

**Onderzoeksrapport van validatie van conserveringstermijn
van totaal en vrij cyanide in grond.**

Analytico Milieu B.V.
November 2003

INHOUDSOPGAVE

1. SAMENVATTING.....	3
2. INLEIDING.....	4
3. BESCHRIJVING PROEFOPZET.....	4
4. BESCHRIJVING MONSTERS.....	4
5. BESCHRIJVING METHODE(N).....	5
5.1 Monstervoorbehandeling.....	5
5.2 Analyse.....	5
6. RESULTATEN	5
6.1 Totaal cyanide in grond.....	5
6.2 Vrij cyanide in grond.....	5
7. CONCLUSIE.....	6
8. BIJLAGEN	
8.1 Meetresultaten monster 1	
8.2 Meetresultaten monster 2	
8.3 Meetresultaten monster 3	
8.4 Meetresultaten monster 4	
8.5 Meetresultaten monster 5	
8.5 Meetresultaten monster 6	

1. SAMENVATTING

Een deel van de in normen beschreven conserveringstermijnen is 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 totaal en vrij cyanide in grond. Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van monsters afkomstig van twee verschillende locaties van voormalige gasfabrieken.

Uit de gevonden resultaten blijkt dat de stabiliteit van vrij cyanide in grondmonsters beperkt is. De conserveringstermijn voor vrij cyanide in grond zou op basis van dit onderzoek kunnen worden verlengd tot 5 dagen, ware het niet dat door het uitvoeren van een correctie wegens het aanmaken van nieuwe mengmonsters op dag 5 de resultaten minder betrouwbaar zijn. Nader onderzoek zal moeten aantonen of een conserveringstermijn van 5 dagen, in plaats van de gestelde 3 dagen in (ontwerp-)SIKB protocol 3001, te rechtvaardigen is.

De stabiliteit van totaal cyanide in grondmonsters is groot. In de praktijk ligt het gehalte vrij cyanide dusdanig laag ten opzichte van het totaal cyanide gehalte dat de beperkte stabiliteit van vrij cyanide geen significante invloed heeft op stabiliteit. De conserveringstermijn voor totaal cyanide in grond kan op basis van dit onderzoek worden verlengd tot 21 dagen, wat een aanzienlijke verruiming is ten opzichte van gestelde 3 dagen in (ontwerp-)SIKB protocol 3001 "Conserveringsmethoden en conserveringstermijnen van milieumonsters". Wanneer aannemelijk is dat het aandeel vrij cyanide in de monsters aanzienlijk hoger is dan in de monsters van dit onderzoek, dan dient de conserveringstermijn van vrij cyanide te worden aangehouden.

2. INLEIDING

Een deel van de in normen beschreven conserveringstermijnen is 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 totaal en vrij cyanide in grond. 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 "Conserverings-methoden en conserveringstermijn van milieumonsters".

3. BESCHRIJVING PROEFOPZET

De onderzoeksopzet is vastgelegd in SIKB document "Onderzoeksprogramma validatie van conserveringstermijnen van milieumonsters" project 55, versie 1, 29 april 2003.

Het verkrijgen van monsters die cyanide in de gewenste concentraties bevatten zoals in onderstaande tabel zijn aangegeven, bleek geen eenvoudige opgave. Daarom is een selectie gemaakt op basis van de beschikbare monsters die gedurende de looptijd van het onderzoek aan het laboratorium zijn aangeboden.

Op basis van de resultaten van de monsters die ter analyse zijn aangeboden zijn op één locatie één monsterpunt en op een tweede locatie 5 bemonsteringspunten geselecteerd.

	S (mg/kg)	I (mg/kg)	C _{ag} (mg/kg)	20*C _{ag} (mg/kg)	0,6*1 ⁻¹ (mg/kg)	Indicatie gewenst niveau (mg/kg)
cyanide (vrij)*	1	20	1	20	200	5-20
cyanide (complex)*	5	50	1	20	30	5-20

Tabel 1: Overzicht gewenst concentratie niveau van testmonsters

4. BESCHRIJVING MONSTERS

Op 25 juni 2003 is op de locatie van een voormalige gasfabriek een monster genomen (monster 1). Deze grond heeft een lutumgehalte van 0 tot 5 % en een organisch stof gehalte van 0 tot 5 %.

Op 10 oktober 2003 zijn op een andere locatie (ook een voormalige gasfabriek) 10 monsters genomen op 5 bemonsteringspunten. Deze grond heeft een kleigehalte van 10 tot 15 % en een organisch stof gehalte van 2 tot 5 %.

Direct na aankomst op het laboratorium zijn van de monsters van 20 oktober per bemonsteringspunt mengmonsters gemaakt (monster 2 t/m 6) en is de eerste analyse ingezet. De mengmonsters waren niet voldoende groot om het volledige onderzoek ermee te kunnen uitvoeren, daarom zijn op 15 oktober met het resterende monstermateriaal wederom mengmonsters gemaakt waarmee het onderzoek is vervolgd.

	Monsternr.	[CN vrij] mg/kg ds	[CN totaa] mg/kg ds	Droge stof (%)
1	1311756	2,3	20	90,8
2	1423596	<1,0	1,0	72,8
3	1423607	1,0	344	65,0
4	1423608	<1,0	2,8	75,3
5	1423609	1,4	10	73,6
6	1423610	<1,0	1	69,5

Tabel 2. Monstergegevens

5. BESCHRIJVING METHODE(N)

5.1 Monstervoorbehandeling

Indien van toepassing zijn per bemonsteringspunt uit de twee deelmonsters mengmonsters gemaakt, welke vervolgens zijn gehomogeniseerd.

Na het inzetten van de eerste analyses zijn de monsters koel (1-5°C) en donker opgeslagen.

Op de aangegeven dagen zijn de monsters in 2-3voud ingewogen afhankelijk van het beschikbare materiaal.

5.2 Analyse

Op dag 0 is het droge stof gehalte van monster 1 in 8-voud en van monsters 2 t/m 6 in 5-voud bepaald volgens W0104.

De monsters zijn op totaal- en vrij cyanide geanalyseerd volgens NEN 6655 "Water en bodem – Fotometrische bepaling van het totale gehalte aan cyanide en het gehalte aan vrij cyanide met een doorstroomanalysestelsel".

6. RESULTATEN

In bijlage 8.1 t/m 8.6 staan de verwerkte resultaten van de 6 onderzochte monsters. Deze resultaten zijn geëvalueerd op basis van de RSD van het homogeniteitonderzoek, omdat in de praktijk is gebleken dat deze waarde beter aansluit bij de gebruikte monsters dan de RSD van het validatieonderzoek van de analysemethode. Als criterium wordt een Z-score toegepast van $Z \geq -2$.

Op de resultaten van monsters 2 t/m 6 is een correctie toegepast voor het opnieuw aanmaken van mengmonsters op dag 5.

Bij alle monsters geldt dat de monsterhomogeniteit een rol speelt bij het eenduidig interpreteren van de data.

6.1 Totaal cyanide in grond

Bij monster 1 vindt op dag 3 en 13 dagen weliswaar een overschrijding van Z-score < -2 plaats, maar op dag 6 en 20 zijn de Z-scores weer positief. Hierdoor is er nauwelijks sprake van een dalende trend.

Met uitzondering van monster 2 en 6, waar het gehalte totaal cyanide op aantoonbaarheidsgrensniveau (1,0 mg/kg ds) ligt, komen er bij de monsters 2 t/m 6 binnen een termijn van 21 dagen geen overschrijdingen van Z-scores < -2 voor.

6.2 Vrij cyanide in grond

Alleen in monster 1, 3 en 5 ligt de beginconcentratie vrij cyanide boven de aantoonbaarheids-grens (1,0 mg/kg ds). Bij monster 1 is na dag 6 de Z score < -2, bij monster 3 is na dag 5 de Z-score < -2 en bij monster 5 komen geen Z-scores < -2 voor.

7. CONCLUSIE

Uit de gevonden resultaten blijkt dat de stabiliteit van vrij cyanide in grondmonsters beperkt is. De conserveringstermijn voor vrij cyanide in grond zou op basis van dit onderzoek kunnen worden verlengd tot 5 dagen, ware het niet dat door het uitvoeren van een correctie wegens het aanmaken van nieuwe mengmonsters op dag 5 de resultaten minder betrouwbaar zijn. Nader onderzoek zal moeten aantonen of een conserveringstermijn van 5 dagen, in plaats van de gestelde 3 dagen in (ontwerp-)SIKB protocol 3001, te rechtvaardigen is.

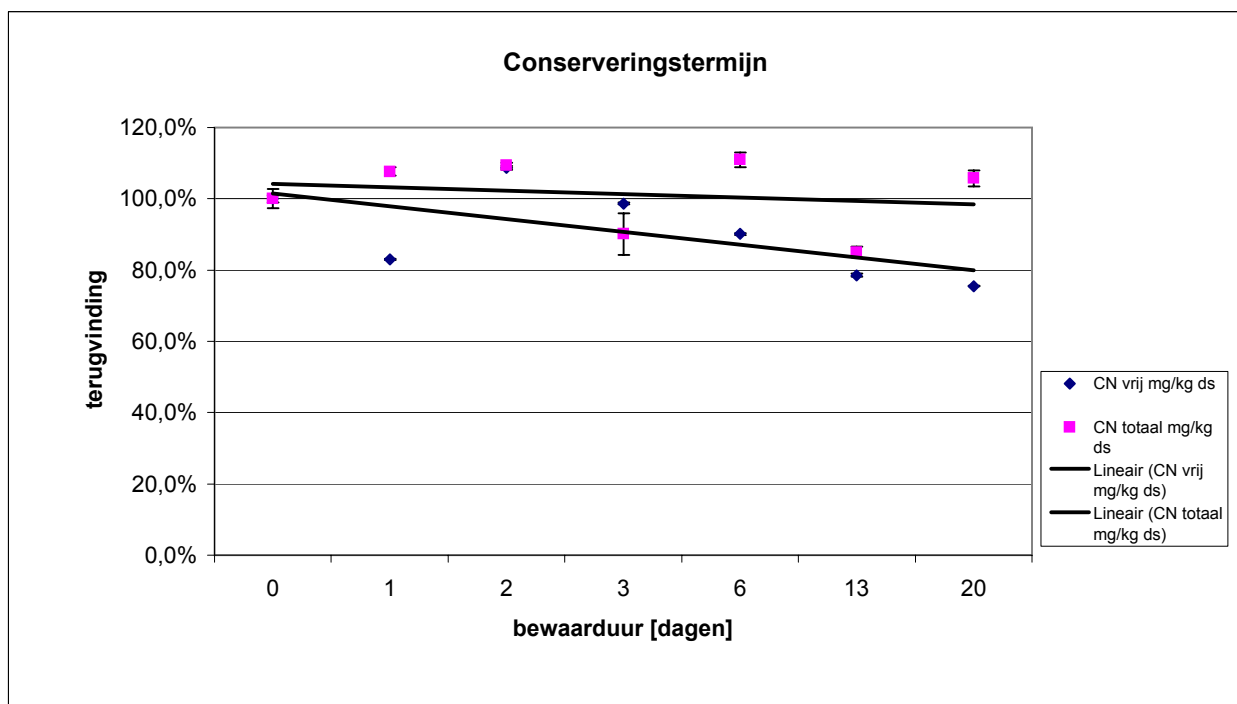
De stabiliteit van totaal cyanide in grondmonsters is groot. In de praktijk ligt het gehalte vrij cyanide dusdanig laag ten opzichte van het totaal cyanide gehalte dat de beperkte stabiliteit van vrij cyanide geen significante invloed heeft op stabiliteit. De conserveringstermijn voor totaal cyanide in grond kan op basis van dit onderzoek worden verlengd tot 21 dagen, wat een aanzienlijke verruiming is ten opzichte van gestelde 3 dagen in (ontwerp-)SIKB protocol 3001 "Conserveringsmethoden en conserveringstermijnen van milieumonsters". Wanneer aannemelijk is dat het aandeel vrij cyanide in de monsters aanzienlijk hoger is dan in de monsters van dit onderzoek, dan dient de conserveringstermijn van vrij cyanide te worden aangehouden.

8. BIJLAGEN

- 8.1 Meetresultaten monster 1
- 8.2 Meetresultaten monster 2
- 8.3 Meetresultaten monster 3
- 8.4 Meetresultaten monster 4
- 8.5 Meetresultaten monster 5
- 8.6 Meetresultaten monster 6

Rapportageformulier Validatie bewaarduur SIKB project 45.									
Naam lab	Analytico								
datum aanvang	25-jun-03								
Matrix	grond, monster 1								

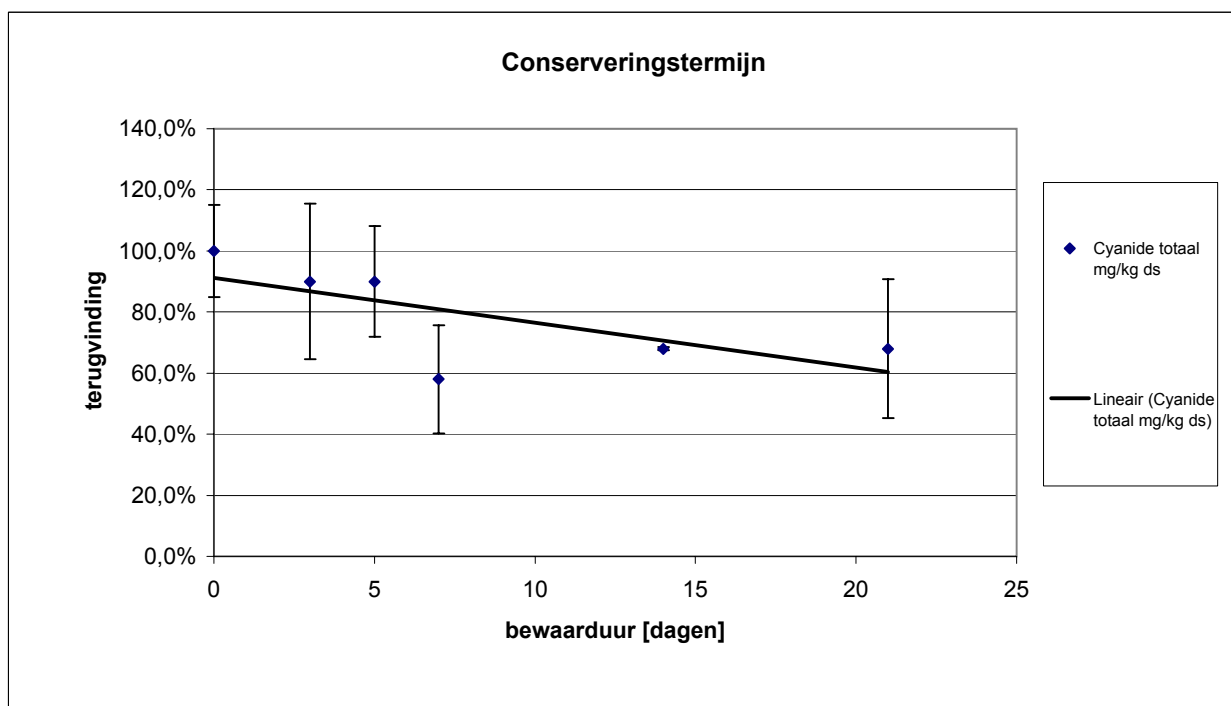
dagen		0	1	2	3	6	13	20	
kalenderdag		25-jun-03	26-jun-03	27-jun-03	28-jun-03	1-jul-03	8-jul-03	15-jul-03	25-jun-03
Component	eenheid								
CN vrij	mg/kg ds	100,0%	83,0%	108,7%	98,7%	90,1%	78,5%	75,5%	
RSD	%	1,0%	0,2%	0,5%	0,3%	0,3%	0,5%	0,1%	
z score		0,0	-5,7	2,9	-0,4	-3,3	-7,2	-8,2	
CN totaal	mg/kg ds	100,0%	107,7%	109,4%	90,1%	110,9%	85,0%	105,7%	
RSD	%	2,7%	1,2%	0,7%	5,9%	2,1%	1,5%	2,3%	
z score		0,0	1,9	2,3	-2,5	2,7	-3,8	1,4	



Rapportageformulier Validatie bewaarduur SIKB project 55.

Naam lab Analytico
datum aanvang 10-okt-03
Matrix grond, monster 2

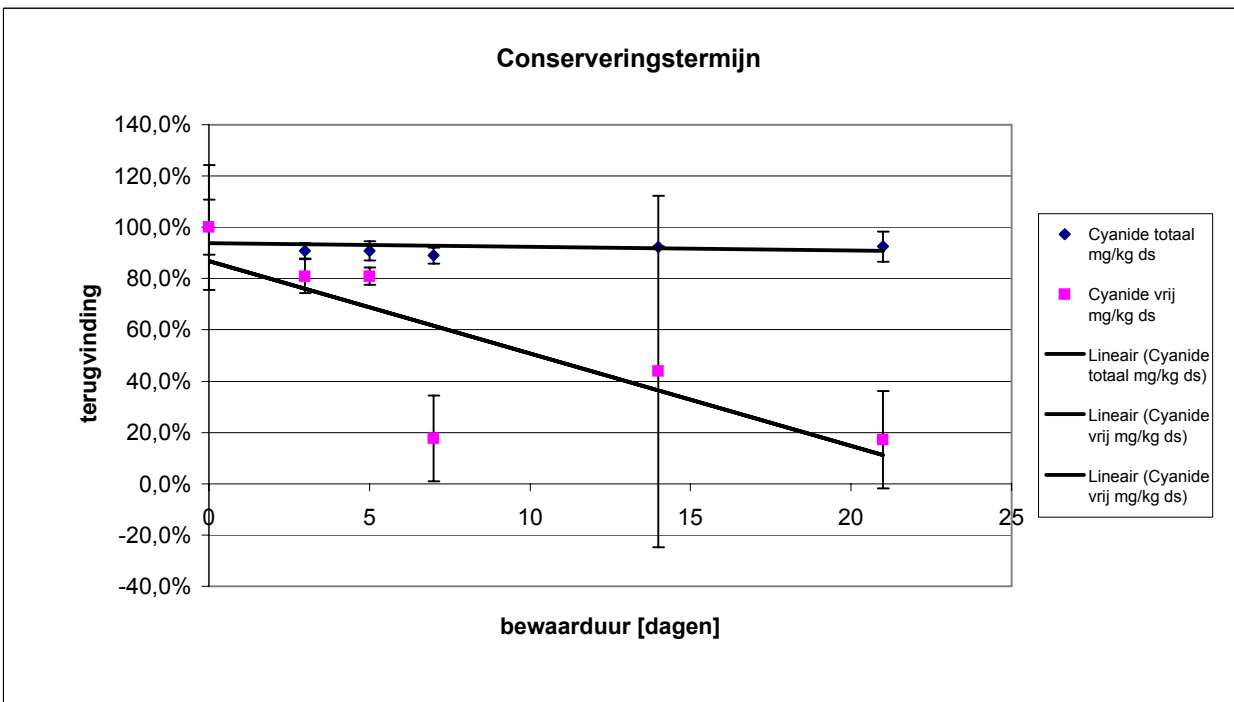
dagen		0	3	5	7	14	21
kalenderdag		10-okt-03	13-okt-03	15-okt-03	17-okt-03	24-okt-03	31-okt-03
Component	eenheid						
Cyanide totaal	mg/kg ds	100,0%	90,0%	90,0%	58,0%	68,0%	68,0%
RSD	%	15,1%	25,4%	18,2%	17,7%	0,5%	22,7%
z score		0,00	-0,66	-0,66	-2,78	-2,12	-2,12
Cyanide vrij	mg/kg ds	100,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
RSD	%	13,6%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
z score		0,0	-7,4	-7,4	-7,4	-7,4	-7,4



Rapportageformulier Validatie bewaarduur SIKB project 55.

Naam lab Analytico
datum aanvang 10-okt-03
Matrix grond, monster 3

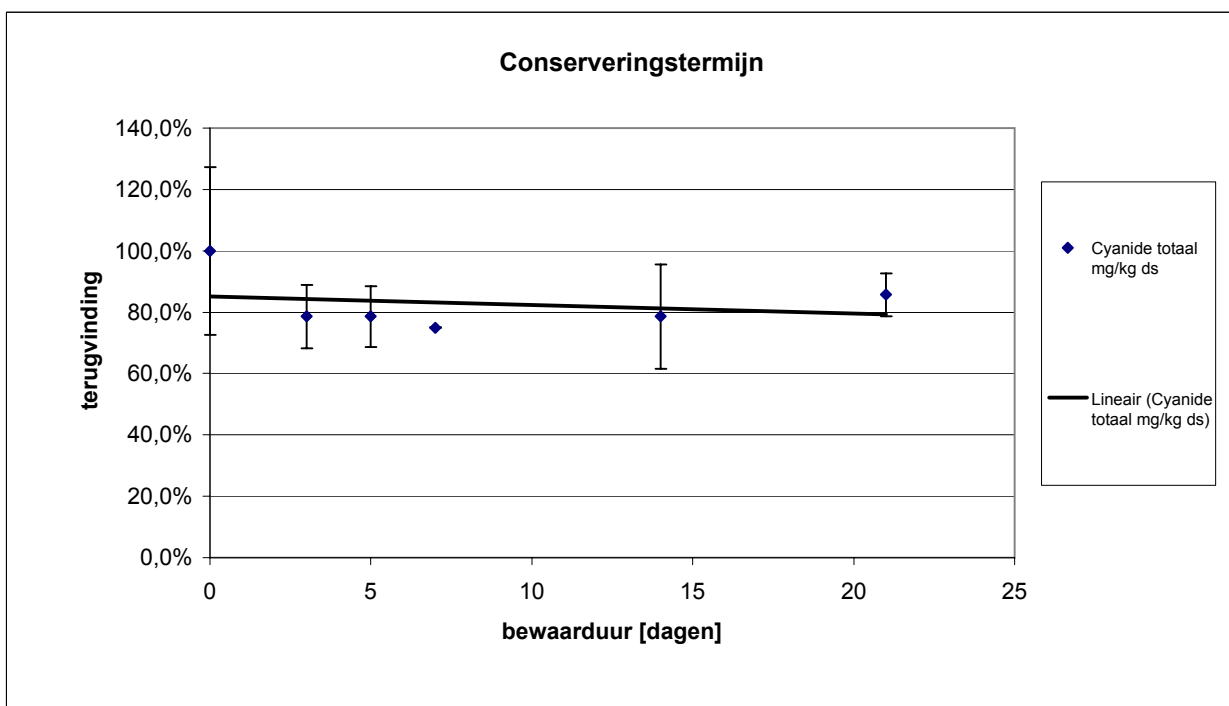
<i>dagen</i>		0	3	5	7	14	21
<i>kalenderdag</i>		10-okt-03	13-okt-03	15-okt-03	17-okt-03	24-okt-03	31-okt-03
<i>Component</i>	<i>eenheid</i>						
Cyanide totaal	mg/kg ds	100,0%	90,8%	90,8%	89,0%	92,3%	92,5%
RSD	%	10,7%	3,0%	3,8%	3,1%	0,2%	5,9%
z score		0,00	-0,86	-0,86	-1,03	-0,72	-0,70
Cyanide vrij	mg/kg ds	100,0%	81,0%	81,0%	17,6%	43,8%	17,1%
RSD	%	24,3%	6,5%	3,3%	16,7%	68,6%	18,9%
z score		0,0	-0,8	-0,8	-3,4	-2,3	-3,4



Rapportageformulier Validatie bewaarduur SIKB project 55.

Naam lab Analytico
datum aanvang 10-okt-03
Matrix grond, monster 4

<i>dagen</i>		0	3	5	7	14	21
<i>kalenderdag</i>		10-okt-03	13-okt-03	15-okt-03	17-okt-03	24-okt-03	31-okt-03
<i>Component</i>	<i>eenheid</i>						
Cyanide totaal	mg/kg ds	100,0%	78,6%	78,6%	75,0%	78,6%	85,7%
RSD	%	27,3%	10,4%	9,9%	0,2%	17,0%	7,0%
z score		0,00	-0,78	-0,78	-0,92	-0,78	-0,52
Cyanide vrij	mg/kg ds	100,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
RSD	%	17,6%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
z score		0,0	-5,7	-5,7	-5,7	-5,7	-5,7



Rapportageformulier Validatie bewaarduur SIKB project 55.

Naam lab Analytico
datum aanvang 10-okt-03
Matrix grond, monster 5

dagen		0	3	5	7	14	21
kalenderdag		10-okt-03	13-okt-03	15-okt-03	17-okt-03	24-okt-03	31-okt-03
Component	eenheid						
Cyanide totaal	mg/kg ds	8,5	12,1	11,7	8,9	10,6	10,1
RSD	%	29,3	16,8	5,1	17,7	28,6	25,6
SR validatie	%	4,0%					
Cyanide vrij	mg/kg ds	1,1	1,4	1,4	1,6	1,8	1,5
RSD	%	24,1	13,4	6,2	13,7	20,5	19,6
SR validatie	%	3,0%					

Rapportageformulier Validatie bewaarduur SIKB project 55.

Naam lab Analytico
datum aanvang 10-okt-03
Matrix grond, monster 6

dagen		0	3	5	7	14	21
kalenderdag		10-okt-03	13-okt-03	15-okt-03	17-okt-03	24-okt-03	31-okt-03
Component	eenheid						
Cyanide totaal	mg/kg ds	0,9	1,0	1,0	0,4	0,7	1,1
RSD	%	7,7	7,6	1,9	25,2	1,1	46,4
SR validatie	%	4,0%					
Cyanide vrij	mg/kg ds	0,5					
RSD	%	17,0					
SR validatie	%	3,0%					