

MEMO

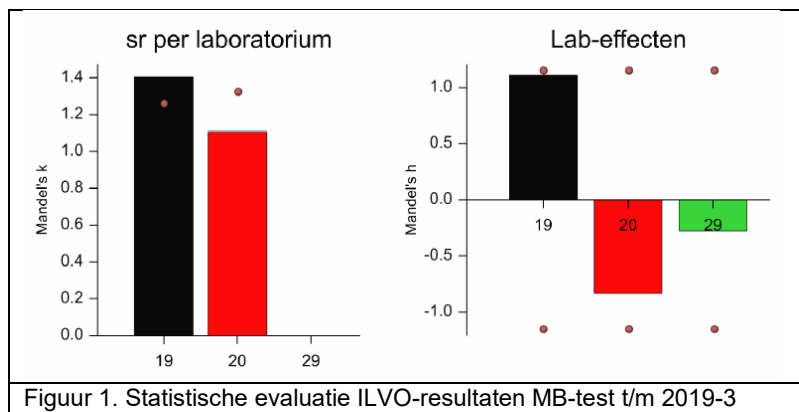
Aan / Fenelab ILVO werkgroep
To:
T.a.v. / de heer P. Kuijper
Attn.:
Betreft / ILVO MB Labdag
Subject:

Van / W.H.M. Klarenaar
From:
Aantal pagina's / 4
Number of pages:
Datum / 2 april 2020
Date:

Deze memo presenteert de resultaten van de ILVO labdag die op dinsdag 4 februari bij SGS INTRON is gehouden om de uitvoering van de methyleenblauw test (MB) (ILVO variabele 20 van cluster 9) te beoordelen. Deze proef wordt uitgevoerd volgens NEN-EN 933-9:2009+A1:2013 (Beoordeling van fijn materiaal – Methyleenblauwproef).

Aanleiding

In het ILVO-ringonderzoek is het aantal deelnemers aan de MB-test beperkt tot maar 3 laboratoria wat een goede statistische beoordeling lastig maakt. Aanleiding voor deze labdag is het klaarblijkelijke systematische verschil tussen de MB-resultaten van lab 20 (SGS INTRON) en lab 29 (Concrefy) enerzijds en de resultaten van lab 19 (KIWA V) anderzijds. Lab 19 heeft als enige een RvA erkenning voor de uitvoering van deze proef. De ILVO-resultaten zijn samengevat in figuur 1.



Figuur 1. Statistische evaluatie ILVO-resultaten MB-test t/m 2019-3

Doel

Het doel van deze labdag is om het inzicht in de uitvoering en werkwijze van de MB-test te vergroten waarmee de vergelijkbaarheid van de resultaten kan worden verbeterd.

Opzet

Voor deze labdag zijn de laboranten van de drie laboratoria bij elkaar gekomen en zijn door elk lab aan enkele representatieve monsters MB-testen uitgevoerd met eigen apparatuur en chemicaliën. Behalve de lab-vertegenwoordiging was ook de voorzitter van de ILVO-werkgroep, dhr. Paul Kuijper aanwezig. Werkwijze en resultaten zijn uitvoerig met elkaar vergeleken. Hierbij zijn de volgende foutenbronnen in overweging genomen en uitvoerig bediscussieerd:

1. Monstervoorbehandeling (0-2 mm)
2. Nemen van analysedeelmonster
3. Bereiding van MB-oplossing. Dit betreft het voorafgaand drogen van de MB en de techniek voor het bereiden van de oplossing
4. Houdbaarheid van de MB-oplossing

5. Het voorgeschreven toerental van 600 rpm \pm 60 rpm en het type van de roerder
6. Doseren van MB-oplossing in incrementen
7. Het beoordelen van de halo (1 mm)
8. Persoonsafhankelijkheid
9. Berekening
10. De grootte van de druppel (8-12 mm)
11. Toepassing van additie met kaoliniet (ofwel de aanwezigheid van een fijne fractie)
12. Storende invloed van detergenten
13. Diameter van de glasstaaf (8 mm)

Bevindingen

Uit de vergelijking van de resultaten en de wijze van uitvoering is als belangrijkste factor vastgesteld dat de definitie van de halo niet duidelijk is en een zeer belangrijke invloed heeft op het eindresultaat. Opmerkelijk blijkt verder dat de wijze van roeren en het daarbij toegepaste toerental van minder belang is mits het gehele monster in beweging wordt gebracht. De dosering van de voorgeschreven incrementen en tot slot ook de beperkte houdbaarheid van de MB-oplossing zijn punten van aandacht.

Beoordeling van de halo

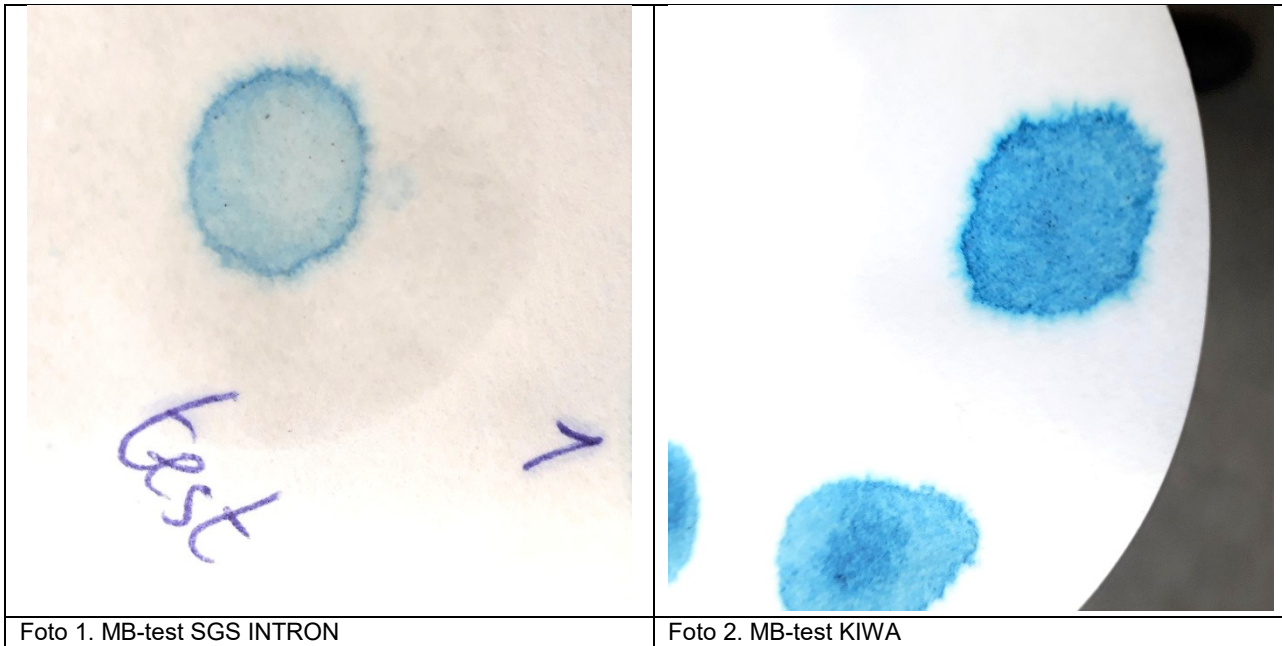
Een referentiemonster met een gecertificeerde MB-waarde is niet beschikbaar waardoor het niet mogelijk is om daarmee de werkwijze eenduidig te verifiëren. Uit vergelijking van de proefuitvoering aan identieke analysemonsters blijkt een systematisch verschil in beoordeling van de halo. Op voorhand leek dit eenduidig maar dit blijkt niet zo te zijn. De vergelijking van de halo's heeft zich toegespitst op de werkwijze van KIWA enerzijds en die van Concrefy en SGS INTRON anderzijds waarbij de laatsten de halo van 1 mm rond de MB druppel eerder vaststellen dan KIWA. Ze passen hierbij het principe toe dat de titratie wordt beëindigd zodra een blijvende halo van 1 mm rondom de vaste omtrek van de blauwe vlek verschijnt. Zodra het equivalentiepunt wordt benaderd verkleint SGS INTRON het increment volume. KIWA stopt de dosering van MB-oplossing zodra de blijvende halo een helderblauwe kleur vertoont en verandert daarbij het incrementvolume van 5 ml per dosering niet. Het eindresultaat is geïllustreerd met foto 1 en 2.

De normtekst luidt:

The test is deemed to be positive if, in the wet zone, a halo consisting of a persistent light blue ring of about 1 mm is formed around the central deposit.

In kunnen de volgende aspecten in aanmerking worden genomen:

- Het doel dat deze methode beoogt is om de hoeveelheid MB-adsorberende (klei)mineralen vast te stellen. De adsorptie van de blauwe kleurstof wordt beoordeeld door na elke toevoeging de aanwezigheid van vrije MB op het filtreerpapier te beoordelen: de halo.
- De uitvoering van KIWA betreft een geaccrediteerde methode
- Het doseren met 5 ml incrementen bij KIWA conform norm wordt toegepast en dat deze werkwijze een systematisch hogere dosering van MB-oplossing inhoudt
- Toepassing van incrementen van 5 ml heeft op de fijne halo, zoals SGS INTRON die toepast, het effect dat door de hoge doseringen deze snel zal worden overschreden, Hiermee worden de kenmerken van de halo zoals KIWA die toepast meer aannemelijk



Het verschil in uiterlijke kenmerken tussen beide halo's is dat de halo bij de proefuitvoering door KIWA, herkenbaar fel lichtblauw van kleur is. Dit is minder het geval bij de halo die SGS INTRON vaststelt. Op basis van deze overwegingen lijkt het dan het meest logisch om de kenmerken van de halo zoals KIWA die definieert, uniform toe te passen.

Roermethode en toerental

Elk van de deelnemende laboratoria gebruikt een andere roermethode. Alleen KIWA past een roermotor toe met een gecontroleerd toerental van 600 rpm en een propeller van 75 mm. Concrefy maakt gebruik van een magnetische roerder met een roermagneet in de kolf met een ruw instelbaar toerental van ca. 400 rpm terwijl SGS INTRON een hoog toerental milkshake menger toepast. Uit een ruwe vergelijking van de meetresultaten blijkt dat het type roerder geen grote invloed heeft op het eindresultaat. De heersende mening is dat het een voorwaarde is dat het monster door te roeren in beweging moet worden gebracht waarbij het van belang is dat vooral de fijne fractie innig in contact moet komen met de gedoseerde MB. In dat geval is het type roerunit niet discriminerend. De normmethode geeft enige ruimte en stelt: *Alternative types of mixer can be used if it can be shown that results obtained agree with results produced using an impeller agitator as specified.*

Houdbaarheid MB-oplossing

Op de labdag wordt ook gedemonstreerd dat de houdbaarheid van de MB-oplossing een aandachtspunt is en dat voorbij de houdbaarheidsdatum de MB-oplossing verkeerde resultaten kan geven.

Gedurende de proefuitvoering zijn de overige uitvoeringsomstandigheden uitvoerig met elkaar bediscussieert en niet als kritisch geïdentificeerd. Die aspecten lijken daarmee van ondergeschikt belang.

Advies

1. Uniformeer de definitie van de halo zoals KIWA die toepast. Dit zal voor lab 20 en 29 aanleiding geven tot trendbreuk (systematisch hogere MB-waarden) waarmee rekening moet worden gehouden. Op basis van de gemiddelde ILVO-meetwaarden betreft dit een factor 2x.
2. Pas een geschikte 1^e-lijnscontrole toe om de kwaliteit van de MB-oplossing te bewaken. Monster met toegevoegd kaoliniet is geschikt.
3. Doseer de MB-oplossing in de voorgeschreven incrementen van 5 ml of – conform norm – 2 ml wanneer de halo in de 5^e minuut vervaagt. Ook dit kan aanleiding zijn tot trendbreuk en incidenteel tot een systematische overschrijding van het equivalentiepunt met een hogere MB-waarde tot gevolg.



Foto 3. Discussie tijdens de uitvoering van de MB-test.