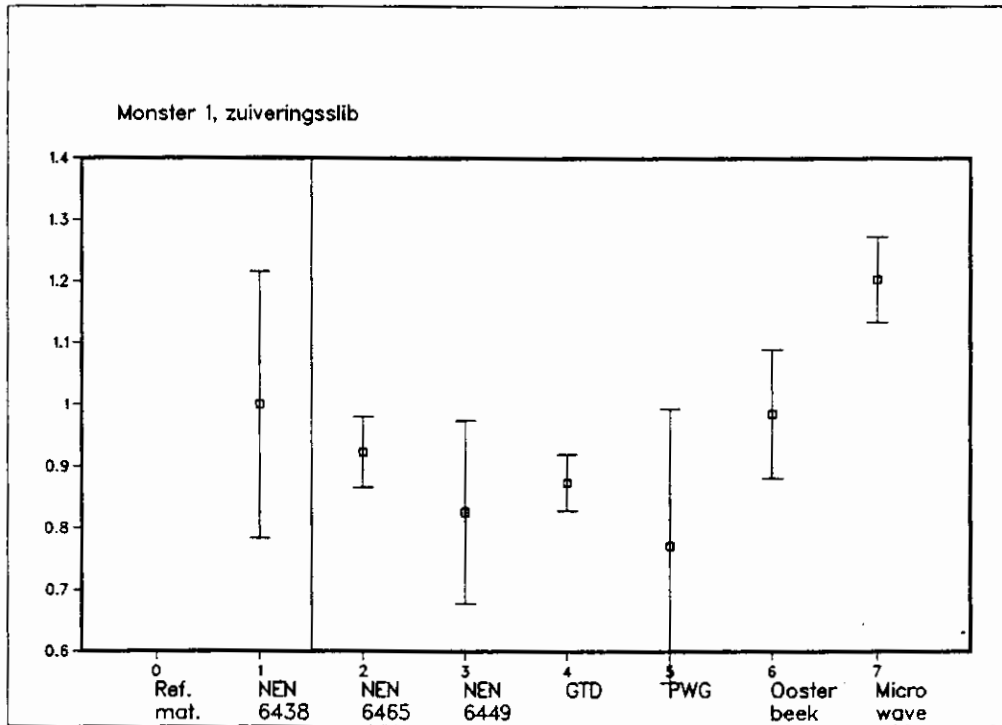
GROENNOU, J.Th. e.a. (1981). "Statistische aspecten aangaande de verwerking van vergelijkend interlaboratoriumonderzoek resultaten." Rapport SWE-354, Nieuwegein (KIWA)

ISO 5725 (1986). "Precision of test methods--Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by interlaboratory tests."

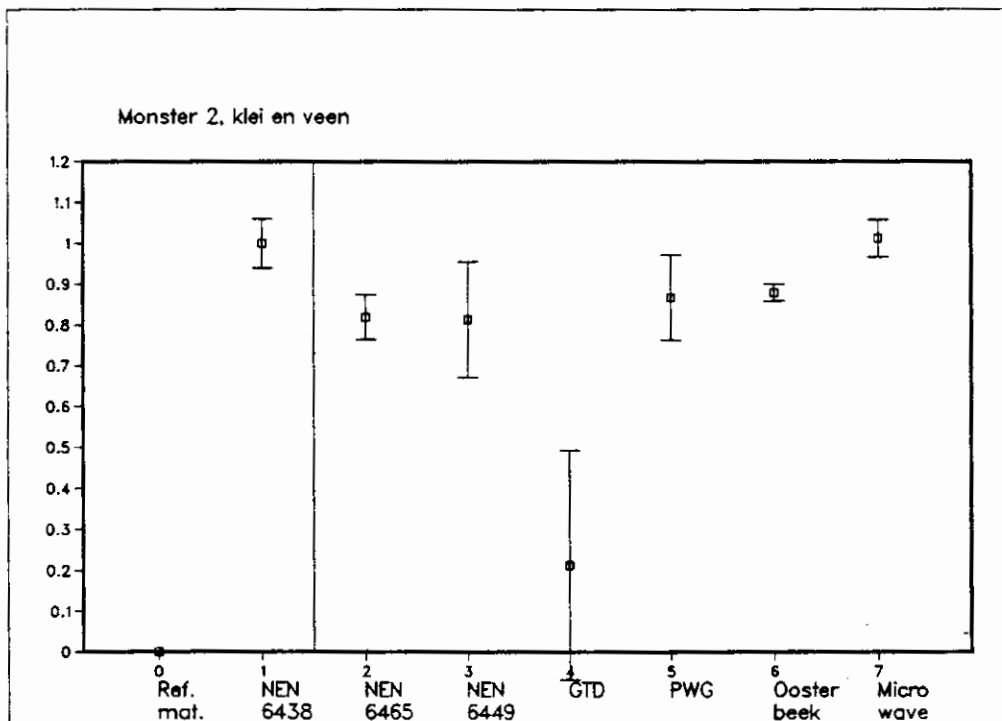
BIJLAGE 1

Bijlage 1. Figuren

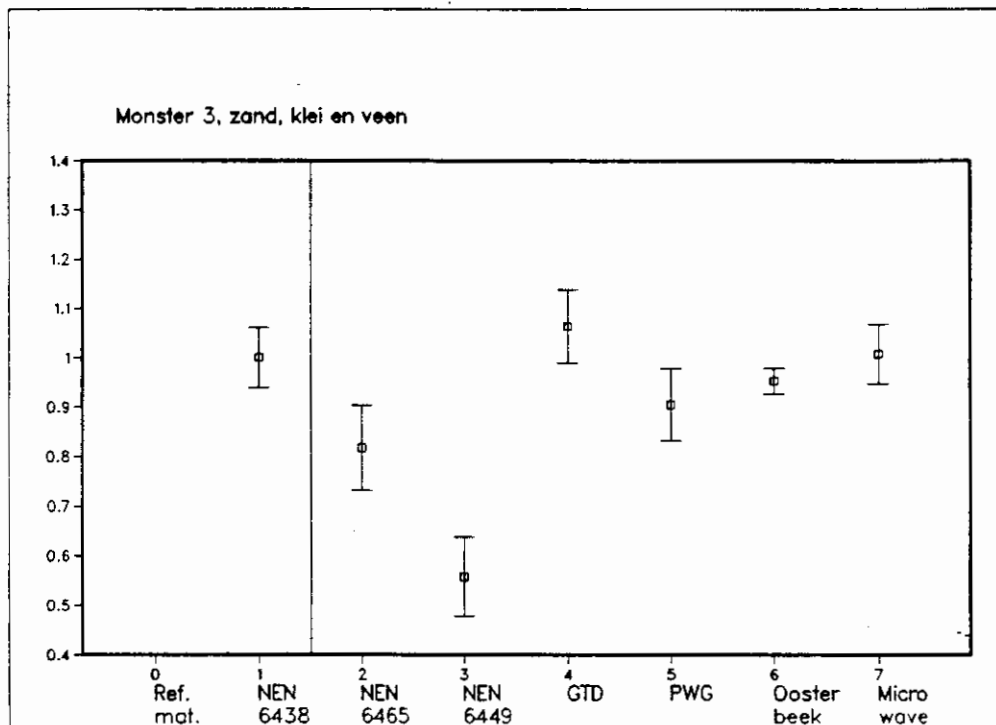
Figuur 3: Monster 1, zuiveringsslib



Figuur 4: Monster 2, klei en veen



Figuur 5: Monster 3, zand, klei en veen



Figuur 6: Monster 4, BCR 143

