



Document number: EV.001

Description Revision: First issue.

Release date: 21 Jan 2020
Revision: 00

Page 1 of 45

Stageverslag Elemetal

Resultaten, conclusies en aanbeveling

BEDRIJF	Elemetal BV	NAAM	Joshua Alessio Civile
ADRES	Merseyweg 10	OPLEIDING	Chemische Technologie
	3097KG, Botlek	STAGEMENTOR	Huub Moolenaar
BEGELEIDERS	Kees Aantjes	STAGEPERIODE	11-10-21 12-03-21
	Patrick Teeuwisse	LOCATIE	Hogeschool Rotterdam

Confidentiality Notice: This document is confidential and contains proprietary information and intellectual property of Elemetal. Neither this document nor any of the information contained herein may be reproduced or disclosed under any circumstances without the express written permission of Blue Phoenix Group.

Copyright Notice: © 2020 by Elemetal. All rights reserved. Any form of reproduction, dissemination, copying, disclosure, modification, distribution and or publication of this material is strictly prohibited.

Samenvatting

De stage is gedaan bij Elemetal. Het doel van de stage was het opzetten van een datastructuur voor monsters en resultaten aangevuld met handleidingen voor de analyses. Er is begonnen met een inventarisatie van de monsterpunten in de P&ID's. Vervolgens is er een werkblad in Excel opgezet met een overzicht van de bruikbare monsterpunten. Dit is verwerkt in een dynamisch aanpasbaar schema dat inspeelt op het aantal monsters dat genomen wordt en met welke starttijd. Daarbij is er een schema opgesteld voor unieke naamgeving van de monsters. Uit de naamgeving is af te lezen om welk monsterpunt het gaat en op welk tijdstip deze is genomen.

De volgende stap was het uitzoeken welke analysemethodes er beschikbaar waren en in hoeverre deze waren opgezet en beschikbaar met handleidingen. Het betreft de handleidingen: Kalibratie pH-electrode, Liquid solid ratio, ICP-OES bediening, chloride bepaling en instructie voor opwerken externe monsters.

Tijdens het opzetten van de datastructuur zijn er ook metingen uitgevoerd met de ICP-OES. Voor de ICP-OES is een gebruikshandleiding geschreven en is het bestaande verdunningsschema herzien en verbeterd op concentraties en detectielimieten. Daarbij is ook de meettijd van de ICP-OES verkort door de selectie elementen en golflengtes te verkleinen.

Als onderdeel van de datastructuur is er een macro geschreven in Excel om de resultaten van ICP-analyses in één overzichtelijk werkblad te archiveren. Dit werkblad kan worden gebruikt grafieken te plotten die een beeld geven van de concentraties van de elementen over de tijd. Afwijkingen in de concentraties kunnen worden gekoppeld aan veranderingen in procescondities of parameters.

Hoewel Excel zich voor nu goed leent voor het opslaan van de resultaten, is het gebruik van een LIMS in de toekomst een betere optie op basis van gebruiksvriendelijkheid en veiligheid.

De huidige methode van de ICP-OES kan nog steeds verder geoptimaliseerd worden met het resultaat van het verkorten van de meettijd en het meten van de chloride concentraties. Resultaten verkregen uit de analyses zouden moeten worden vergeleken met een extern analyse lab om te garanderen dat de resultaten ook betrouwbaar zijn.

Inhoudsopgave

SAMENVATTING	2
1. INLEIDING.....	5
1.1 AANLEIDING.....	5
1.2 OPDRACHTGEVER.....	5
1.2.1 KERNACTIVITEITEN.....	5
1.2.2 MISSIE EN VISIE.....	6
1.2.3 HUIDIGE SITUATIE.....	6
1.3 PROBLEEMSTELLING.....	7
1.4 HET BELANG VAN DIT ONDERZOEK	7
1.5 DOELSTELLING	7
1.6 OPZET VAN HET ONDERZOEK.....	8
1.7 LEESWIJZER.....	8
2. PROGRAMMA VAN EISEN.....	9
2.1 VOORWAARDE.....	9
2.2 FUNCTIONELE WENSEN.....	9
2.3 BELANGHEBBENDE	9
3. THEORETISCH KADER.....	10
3.1 EXCEL (DATASTRUCTUREN).....	10
3.2 ANALYSETECHNIEKEN	11
3.2.1 EDTA TITRATIE.....	11
3.2.2 CHLOOR TITRATIE	12
3.2.3 ICP-OES.....	14
3.2.4 L/S VERHOUDING.....	15
4. METHODOLOGIE.....	17
4.1 DATAOPSLAG SYSTEMEN	17
4.1.1 WERKBLAD NAAMGEVING.....	17
4.1.2 WERKBLAD MEETSHEMA	17
4.1.3 WERKBLAD ICP-OES VOOR DATASORTERING	17
4.2 ANALYSEREN MET ICP-OES	18
4.2.1 BEDIENING ICP-OES	18
4.2.2 IJKSCHEMA VOOR ICP-OES	18
4.2.3 METHODE ICP-OES.....	18
5. RESULTATEN/OPLEVERING	20
5.1 MONSTERPUNTEN.....	20
5.2 HANDLEIDINGEN	21
5.3 METINGEN/ANALYSES.....	23
5.4 DATAVERWERKING EN ARCHIVERING	25
5.5 OPTIMALISATIE	29
6. CONCLUSIE EN AANBEVELINGEN	30
LITERATUURLIJST	32

BIJLAGE 1: MONSTERS	33
MONSTERPUNTEN	33
MEETSHEMA	34
CODE MACRO VOOR MEETSHEMA.....	35
BIJLAGE 2: HANDLEIDINGEN	36
LI.004 KALIBRATIE ELECTRODE PH	36
LI.005 LIQUID SOLID RATIO	37
LI.006 ICP-OES INSTRUCTIE & BEDIENING.....	38
LI.007 CHLORIDE BEPALING	39
LI.008 INSTRUCTIE EXTERNE SAMPLE ANALYSE	40
BIJLAGE 3: IJKSCHEMA	41
BIJLAGE 4: DATAVERWERKING.....	42
RESULTATEN ICP-OES	42
CODE VOOR MACRO DATA_SORT	45
MEETAPPARATUUR EN INSTRUMENTEN.....	FOUT! BLADWIJZER NIET GEDEFINIEERD.

1. Inleiding

1.1 Aanleiding

Duurzaamheid en hernieuwbaarheid zijn termen die hedendaags een grote betekenis hebben. Er is een grote drang naar het verminderen van onze carbon-footprint en uitstoot van broeikasgassen om zo de klimaatverandering tegen te gaan. Een van de grote oplossingen hiervoor is recyclen en in het bijzonder, metaal recyclen. Metaal recyclen bespaart een enorme hoeveelheid energie die normaliter wordt verbruikt bij het extractie- en productieproces van deze metalen. Dit resulteert in een lagere uitstoot van broeikasgassen en een kleinere carbon-footprint (Pfannl, 2015)

In Nederland wordt ongeveer jaarlijks 7,6 miljoen ton afval verbrandt door twaalf grote verbrandingsinstallaties (Afvalmanager, 2019). In verbrandingsovens wordt de energie die vrijkomt, gebruikt als bron voor stadsverwarming en elektriciteit. Aan het einde van het verbrandingsproces blijft er ongeveer 20% ruwe bodemas over (Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat, 2020). Hierin zit alles wat niet verbrandt zoals: glas, steen en (edel)metaal.

Het bodemas van deze verbrandingsovens (incinerator bottom ash, ookwel IBA) wordt verder verwerkt door de Blue Phoenix Group. Met geavanceerde sorteerprocessen -en machines wordt van dit bodemas de metalen gescheiden. Na vervolgstappen in het sorteerproces blijft er een metaalconcentraat met een hoog zinkgehalte over. Dit product wordt verwerkt door Elemetal.

De demonstratiefabriek van Elemetal recycleert dit metaalconcentraat met eigen ontwikkelende technologieën op bestaande technieken; logen, hydro-metallurgisch en fysiek scheidingsproces. De functie van de huidige demonstratiefabriek om de werking van alle technieken aan te tonen op industriële schaal. Tijdens de operatie wordt veel data gegenereerd om de werking van het proces aan te tonen. De demonstratiefabriek fungeert dus als tussenstap voor het opschalen naar een fabriek die ongeveer vijfmaal de grote zal hebben.

1.2 Opdrachtgever

Elemetal is opgericht in Augustus 2009, begonnen als spin-off van TU Delft met een focus op het upcyclen van koper en zink van afvalstromen (Elemetal, z.d.). De mede-oprichter van Elemetal is Bert-Jan Kuipers en het bedrijf is momenteel gevestigd aan de Merseyweg 10 in Botlek Rotterdam. Elemetal telt ongeveer 10-12 medewerkers en houdt zich bezig in de bedrijfstak duurzaamheid en milieu.

1.2.1 Kernactiviteiten

Elemetal is onderdeel van de Blue Phoenix Group. De Blue Phoenix Group houdt zich bezig met het recyclen van vast stedelijk afval (Municipal Solid Waste, ookwel

MSW). Wereldwijd zijn ze werkzaam en helpen ze de Energy-from-Waste (EfW) sector met alternatieve duurzame oplossingen voor bodemas (Blue Phoenix Group, z.d.). Ze verwerken de bodemas en winnen er waardevolle middelen, vooral metalen, uit die worden gebruikt als secundaire grondstoffen. Deze bodemassen, uit de verbrandingsovens van vast stedelijk afval, bevatten ook hernieuwbare metalen. Elemetal focust zich op het upcyclen van non-ferrometalen en met name zink. Ze doen dit met eigen ontwikkelde hydro-metallurgische en fysieke scheidingsprocessen. Het huidige proces van de demonstratiefabriek produceert zinksulfaat (wit poeder of zuivere oplossing). Zinksulfaat wordt bijvoorbeeld gebruikt in de agrarische sector als micronutriënt in meststoffen, in de medische industrie voor huidverzorging en hoeven van dieren, (witte) pigmentindustrie en in de primaire mijnbouw van zink.

1.2.2 Missie en visie

Elemetal gelooft in een wereld die zich beweegt naar duurzaam gebruik van energie en grondstoffen, om een economie te creëren die het mogelijk maakt om alles te blijven hergebruiken. Elemetal probeert bij te dragen aan deze visie door het sluiten van de recycle-loop door middel van het winnen van metalen en mineralen van afvalstromen. Het doel is om op lange termijn een wereldwijde aanbieder te zijn van deze innovatieve chemische scheidingstechnieken.

1.2.3 Huidige situatie

De fabriek is op te delen in verschillende segmenten; uitloging en neutralisatie, kristallisatie en drogen en als laatste het containerpark. Inmiddels zijn de segmenten uitloging en neutralisatie afgebouwd en in bedrijf. Zinkgranulaat van verschillende leveranciers wordt inmiddels geloofd met zwavelzuur en verkocht als zinksulfaatoplossing. De oplossing dient als tussenproduct om de eerste twee segmenten alvast te testen en optimaliseren. Zodra het kristallisatiesegment is afgebouwd, zal een groot deel van de zinksulfaatoplossing worden gedroogd en gekristalliseerd tot zinksulfaatmonohydraat poeder.

1.3 Probleemstelling

De demonstratiefabriek is gebaseerd op een eigen ontwikkeld hydro-metallurgische en fysiek scheidingsproces. Omdat het een nieuw proces betreft is er nog geen structuur bedacht voor het inzichtelijk archiveren van de data afkomstig van de monsters en de analysegegevens. Daarbij is er nog geen overzicht beschikbaar van de mogelijke monsterpunten, welke analysetechnieken er relevant zijn voor specifieke monsters. Naast het fysieke product wat uit het proces komt, is de gegenereerde data het product voor het bedrijf om het huidige proces te verbeteren. Het doel van de demonstratiefabriek is aan te kunnen tonen dat het uitgedacht proces in de praktijk werkt, opschaalcapaciteit heeft en rendabel is. De analysegegevens van de monsters zijn hierbij cruciaal.

Als de data niet juist gestructureerd en gearchiveerd wordt, kunnen de resultaten niet juist worden verwerkt. Dit leidt tot verminderde optimalisatie en onjuiste conclusies die een verkeerd beeld schetsen van de daadwerkelijk haalbare opbrengst.

1.4 Het belang van dit onderzoek

Hoewel de demonstratiefabriek in operatie is, is deze nog vol ontwikkeling en optimalisatie. Doordat de focus ligt op het draaiend krijgen en houden van de fabriek, is aanlevering van data verkregen uit metingen in het proces nog niet uitwerkt. Het overzichtelijk opslaan en verwerken van resultaten is essentieel voor research en development. Door de resultaten overzichtelijk op te slaan is de toegankelijkheid tot het vinden van specifieke resultaten eenvoudiger. Daarbij kan er makkelijk inzichten worden verkregen in correlatie en causaliteit bij aanpassingen van parameters die zijn gedaan over de tijd.

1.5 Doelstelling

Het doel van dit onderzoek is een opzet maken voor een datastructuur. Met datastructuur wordt bedoeld het opzetten van monsterschema's, handleidingen en dataopslag voor de resultaten uit de verschillende analyses. Daarbij ook het verbeteren van de huidige analysemethode van de ICP-OES. Smart geformuleerd luidt de doelstelling als volgt:

Ik wil binnen de stageperiode van 5 maanden een datastructuur met schema's, handleidingen en analyseverbeteringen opzetten die bruikbaar zijn voor het verzamelen en archiveren van data uit het proces voor optimalisatie.

De doelstelling is onderverdeeld in vragen waar in dit verslag antwoord op wordt gegeven.

- Welke monsterpunten zijn relevant?
- Welke analysetechnieken zijn er beschikbaar?
- Welke analysetechniek(en) is/zijn geschikt voor welk(e) monsterpunt(en)
 - Zijn de handleidingen voor alle analysetechnieken aanwezig en zijn ze up-to-date?
- Welk meetschema moet er bij een 24/5 operatie gevolgd worden?
 - Hoe vaak moeten er monsters genomen worden op welke punten?
- Op welke manier komt de data uit de verschillende analysetechniek?
- Hoe kan deze data overzichtelijk worden gearhiveerd weergegeven?
- Hoe kunnen we de meettijd van de ICP-OES verkorten.

1.6 Opzet van het onderzoek

Om een juiste datastructuur op te zetten wordt er vooral kwantitatief onderzoek gedaan. Zo is er in het literatuuronderzoek gekeken naar beschikbare datasystemen en analysetechnieken. De resultaten van het literatuuronderzoek dienen als steunpilaar voor de methodologie en resultaten in dit verslag. Er is gebruik gemaakt van openbare bronnen, bronnen toegankelijk als student zoals ScienceDirect.com, NEN en ISO-normen en literatuur afkomstig van Elemetal.

1.7 Leeswijzer

Het verslag begint in hoofdstuk twee met de huidige probleemstelling. Daar komt bij wat het belang van het onderzoek is. Hoofdstuk drie gaat in op de doelstelling van het onderzoek. Daarbij wordt verteld wat Elemetal voor ogen heeft als gewenst eindproduct voor deze stageperiode en in welke vorm het opgeleverd wordt. Hoofdstuk vier bespreekt het programma van eisen. Hoofdstuk vijf zet het theoretisch kader bondig uiteen. Hoofdstuk zes koppelt methodes, procedures en werkwijzen aan de theorie uit hoofdstuk vijf. In hoofdstuk zeven worden de resultaten en de oplevering hiervan beschrijven die voortvloeien uit hoofdstuk zes. Hoofdstuk acht richt zich op de conclusies en aanbevelingen. Het verslag eindigt met bijlages waar veelal naar wordt gerefereerd in hoofdstukken zeven en acht.

2. Programma van eisen

In dit hoofdstuk worden het programma van eisen besproken. Het doel van het programma van eisen is het vastleggen van de randvoorwaarden en de grenzen waaraan is gehouden tijdens het onderzoek en ten aanzien van het eindproduct.

2.1 Voorwaarde

De voorwaarde voor de oplevering is dat resultaten en de structuur van de data wordt weergegeven in Excel en Word, omdat er (nog) geen investering gepland staat voor software die op maat is gemaakt zoals een LIMS. Daarbij zijn Word en Excel in hun mogelijkheden, denk aan draaitabellen, macro's en plots voor nu voldoende in de ogen van Elemetal.

2.2 Functionele wensen

Elemetal heeft de voorkeur voor een datastructuur gemaakt in Excel. Deze datastructuur moest zo opgebouwd zijn dat er iedere week data kan worden toegevoegd in het Excel werkblad per analysetechniek. Onderdeel van deze datastructuur was het opzetten van meetschema's van de monsterpunten die snel aanpasbaar en uitbreidbaar zijn. Deze structuur moet aangevuld worden met handleidingen om een uniforme werkwijze te creëren bij het uitvoeren van de analyses. Als laatste het optimaliseren en verbeteren van de verdunningsschema en methode gebruikt in de software voor de ICP-OES.

2.3 Belanghebbende

De belanghebbende voor dit verslag zijn praktisch alle afdelingen binnen Elemetal. Hieronder vallen Engineering, productie, operatie en analyse. De werknemers in kwestie die gebruik zullen maken zijn:

- Engineers : voor het bekijken van trends binnen de analyses van de gemaakte metingen. Hierop kunnen proces condities worden gestuurd.
- Operators: De handleidingen en schema's zullen worden gebruikt voor monstren, naamgeving en uitvoeren van analyses.
- Stagiairs: De opgedane kennis en resultaten gebruiken voor toekomstige opdrachten uitgevoerd door stagiairs en engineers.

3. Theoretisch Kader

3.1 Excel (datastructuren)

De grootste bron van informatie binnen Elemetal is data. Deze data kan vele vormen aannemen bijvoorbeeld, financieel, instrumenteel en onderzoeksresultaten. De data die voor Elemetal en deze stageopdracht belangrijk is, is voornamelijk onderzoeksresultaten. Resultaten afkomstig uit eigen analyses en analyses gedaan door externe partijen.

In dit verslag wordt zich beperkt tot de analyses op zinksulfaat monsters uit het proces en monsters van zinkoxidepoeder en metallisch zinkpoeder. De resultaten verkregen uit de analyses komen in de vormen; PPM, PPB, massafracties percentages en concentraties in mg/L. Het is van belang dit juist gestructureerd op te slaan om in de toekomst trends en correlaties te vinden als procescondities veranderen.

Aan het begin van de stageperiodes kwamen de resultaten vooral van externe partijen omdat eigen analyseapparatuur nog niet juist was ingesteld of er geen gebruik van werd gemaakt. Resultaten werden door de externe partijen op verschillende manieren aangeleverd. Dit resulteert in missende samenhang of eenduidige structuur voor het archiveren en weergeven van de resultaten. Omdat Elemetal in de opstartfase zit van de demonstratiefabriek is een makkelijke hanteerbare en bewerkbare structuur een pre. Daarom is ook de opdracht om een datastructuur op te zetten met behulp van Microsoft Excel.

Excel leent zich goed voor het opslaan van resultaten in tabellen. De data van verschillende analyses en technieken kan naast tabellen over verschillende werkbladen worden verdeeld. Daarbij is het mogelijk met behulp van macro's berekeningen en opmaak te automatiseren. Hierbij een opsomming van enkele voordelen met bijbehorende nadelen te zien in tabel 3-1.

Tabel 3-1: voor- en nadelen Excel

Voordelen	Nadelen
Meest gebruikte manier voor dataopslag	Weinig controle of veiligheid
Makkelijk berekeningen uit te voeren	Gevoelig voor menselijke fouten
Hulpmiddelen voor data analyse	Fouten niet altijd snel te vinden of op te lossen
Makkelijk visualiseren met grafieken	Aanpassen van grafieken is niet intuïtief
Macro's voor het automatiseren van berekeningen en handelingen	Vereist veel tijd en programmeer vaardigheid
Universeel bruikbaar om verschillende systemen (PC, Mac, Smartphone)	Samenwerking in Excel is niet praktisch

Uit tabel 3- wordt duidelijk dat het van belang is wie de data beheert en aanpast om de integriteit van de resultaten te kunnen waarborgen.

Macro's zijn script geschreven in VBA (Visual Basic for Applications). Repetitieve handelingen in Excel kunnen eenvoudig worden uitgevoerd met een macro. Tijd nemen voor schrijven van de macro resulteert in tijdsbesparing naderhand.

Macro's in Excel komen met een groot nadeel: uitgevoerde macro's zijn niet omkeerbaar. De enige manier om terug te gaan naar de staat voor de macro is handmatig alles terugzetten of het opnieuw openen van het bestand. Het is dan van groot belang altijd het bestand op te slaan voordat een macro wordt uitgevoerd.

3.2 Analysetechnieken

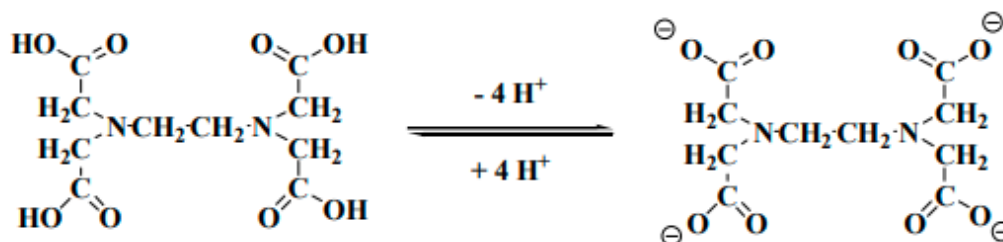
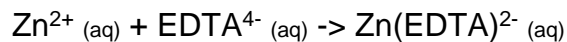
Binnen de chemie zijn er talloze analysetechnieken. Binnen dit verslag wordt zich beperkt tot EDTA titratie, chloor titratie, ICP-OES en L/S verhouding. In dit hoofdstuk wordt kort ingegaan op deze technieken.

3.2.1 EDTA titratie

EDTA staat voor ethylenediaminetetraacetic acid, in het Nederlands ethyleendiaminetetra-azijnzuur. De molecuul formule is $C_{10}H_{16}N_2O_8$. Als er bij deze stof een zuur dissociatie plaatsvindt ontstaan er negatief geladen ionen, deze ionen kunnen zichzelf om positieve metaal ionen wikkelen in waterige oplossingen (zie

figuur 3-1). Dit proces wordt ook wel chelatatie genoemd. 1 mol EDTA staat altijd gelijk aan 1 mol metaalionen, dit komt omdat de chelatatie reactie tussen EDTA en metaalionen grote evenwichtsconstante hebben. Hierdoor reageert het EDTA ook met de onzuiverheden zoals aluminium en ijzer. Deze stoffen moeten eerst uit de oplossing om deze methode nauwkeurig te maken. Bij de titratie met EDTA wordt thiosulfaat toegevoegd. Thiosulfaat wordt toegevoegd om koper in de oplossing te complexeren. (Cash, 2008; P. Teeuwisse, persoonlijke communicatie, september 2021)

De reactie van zink met EDTA is als volgt:

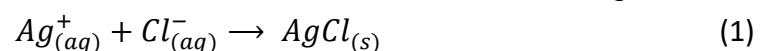


Figuur 3-1 Zuur dissociatie EDTA (Cash, 2008)

Als xylenol oranje een pH heeft boven de 6,7 is dan kleurt het paars. De kleurovergang van rood naar paars is lastig te zien. Als de pH onder de 6,7 is dan is de indicator kleur geel. De kleurverandering is dan van rood naar geel, en deze is makkelijker te zien dan van rood naar paars. (csun, 2013)

3.2.2 Chloor titratie

Om chlorides te bepalen in een oplossing wordt vaak titratie gebruikt met zilver. In de analytische chemie wordt de term argentometrie geassocieerd met chloride bepaling. Argentometrie is een analysetechniek die zich berust op de oplosbaarheid van bepaalde zouten met zilververbindingen. Zilverchloride is een van deze zouten met een slechte oplosbaarheid. Dit betekent wanneer chloride ionen met zilverionen reageren dit neer slaat als een slecht oplosbaar zout. De algemene neerslag reactie tussen zilverionen en chloride ionen is als volgt:

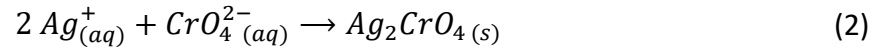


In de literatuur zijn drie verschillende titraties te vinden om chlorides te bepalen, namelijk:

- Mohr Methode
- Volhard Methode
- Fajans Methode

Mohr methode:

Mohrs methode, vernoemd naar Karl Friedrich Mohr, gebruikt Kaliumchromaat als indicator voor het omslagpunt van de titratie. De oplossing wordt getitreerd tegen een zilvernitraatoplossing met bekende concentratie. De zilverionen zullen eerst reageren met de aanwezige chloride ionen. Wanneer alle chloride ionen zijn weg gereageerd, zal de overmaat zilverionen verder reageren met de aanwezige chromaat ionen van de indicator. Dit verloopt volgens de onderstaande reactie:



Het gevormde zilverchromaat ion is slecht oplosbaar in water en slaat neer als een roodbruin zout. Het neergeslagen zilverchloride zout zorgt voor een witte troebele oplossing. Het omslagpunt van de titratie is bereikt als de oplossing van wit naar een (licht) roze kleur verandert. De gewenste pH voor deze titratie is tussen 6.5 en 8.5. Bij een te lage pH-waarde verandert het chromaat-ion in een dichromaat-ion. Dit geeft een nadelig effect op het tijdig omslaan van de titratie doordat de concentratie van het normale chromaat-ion is verminderd. Bij een te hoge pH-waarde (>8.5) vormen er zilverhydroxides. Hierdoor kunnen de chloride ionen en chromaat ionen niet neerslaag met zilver. Wanneer er in de oplossing sulfaten en carbonaten aanwezig zijn zullen deze naast het chloor ook neerslaan met de zilverionen. Dit resulteert in onnauwkeurige resultaten omdat er meer zilvernitraatoplossing gebruikt wordt. Samengevat de voor- en nadelen voor deze methode:

Voordelen	Nadelen
Makkelijk uit te voeren directe titratie	Uitvoering bij neutrale pH
Duidelijk zichtbaar omslagpunt	Aanwezigheid van sulfaten en carbonaten zorgen voor meetfouten

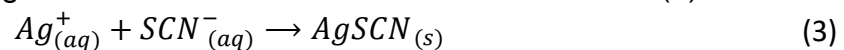
Volhard methode:

Volhard methode, vernoemd naar Jacob Volhard, is een terugtitratie ook wel een indirecte titratie genoemd. Deze titratiemethode wordt in twee stappen uitgevoerd:

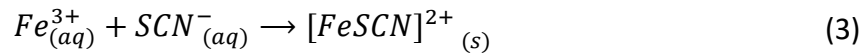
- Bekende hoeveelheid van standaardoplossing wordt in overmaat toegevoegd
- De overmaat wordt getitreerd tegen een tweede standaardoplossing

Een indirecte titratie wordt vooral gebruikt als er geen duidelijk omslagpunt te zien is bij de directe variant of wanneer er geen geschikte eindpuntindicator is.

In het geval van de Volhard methode wordt allereerst getitreerd met een bekende concentratie zilvernitraat volgens vergelijk (1). De overmaat zilverionen worden vervolgens getitreerd tegen ammoniumthiosulfaat of kaliumthiosulfaat (3).



Hierbij worden ijzer(III)ionen gebruikt als indicator. Deze zijn vaak afkomstig door toevoeging van Ammoniumijzer (III) sulfaat (4).



Dit neergeslagen zout heeft een bloedrode kleur. Wanneer alle zilverionen zijn weg gereageerd zal het SCN- ion neerslaan met ijzer en zal de oplossing donkerder gaan kleuren. Dit is het moment wanneer het eindpunt van de titratie is bereikt. Om ongewenste neerslagreacties te voorkomen van de ijzer(III)ionen tot een hydroxide, dient de titratie in een zuur milieu (pH<4,5) te worden uitgevoerd. Enkele voor- en nadelen van de volhard methode zijn:

Voordelen	Nadelen
Duidelijk omslagpunt bij eindtitratie	Complexere uitvoering vanwege een indirecte titratie
Als titratie bij zure oplossingen dient te worden uitgevoerd	Uitvoering bij hoge pH zorgt voor neerslag van de ijzer(III)ionen
	Tussentijds uitfilteren van zilverchloride is noodzakelijk

3.2.3 ICP-OES

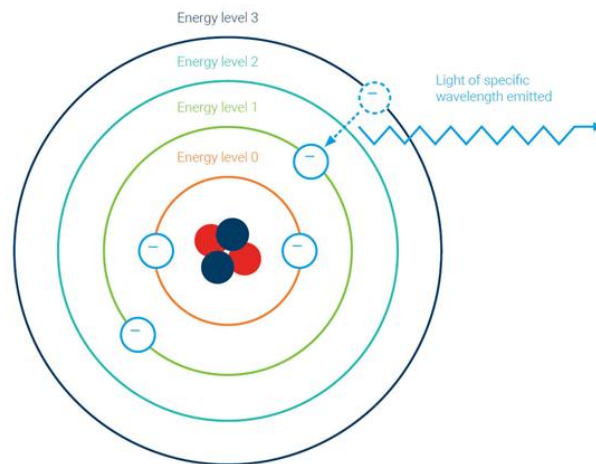
ICP-OES staat voor **I**nductively **C**oupled **P**lasma - **O**ptical **E**mission **S**pectrometry. Dit is een analysetechniek waarbij de samenstelling van de elementen in monsters kan worden bepaald met behulp van een plasma en een spectrometer.

Inductively Coupled Plasma

Het plasma wordt gevormd in een inductie spoel. Door deze spoel loopt een sterke wisselstroom. Deze wisselstroom genereert een krachtig magnetisch veld. Het argon dat door dit magnetisch veld stroomt ioniseert en genereert zo een het argonplasma. De kern van het plasma kan oplopen tot temperaturen boven de 10000 °C.

Optical Emission Spectrometry

Moleculen worden in het plasma gebracht. Door de hoge temperaturen valt het molecuul uiteen in zijn elementaire atomen. Door de continue toevoeging van energie, vanuit het plasma, zullen deze atomen in een hogere energetische staat komen. Dit betekent dat de elektronen zich verplaatsen naar energieniveaus verder van de kern af. Als een elektronen vanuit deze hogere staat terugvallen, worden er een fotonen met specifieke golflengtes uitgezonden. Zie figuur 3-2.



*Figuur 3-2: terugvallen van electron uit hogere staat met uitzenden van fotonen
bron: <https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/>*

Deze specifieke golflengte van het foton is karakteristiek voor ieder type atoom of ion en vanaf welk niveau het elektron terugvalt. Zo kan aan de hand van de golflengte worden bepaald welk element er aanwezig is.

Meting

Het monster wordt na opwerking in een waterige oplossing gebracht. De oplossing wordt vervolgens via een nebulizer verneveld. Vervolgens komt het in de zogenoemde spraychamber. De kleine neveldruppels vliegen omhoog in de spraychamber en worden naar het plasma geleid. De grote druppels zijn te zwaar en eindigen in de bodem van de spraychamber en worden doorgeleid naar een afvalvat. In het plasma wordt met een detector op specifieke golflengtes de intensiteit van het uitgezonden licht gemeten. Deze gemeten waarden kunnen worden uitgezet tegenover ijkvloeistoffen om zo de concentratie van de elementen in een monster te bepalen. De ICP-OES is een extreem nauwkeurig analyseapparaat en meet in de ordes van ppb's (parts per billion). Dit betekent in de orde van 1 op een miljard deeltjes.

3.2.4 L/S verhouding

Met L/S verhouding wordt het vaste stofgehalte in een vloeistof of het vochtgehalte in een slurry bedoeld. In het proces is dit belangrijk om de volgende redenen:

- Fines bepalen in de geloogde vloeistof
- Vochtgehalte in filterkoek
- Vochtgehalte in zinkoxides en metallische zinkpoeders
- Vochtgehalte in zinksulfaatmonohydraat kristallen

Het bepalen van het vaste stofgehalte berust op het indampen van de waterfractie. Het water kan worden verdampt door het monster voor langdurige tijd te verhitten op een temperatuur hoger dan het kookpunt van water (100°C). Na het indampen blijft een restant vaste stof over. Door de massa van het restant te delen door de massa van het monster wordt het vaste stofgehalte bepaald.

4. Methodologie

4.1 Dataopslag systemen

Zoals aangegeven in hoofdstuk 3.1 is gebruik gemaakt van Excel als uitgangspunt voor de verwerking en archivering van resultaten. Er zijn drie verschillende werkbladen gecreëerd met verschillende doeleinden:”

- Werkblad voor de unieke samplebenaming en gemeten concentraties
- Werkblad meetschema voor overzicht van de monsterpunten en tijdstippen wanneer deze genomen moeten worden.
- Werkblad ICP-OES data sortering om de resultaten verkregen uit de analyses duidelijk te sorteren op basis van element met bijbehorende golflengte

4.1.1 Werkblad naamgeving

Het belang van de naamgeving is dat iedere monster dat genomen is, een unieke tag krijgt. Monsters zijn afkomstig uit afsluiters geïntegreerd in het proces. Het monsterpunt is uniek op basis van naam. Daarbij is het van belang te weten op welk tijdstip het monster is genomen en geanalyseerd. Deze twee factoren dienen naar voor te komen in een eenduidige structuur voor naamgeving. In hoofdstuk 5.1 wordt verder ingegaan op de totstandkoming en uitwerking van dit werkblad

4.1.2 Werkblad Meetschema

De relevantie van dit werkblad is dat goed kan worden bijgehouden wanneer er monsters genomen zijn of dienen genomen te worden. Afhankelijk van moment en duur van het draaiend proces kan het zo zijn dat samples eerder of later genomen worden. Denk aan herstelwerkzaamheden of opstarttijd. Ook het aantal genomen samples zal afnemen naarmate het proces langer draait. Het is belangrijk dat het werkblad aanpasbaar is zodat deze factoren snel veranderd kunnen worden. Met behulp van een macro kan dit makkelijk geautomatiseerd worden. Zie hoofdstuk 5.1 kopje meetschema voor verdere uitwerking tot de uitwerking voor dit werkblad.

4.1.3 Werkblad ICP-OES voor datasortering

De ICP-OES is een Perkin Elmer avio 220 Max. De ICP-OES wordt bediend met het softwarepakket “Syngistix for ICP”. Syngistix is afkomstig van Perkin Elmer zelf. Resultaten verkregen uit de analyses kunnen via Syngistix worden geëxporteerd naar een Excel bestand. Afhankelijk van de methode kan het aantal elementen, dat wordt gemeten, verschillen. Dit resulteert in Excel bestanden die verschillen in aantal kolommen. Gevraagd is een werkblad op te stellen die al deze resultaten samenvoegt en per kolom (element) de resultaten er onder weergeeft en dit met zo weinig mogelijk benodigde handelingen. Wederom biedt een macro de oplossing voor het sorteren van de resultaten. Nieuwe resultaten kunnen worden vergeleken

met de aanwezige resultaten in het werkblad en zo op de juiste plek worden gezet. Op deze manier kan het werkblad keer op keer worden aangevuld met nieuwe resultaten die juist gesorteerd worden. Zie hoofdstuk 5.4 voor de werking van de macro en uitleg van de bijbehorende code.

4.2 Analyseren met ICP-OES

In dit onderdeel wordt beschreven wat de correcte handelswijze is om betrouwbare resultaten te krijgen uit de analyses.

4.2.1 Bediening ICP-OES

Het is belangrijk dat er nauwkeurig en bewust wordt gewerkt bij het bedienen van de ICP-OES. Het opstarten van de ICP-OES begint met het controleren van de slangen, het Argon, afzuiging en spoelmiddel. Vervolgens moet de software worden opgestart en een plasma worden gemaakt. Deze wordt gecontroleerd op stabiliteit door middel van een opwarm cyclus. Als de resultaten van de opwarm cyclus binnen de marge vallen, kan er vervolgens worden geijkt of direct gemeten als recente ijklijnen nog geschikt zijn. Al deze stappen zijn samengevoegd in een overzichtelijke handleiding. Zie hoofdstuk 5.2 voor verdere uitleg van de handleiding.

4.2.2 Ijkschema voor ICP-OES

Van groot belang is het correct ijken van de ICP-OES. Onbekende concentraties uit monsters worden uitgezet tegen de curves gemaakt tijdens de ijking. Belangrijk is dat de ijklijnen in dezelfde orde concentraties zit als de monsters om resultaten met waarheid aan te nemen. Het eerste ijkschema is opgesteld na analyse van een monster bij een externe partij. Uit deze analyses is bepaald in welke orde grote de concentratie van de monsters zitten (g/L, mg/L, ug/L). Met deze resultaten zijn er 4-puntsijklijnen opgesteld. Dit wil zeggen 3 bekende concentraties en 1 blanco vloeistof. Dit ijkschema is gebruikt om nieuwe monsters zelf te analyseren. Met deze resultaten kan het ijkschema worden verbeterd om de meetgebied nauwkeuriger te maken en de correlatiecoëfficiënt van de ijklijnen te verbeteren. In hoofdstuk 5.3 wordt verder ingegaan op opbouw en verbeteren van het nieuwe ijkschema.

4.2.3 Methode ICP-OES

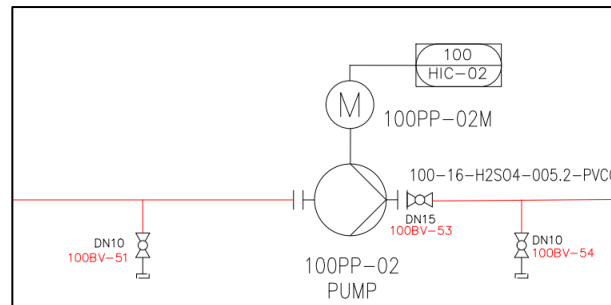
Welke elementen op welke golflengtes moeten worden gemeten ligt vast in de Methode opgeslagen in Syngistix. Daarnaast worden de wastijden, interne standaard, plasma view, concentraties eenheden en het ijkschema opgenomen in

de methode. De meettijd voor monsters is sterk afhankelijk van deze factoren. Om een goed beeld te krijgen welke elementen aanwezig zijn is een methode opgezet samen met Perkin Elmer. Het voordeel van deze methode is dat hij alle gewenste elementen meet op verschillende golflengte op verschillende plasma views. Het nadeel is dat zo'n meting minimaal 15 minuten per monster duurt. Daarom is het van belang de methode te optimaliseren. Bij het optimaliseren is beperkt tot de aanwezige elementen, welke golflengtes en welk plasma view noodzakelijk is. Zo biedt axiaal lagere detectielimieten, terwijl radiaal de voorkeur heeft bij routinematige analyses en bij complexe matrixen van elementen. Optimalisatie van de methode is verder uitgewerkt in hoofdstuk 5.3

5. Resultaten/oplevering

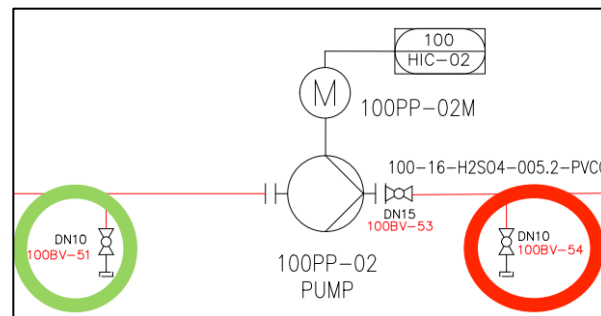
5.1 Monsterpunten

De monsterpunten zijn bepaald aan de hand van de P&ID's van sectie 100 (uitlogging) en sectie 200 (aluniet en neutralisatie). De monsterpunten in de P&ID's zijn aangegeven als een kogelkraan met eindkap. Zie figuur 5-1



Figuur 5 - 1: voorbeeld van monsterpunt in P&ID sectie 100

Vervolgens is met de P&ID's in de fabriek gekeken of daadwerkelijk de punten fysiek aanwezig zijn en toegankelijk voor monster afname. Deze zijn in de P&ID's met groen of rood omcirkeld zie figuur 5-2



Figuur 5 - 2: omcirkelde monsterpunt P&ID sectie 100

Met alle monsterpunten van sectie 100 en 200 in kaart, is er een lijst opgesteld met de namen van alle monsterpunten met daarbij de positie van het punt in het proces.

Achteraan is een kolom toegevoegd om de resultaten uit de analyses in te vullen. Zie bijlage 1: Monsterpunten.

Meetschema

Naast een inventarisatielijst is ook een meetschema opgesteld voor de verschillende monsterpunten. Het betreft een weekschema welke dynamisch aangepast kan worden door een eigen geschreven macro. Het doel van het schema is dat de operators duidelijk kunnen zien hoe laat de monsters genomen moeten worden en kunnen deze daarbij afvinken. De macro zorgt dat de starttijd

aangepast kan worden alsmede de aantallen samples die per dag genomen moeten worden. Als laatst is de optie “weekend” toegevoegd met oog op de toekomst als er een 24/7 in plaats van een 24/5 werkweek wordt gedraaid. Zie bijlage 2: Meetschema + code voor een visualisatie van het schema en de bijbehorende code en opmerkingen.

5.2 Handleidingen

Er is gewerkt aan het opzetten en updaten en opstellen van verschillende handleidingen. Veelal handleidingen die betrekking hebben op analyses van de monsters. Het betreft de volgende handleidingen:

- LI.004 Kalibratie electrode pH
- LI.005 Liquid Solid Ratio
- LI.006 ICP-OES instructie & bediening
- LI.007 Chloride bepaling
- LI.008 Instructie externe sample analyse

LI.004 Kalibratie electrode pH

Deze handleiding was opgezet. De aanvulling op de handleiding betreft het juist gebruiken en correct kalibreren van de JUMO tecLine HD pH elektrodes. De elektrodes worden gekalibreerd met JUMO DSM Software voor JUMO digiLine sensoren. De gekozen kalibratie methode is een 2-punskalibratie voor betere nauwkeurigheid. De kalibratie wordt uitgevoerd met bufferoplossingen. Vereist vanuit de software is dat de bufferoplossingen minimaal met 2 verschillen. Omdat de pH-electrodes moeten meten in een zuur milieu is er kozen uit de beschikbare bufferoplossingen voor 4 en 7. Voor verdere uitleg en handelingen voor de kalibratie zie bijlage 2 : LI.004.

LI.005 Liquid Solid Ratio

Het bepalen van de vloeistof : vaste stof verhouding is van belang om te weten hoeveel vocht er nog in de filterkoek aanwezig is. Met deze handleiding is een stappenplan opgezet waarmee het vaste stofgehalte kan worden bepaald in waterige monsters evenals dikke slurry. Zie bijlage 2 : LI.005

LI.006 ICP-OES instructie & bediening

De ICP-OES is het analyseapparaat waarmee het zinkgehalte en spoormetalen worden gemeten. De ICP-OES is een zeer nauwkeurig meetapparaat. Het is het zeer belangrijk dat de handelingen en bediening met zorgvuldigheid worden

uitgevoerd om betrouwbare resultaten te waarborgen. Aan de hand van de bestaande handleiding van de fabrikant van de ICP-OES Perkin en Elmer en door schriftelijke vastlegging en foto's is deze handleiding opgebouwd. De onderdelen waar deze handleiding uit bestaat zijn:

- Het opstarten van de ICP-OES
- Opwarmen en controleren van betrouwbaarheid detector
- IJken en meten
- Resultaten bekijken en exporteren

Voor een gedetailleerde uitleg van deze stappen zie bijlage 2: LI.006. In hoofdstuk 5.3, 5.4 en 5.5 wordt er verder ingegaan op het gebruik en verkregen resultaten uit de analyses gedaan met de ICP-OES.

LI.007 Chloride bepaling

Voor de handleiding chloride bepaling is een opzet gemaakt. De handleiding berust op Mohr's methode met vooraf een neutralisatie van de vloeistof tot de gewenste pH van 6.6 - 8.5. De handleiding betreft theoretische omschrijving van de uitvoering van de titratie en is nog niet aangevuld met oplossing van de juiste concentratie. De opvolging van de chloride bepalingen wordt gedaan door stagiaire Bente Janssen die dieper op chloride bepalingen in het proces zal ingaan. Zie bijlage 2: LI.007 voor de opzet van de handleiding.

LI.008 Instructie externe sample analyse

Deze handleiding is bedoeld voor het analyseren van monsters afkomstig van leveranciers. Dit kan variëren van zinkoxides poeder tot metallische zinkpoeder. Met deze handleiding worden de samples op een eenduidige manier opgewerkt om zo te kunnen analyseren met de ICP-OES. Zie bijlage 2: LI.008 voor verdere uitwerking.

5.3 Metingen/analyses

Voor het uitvoeren van metingen met de ICP-OES moeten er eerst verdunningen aangemaakt worden van de standaardoplossing voor ijklijnen. De standaardoplossingen zijn te zien in figuur 5-3.



Figuur 5 - 3: chemicalien kast met standaardoplossingen metalen

Iedere standaardoplossing heeft een eigen concentratie bijvoorbeeld 1000 mg/L of 10000 mg/L. Vanuit voorgaande testen is bepaald wat de verwachte rang zal zijn van de monsters. Hieruit zijn 4-punts ijklijnen opgesteld. Zie figuur 5-4 voor een voorbeeld van het gebruikte schema.

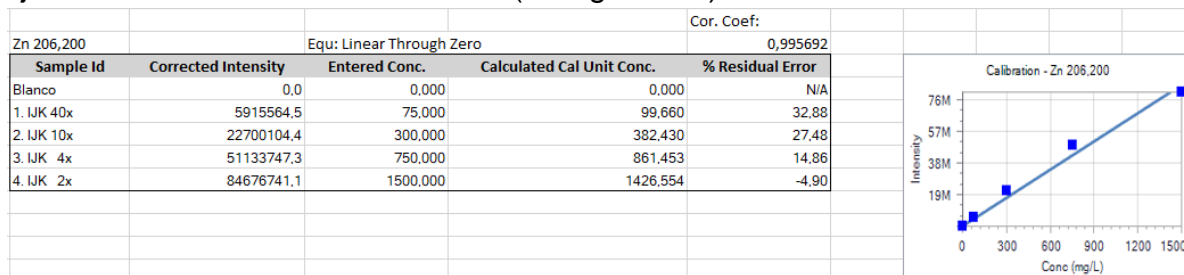
				Stock solution	#1	#2	#3	Conc. Comm. Stnd.	ml op lossi	Dilution 1	Dilution 2	Dilution 3
ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	50 ng	40,1 ml 1% HNO3			
Det limit	Test	Range max.	100	10	50	200		9,9 ml standaarden				
Al	0.1-1	8338	10000	100	10	50	200	10000	0,5	x		
As	1-10	10	10	0,1	0,01	0,002	0,0005	1000	0,005		0,25	
Ca	0.1-1	222	300	3	0,3	0,06	0,015	1000	0,15	x		
Cd	<1	14	20	0,2	0,02	0,004	0,001	1000	0,01		0,5	
Co	0.1-1	2	10	0,1	0,01	0,002	0,0005	1000	0,005	~		
Cr	0.1-1	21	40	0,4	0,04	0,008	0,002	1000	0,02		1	
Cu	0.1-1	3	20	0,2	0,02	0,004	0,001	1000	0,01		0,5	
Fe	<1	464	1000	10	1	0,2	0,05	1000	0,5	x		
K	0.1-1	100	1000	10	1	0,2	0,05	1000	0,5	x		
Mg	<1	209	500	5	0,5	0,1	0,025	10000	0,025		1,25	
Mn	0.1-1	83	200	2	0,2	0,04	0,01	1000	0,1	x		
Na	0.1-1	197	400	4	0,4	0,08	0,02	1000	0,2	x		
Ni	0.1-1	16	40	0,4	0,04	0,008	0,002	1000	0,02		1	
Sr	<1	3	10	0,1	0,01	0,002	0,0005	1000	0,005	~		
P	1-10	100	200	2	0,2	0,04	0,01	1000	0,1	x		
Pb	1-10	200	500	5	0,5	0,1	0,025	1000	0,25	x		
Zn	0.1-1	129342	150000	1500	150	30	7,5	10000	7,5	x		
QP Zn				75				10000	0,375	=	0,75	ml op 100ml
										50mlEindvol	1ml in Stock van 50ml	

Figuur 5-4: verdunningschema 4-10-2021

Dit schema is de opzet geweest voor de vervolg testen gedaan met de ICP-OES. Aan de hand van de resultaten (te zien in bijlage 4) is er een nieuw verdunning schema opgesteld. De reden hiertoe is dat de resultaten lieten zien dat elementen

zoals cadmium, chromium en koper buiten de het detectiegebied van de ICP-OES vielen. Het nieuwe schema is hierop aangepast. Vervolgens is dit schema gebruikt om veel monsters te meten afkomstig uit monster genomen tijdens het proces, of monsters afkomstig vanuit externe partijen zoals zinkoxides en metallische zinkfracties. Ook deze resultaten zijn terug te zien in bijlage 4.

Uit de resultaten blijkt dat de ijklijnen van zink afvlakt naarmate de concentratie toenam. Dit resulteert in een te lage correlatiecoëfficiënt (<0,999) omdat de verwachte lijn een lineair verband zou hebben (zie figuur 5-5).



Figuur 5-5: ijklijn met Cor.Coeff Zink

Meerdere test met alleen zink ijklijnen vlakken af zodra de concentratie boven de 1000 mg/L komt. Met deze kennis is dan ook gekozen voor aparte ijklijnen van zink die maximaal 800 mg/L zink bevatten en dan de monsters zelf meer te verdunnen om zo binnen het bereik van de ijklijnen te blijven.

Deze resultaten zijn gebruikt om een laatste verdunning schema op te stellen en de gebruikte methode in de software te verkorten. Deze zijn aan de hand van een aantal factoren bijgesteld:

- Relatieve Standaard Deviaties en correlatiecoëfficiënt
- Golflengte
- Plasma view (axiaal of radiaal)

Er is begonnen met het vergelijken van concentraties en de RSD's van de verschillende elementen bij verschillende golflengtes. Om meettijd in de methode te verkorten is ervoor gekozen één golflengte per element te meten. Bij de resultaten waar de concentraties van verschillende golflengtes binnen 5% van elkaar zaten is gekozen voor de golflengte waar de laagste RSD's uit kwamen. Als de concentraties verder van elkaar afwijken dan is er gekozen voor de golflengte waarbij de ijklijn de hoogste correlatiecoëfficiënt en laagste RSD's had.

Van deze resultaten zijn de hoogste en de laagste concentratie genomen per element als startbereik voor de nieuwe ijklijnen. Omdat het proces kan variëren in de mate van logen met zwavelzuur en feedstock is er een marge van 50% boven de hoogste concentratie genomen. Dit voorkomt dat toekomstige gemeten

concentraties mogelijk buiten het bereik van de ijklijnen vallen. Met deze resultaten is een nieuwe verdunning schema opgesteld, met aparte ijklijnen voor zink, te zien in bijlage 3.

Methode ICP-OES optimaliseren

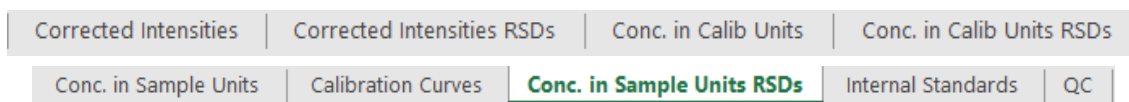
Naast het meten van verschillende golflengte per element, kan ook het plasma view de meettijd beïnvloeden. Zoals hierboven genoemd zal er maar op één golflengte worden gemeten per element. Dit resulteert in een bijna halvering van de meettijd omdat van 11 van de 16 elementen op twee golflengtes werden gemeten.

Uit de resultaten (bijlage 4) van de testen is te concluderen dat de concentraties van de elementen ver boven het detectielimiet zit. Hierdoor vervalt dan ook de reden om met een axiale plasma view te meten en kunnen alle elementen worden gemeten met een radiale plasma view. Dit heeft al met al geresulteerd in een reductie van 15 naar 8 minuten meettijd per monster.

5.4 Dataverwerking en archivering

De resultaten van de analyses van de ICP-OES worden lokaal opgeslagen in de software syngistix. Resultaten kunnen worden teruggekeken dataset. De dataset wordt nu gebruikt om onderscheid te maken tussen de verschillende gemeten monsters. Een nadeel van een dataset is dat deze alleen de resultaten van die specifieke metingen bevat en geen overzicht kan bieden van alle metingen. Een vereiste voor het herprinten van een dataset is dat de originele methode en ijking nog aanwezig moeten zijn in de software. Als de methode of ijking is aangepast, dan heeft dit directe invloed op de resultaten die worden herprint.

Een tweede mogelijkheid is om de data te exporteren in een Excel bestand na de meting. Dit bestand bevat alle informatie van de meting. Een overzicht van deze tabbladen is te zien in figuur 5-6:



Figuur 5-6: tabbladen in Excel bestand na exporteren resultaten uit Syngistix

Het voordeel hiervan is dat de juiste resultaten direct worden geëxporteerd zonder invloed van verandering aan ijking of methode. Het nadeel is dat veel onnodige data meer wordt genomen. De enige resultaten die belangrijk zijn na export, staan in het tabblad “Concentration in sample units RSDs”. Dit tabblad bevat de meetresultaten in de gewenste eenheid met de bijbehorende RSD’s per meting. Dit

resulteert in een werkblad per dataset. Als er over de tijd veel datasets zijn gecreëerd dan loopt het aantal werkbladen snel op. Om dit probleem te tackelen is er een macro geschreven in Excel om zo alle data gestructureerd te krijgen in één werkblad.

De workflow voor het vullen van het werkblad is als volgt:

- Exporteer de meetresultaten uit Syngistix naar een Excel bestand
- Kopieer de resultaten uit dit Excel bestand naar het eerste tabblad in het werkblad met de macro
- Voer de macro “Data_Sort” uit en controleer of de resultaten zijn gekopieerd
- Verwijder de resultaten uit het eerste tabblad en sla het werkblad op

Dit resulteert in een werkblad dat continu gevuld wordt met nieuwe meetresultaten. Omdat alle meetresultaten per element per kolom gevuld worden, kan hier een grafiek mee worden geplott over de tijd en daarbij de concentraties van elementen worden gevisualiseerd.

Werking Macro Data_Sort

Macro's in Excel kunnen globaal op twee manier worden gemaakt.

1. Het zelf schrijven van de code in VBA
2. Handelingen opnemen die door Excel worden omgezet in code.

	Voordelen	Nadelen
1	Efficiënt compacte code Makkelijker uniform te maken	Uitgebreide voorkennis nodig van VBA syntax en programmeren
2	Makkelijk zelf uit te voeren Minder voorkennis van VBA nodig	Veel regels aan code Moeilijker uniform te maken

Zoals hierboven te zien is dat het volledig schrijven de code in VBA de voorkeur geeft omdat dit een efficiëntere en compactere macro oplevert. Omdat mijn voorkennis van VBA niet heel groot was, is er gekozen van een combinatie van de twee. De code is zoveel mogelijk zelf geschreven. Opgenomen handelingen zijn geïnspecteerd op code en gewijzigd om deze uniform te maken. Met uniform wordt bedoeld dat de code rekening houdt met het de continue flow aan nieuwe resultaten en past de handelingen toe op alle resultaten. De volledige code van de Macro is terug te zien in *“bijlage 4 : code voor macro Data_Sort”*

De resultaten geëxporteerd uit Syngistix zien er als volgt uit:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1		Sample Id	R	Acquisition Time	QC Status	Dataset File	Method File	Ag 328,068 (mg/L)	Al 396,153 (mg/L)	Ar 420,069 (IS) (%)	As 193,696 (mg/L)	Au 267,595 (mg/L)	B 249,677 (mg/L)
2	9	Rinse1	R	08/07/2021 13:04			Semi-quant. All El	0,012	0,000	99,9	0,001	0,000	0,001
3		RSD						1,7%	1238,5%		137,0%	31,5%	62,5%
4	10	1% HNO3 UP	R	08/07/2021 13:18			Semi-quant. All El	0,006	0,000	99,5	0,001	0,000	0,002
5		RSD						0,6%	8,4%		1464,8%	40,0%	4,2%
6	11	Demi-Water POR	R	08/07/2021 13:31			Semi-quant. All El	0,000	0,000	100,4	-0,003	0,000	-0,001
7		RSD						7,5%	6395,0%		90,6%	24,9%	17,8%
8	12	Leidingwater POR	R	08/07/2021 13:44			Semi-quant. All El	0,000	0,021	99,8	-0,009	0,000	0,035
9		RSD						48,7%	2,3%		16,8%	189,0%	2,7%
10	13	UDA stand. nieuw	R	08/07/2021 13:57			Semi-quant. All El	0,184	0,254	98,0	0,271	1,024	1,065
11		RSD						0,3%	1,0%		2,0%	0,3%	0,2%
12	14	Mix 1 ppm	R	08/07/2021 14:10			Semi-quant. All El	0,002	0,024	100,9	0,965	0,000	0,003
13		RSD						12,2%	1,3%		1,6%	203,1%	20,8%
14	15	Mix 10 ppm	R	08/07/2021 14:28			Semi-quant. All El	9,801	10,906	100,3	0,021	0,007	10,932
15		RSD						0,9%	0,6%		29,0%	2,6%	0,4%
16	16	ZnSO4 Feb 10V	R	08/07/2021 14:41			Semi-quant. All El	0,280		73,1	0,112	0,016	12,109
17		RSD						1,2%			39,2%	2,7%	0,1%
18	17	Lab spoelwater 10	R	08/07/2021 14:55			Semi-quant. All El	0,035	33,600	89,2	-0,029	-0,004	0,308
19		RSD						1,7%	0,4%		134,7%	42,9%	0,8%

Figuur 5-7: voorbeeld van export resultaten uit Syngistix

De belangrijkste gegevens uit de export te zien in figuur 5-7 zijn:

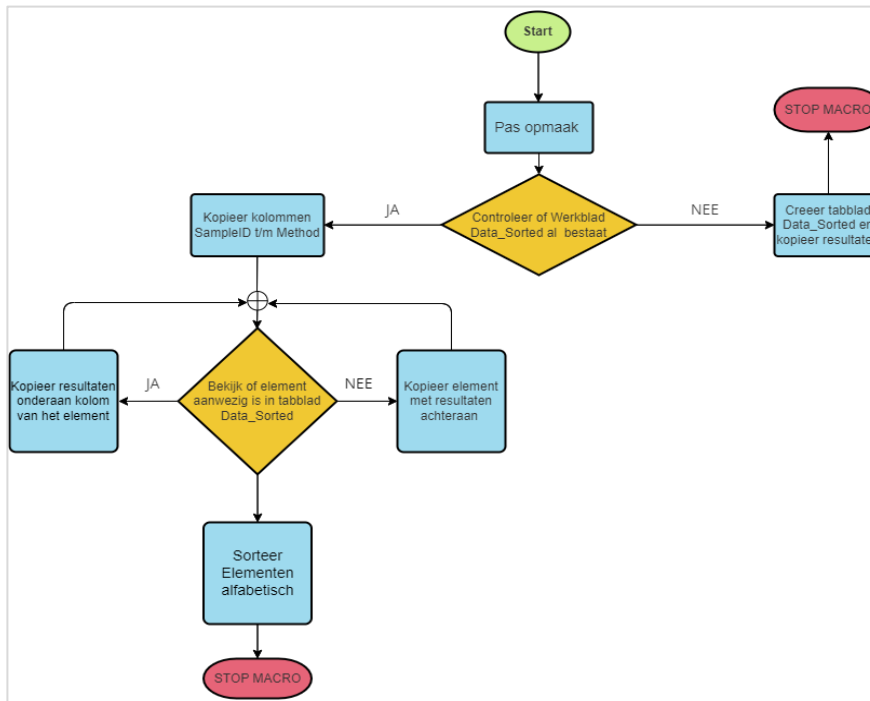
- Sample ID
- Acquisition Time (AT)
- Methode File
- Elementen

De data uit deze kolommen zijn ook de kolommen waar de macro de data van kopieert naar het werkblad met alle resultaten.

De macro is op te delen in de volgende segmenten uitgevoerd in aflopende volgorde:

- Verander de opmaak van de nieuw geplaatste resultaten
- Controleer het werkblad waar de data naartoe moet worden gekopieerd al bestaat:
 - **Bestaat niet:** Creëer nieuw tabblad en kopieer de meetresultaten boven in dit tabblad. Einde Macro
 - **Bestaat wel:** kopieer de kolommen SampleID t/m Method met bijbehorende rijen over.
- Bekijk of het element al aanwezig is in werkblad met alle resultaten:
 - **Aanwezig:** kopieer de resultaten in de kolom onder de bestaande resultaten
 - **Niet aanwezig:** Kopieer de resultaten in een nieuwe kolom achteraan.
- Sorteert de elementen op alfabetische volgorde
- Einde Macro

Om de macro wat makkelijker te begrijpen is een eenvoudige flowchart gemaakt zie figuur 5-8 hieronder.



Figuur 5-8: Flowchart Macro

De macro is opgebouwd met de structuur van de flowchart. Het resultaat is een werkblad waarbij de resultaten van de elementen in de juiste kolom terecht komen op alfabetische volgorde, zie figuur 5-9 hieronder.

	A	C	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
	Sample Id	Acquisition Time	Method File	Ag 328,068 (mg/L)	Al 336,153 (mg/L)	Ar 420,069 (%)	As 193,896 (mg/L)	Au 267,595 (mg/L)	B 249,677 (mg/L)	Ba 232,527 (mg/L)	C 193,030 (mg/L)	Co 228,616 (mg/L)	Cr 267,716 (mg/L)	Cs 455,531 (mg/L)	Cu 327,393 (mg/L)	Dg 353,170 (mg/L)	Er 369,265 (mg/L)	Eu 381,967 (mg/L)	Ga 417,266 (mg/L)
1	Riase1	08/07/2021 13:04:29	Semi-quant. All Elms	0,012	0,000	93,345		0,000	0,001	0,000				0,002	0,004				
2	RSD			0,2%	0,2%	0,2%		0,2%	0,2%	0,2%				0,2%	0,2%				
3	1% HNO3 UP	08/07/2021 13:18:00	Semi-quant. All Elms	0,006	0,000	93,510		0,000	0,002	0,000				-0,001	0,001				
4	RSD			0,4%	0,4%	0,4%		0,4%	0,4%	0,4%				0,4%	0,4%				
5	Drain-Water POR	08/07/2021 13:31:35	Semi-quant. All Elms	0,000	0,000	100,400		0,000	-0,001	0,000				0,003	0,013				
6	RSD			2,5%	0,0%	0,0%		2,4%	0,1%	0,0%				0,4%	2,4%				
7	Leidingwater POR	08/07/2021 13:44:46	Semi-quant. All Elms	0,000	0,021	93,736		0,000	0,035	0,018				0,004	1,156				
8	RSD			0,0%	2,1%	0,2%		0,0%	2,1%	0,2%				0,4%	0,2%				
9	Mix 10 ppm	08/07/2021 14:28:59	Semi-quant. All Elms	9,801	10,306	100,319		0,007	10,332	10,350					10,356				
10	RSD			0,6%	0,6%	0,6%		2,4%	0,4%	0,2%					0,2%				
11	ZaSO4 Feb 10V	08/07/2021 14:41:31	Semi-quant. All Elms	0,280		73,084		0,016	12,109	0,153				3,262	11,360				
12	RSD			1,2%		0,2%		0,2%	2,2%	0,2%				0,2%	0,2%				
13	Lab spoelwater 10V	08/07/2021 14:55:31	Semi-quant. All Elms	0,055	33,600	93,171		-0,004	0,308	0,041				-0,016	13,202				
14	RSD			1,2%	0,4%	0,2%		0,2%	0,4%	0,2%				0,2%	0,2%				
15																			
16																			
17	Mix 1 ppm	08/07/2021 14:10:38	Semi-quant. All Elms	0,002	0,024	100,310	0,365	0,000					0,122	0,001	0,000				
18	RSD			0,2%	0,2%	0,2%	2,4%	0,2%					0,2%	0,2%	0,2%				
19	ZaSO4 Feb 10V	08/07/2021 14:41:31	Semi-quant. All Elms	0,280		73,085	0,112	0,016					1,641	0,630	13,601				
20	RSD			1,2%		0,2%		0,2%	2,2%	0,2%				0,2%	0,2%				
21	Lab spoelwater 10V	08/07/2021 14:55:31	Semi-quant. All Elms	0,055	33,600	93,171	-0,023	-0,004					0,178	0,019	0,102				
22	RSD			1,2%	0,4%	0,2%	0,2%	0,2%	0,4%	0,2%				0,2%	0,2%				
23																			
24																			
25	Riase1	08/07/2021 13:04:29	Semi-quant. All Elms	0,012	0,000	93,3	0,001	0,000								0,000	0,000		
26	RSD			0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%							0,2%	0,2%			
27	1% HNO3 UP	08/07/2021 13:18:00	Semi-quant. All Elms	0,006	0,000	93,5	0,001	0,000							0,000	0,000			
28	RSD			0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%							0,4%	0,4%			
29	Mix 1 ppm	08/07/2021 14:10:38	Semi-quant. All Elms	0,002	0,024	100,3	0,365	0,000							0,000	0,017			
30	RSD			0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%							0,2%	0,2%			
31	Mix 10 ppm	08/07/2021 14:28:59	Semi-quant. All Elms	9,801	10,306	100,3	0,021	0,007							0,028	0,000			
32	RSD			0,6%	0,6%	0,6%	2,4%	0,2%						0,2%	0,2%				
33	ZaSO4 Feb 10V	08/07/2021 14:41:31	Semi-quant. All Elms	0,280		73,1	0,112	0,016						3,767	0,087				
34	RSD			1,2%		0,2%		0,2%	2,2%	0,2%				0,2%	0,2%				
35	Lab spoelwater 10V	08/07/2021 14:55:31	Semi-quant. All Elms	0,055	33,600	93,2	-0,023	-0,004						0,058	-0,001				
36	RSD			1,2%	0,4%	0,2%	0,2%	0,2%	0,4%	0,2%				0,2%	0,2%				
37																			
38	Riase1	08/07/2021 13:04:29	Semi-quant. All Elms	0,012	0,000	93,3	0,001								0,004			0,000	0,000
39	RSD			0,2%	0,2%	0,2%	0,2%							0,2%	0,2%			0,2%	0,2%
40	1% HNO3 UP	08/07/2021 13:18:00	Semi-quant. All Elms	0,006	0,000	93,5	0,001								0,001			0,000	-0,001
41	RSD			0,4%	0,4%	0,4%	0,4%								0,4%			0,4%	-0,001
42	ZaSO4 Feb 10V	08/07/2021 14:41:31	Semi-quant. All Elms	0,280		73,1	0,112	0,016						1,641	0,630	13,601			
43	RSD			1,2%		0,2%		0,2%	2,2%	0,2%					0,2%	0,2%			
44	Lab spoelwater 10V	08/07/2021 14:55:31	Semi-quant. All Elms	0,055	33,600	93,2	-0,023	-0,004						0,178	0,019	0,102			
45	RSD			1,2%	0,4%	0,2%	0,2%	0,2%	0,4%	0,2%				0,2%	0,2%			0,2%	0,2%

Figuur 5-9: Voorbeeld resultaat data sortering met macro

5.5 Optimalisatie

Zoals in hoofdstuk 5.4 te zien is, kunnen de meetresultaten nu worden opgeslagen in één overzichtelijk werkblad. Dit resulteert in een overzichtelijke archivering van de resultaten. Het nut hiervan is dat de resultaten, over de tijd, makkelijk geplot kunnen worden en zo trends vroegtijdig kunnen worden ontdekt. Trends zijn van belang om afwijkingen in resultaten snel op te kunnen sporen, om de kwaliteit van het product te kunnen waarborgen. Vervolgens kan de oorzaak van deze afwijkingen worden gekoppeld aan veranderingen in procescondities.

Deze methodiek kan ook gebruikt worden voor optimalisatie. Zo kan het duidelijk worden gemaakt wat het aanpassen van procescondities voor effect heeft op de concentraties van de elementen in het proces. Op het moment van schrijven is het proces nog in opstartfase en kan het werkblad alleen nog worden gevuld met meetresultaten. Optimalisatie is nog niet aan de orde omdat procescondities nog niet vastgesteld zijn op vaste setpoints.

6. Conclusie en aanbevelingen

In dit hoofdstuk wordt bondig de conclusies besproken van de verschillende uitgevoerde opdrachten. Deze worden aangevuld met aanbevelingen die betrekking hebben op de verbetering of aanvulling van de opdrachten.

Conclusie

Het schema monsterpunten werkt bij aan de een overzichtelijke weergave van alle beschikbare monsterpunten in het proces. Dit schema is aangevuld met een Excel werkblad die voor ieder monsterpunt een format laat zien voor een unieke naam. Uit de unieke naam is af te leiden om welk monsterpunt het gaat en op welk tijdstip het monster is genomen.

Handleidingen zijn opgesteld of aangevuld om een gestructureerde en eenduidige werkwijze te creëren voor het nemen, analyseren en verwerken van genomen monsters.

Het opstellen van nieuwe verdunningsschema's heeft bijgedragen aan het nauwkeuriger meten van de monsters. Nauwkeuriger doordat RSD's lager zijn geworden en de correlatiecoëfficiënten van de ijklijnen boven de 0,999 liggen.

Door het opstellen van de macro "Data_Sort" kunnen de resultaten overzichtelijk in één werkblad worden gearchiveerd. Dit draagt bij aan het makkelijk controleren van de resultaten en het opsporen van afwijkingen van de concentraties van de elementen over de tijd. In de toekomst, als het proces volledig operationeel is, kan dit werkblad worden gebruikt voor optimalisatie van procescondities. Aanpassingen in procescondities kunnen makkelijk worden opgespoord door de resultaten te plotten in grafieken per element.

Aanbevelingen

In de opstartfase voldoet Excel als opslagsysteem voor de resultaten. Als het proces volledig in werking is en er dagelijks gemeten wordt, neemt de hoeveelheid gegenereerde data aanzienlijk toe. Daarom kan er eventueel in de toekomst worden gedacht aan het gebruik van een Laboratory Information Management System (LIMS). Een LIMS maakt het eenvoudig om monsters en de corresponderende data en resultaten te beheren. Naamgeving en opslag kan makkelijk geautomatiseerd worden. Ook het gebruik van grafieken voor visualisatie is eenvoudig toe te passen via een LIMS. In het bijzonder is het mogelijk de resultaten vanuit Syngistix direct te exporteren naar LabWorks. Daarom zal

LabWorks ook een geschikte LIMS zijn om de grote hoeveelheid resultaten en monsters eenvoudig te structureren en archiveren. Daarbij is het makkelijker de controle te hebben over de resultaten en is het gebruik veiliger door beveiligingen en automatische back-ups van het systeem en database.

Het gebruik van een Electronic Lab Notebook (ELN) voor het bijhouden en noteren van uitgevoerde stappen en observaties tijdens analyse. Analyses zoals de titraties en het opwerken van de monsters voor ICP-analyse. Een centrale plek voor alle aantekening werkt efficiënter. Als fouten zijn gemaakt tijdens de titraties of opwerken van de monsters voor de ICP-OES zijn deze makkelijker terug te vinden.

De methode in de ICP-OES is opgezet door Perkin Elmer. De meettijd is tijdens de stage op basis van elementen en golflengtes verkort door de selectie te verkleinen. Binnen de Blue Phoenix Group zijn er vakmensen (Roel) die kennis hebben voor het verder optimaliseren van de methode en het verkorten van de meettijd.

De ICP-OES heeft de mogelijk om ook chlorides te meten. Deze zijn tot nu nog niet opgenomen in de methode. In samenwerking met Perkin Elmer of Roel zou ook Chlorides kunnen worden toegevoegd aan de methode.

Door de stageperiode zijn er veel analyses gedraaid met de ICP-OES. Resultaten zijn verkregen met aannemelijke RSD's en correlatiecoëfficiënten van de ijklijnen. Tijdens de stageperiode is er echter geen referentie geweest of de meetresultaten ook daadwerkelijk aanneembaar zijn. Een aanbeveling is dan ook de resultaten te laten controleren door een extern analyse lab of elders binnen de Blue Phoenix Group om zeker te zijn dat de resultaten verkregen uit de ICP-OES ook juist zijn.

Literatuurlijst

- Afvalmanager, D. (2019, 17 juli). *Waarom afvalverbranding soms de meest duurzame oplossing is*. Wastenet inzameling. Geraadpleegd op 26 oktober 2021, van <https://www.wastenet.nl/afvalverbranding/>
- AirGas. (2020, 15 november). *Safety Data Sheet Hydrogen v1.01*. AirGas.com. Geraadpleegd op 1 november 2021, van <https://www.airgas.com/msds/001026.pdf>
- Blue Phoenix Group. (z.d.). *Processing Incinerator Bottom Ash*. Geraadpleegd op 25 oktober 2021, van <https://www.bluephoenix-group.com/ash-processing/>
- Cash, D. (2008, september). *EDTA Titrations 1: Standardization of EDTA and Analysis of Zinc in a Supplement Tablet*. uclmail. <https://www.uclmail.net/users/dn.cash/EDTA1.pdf>
- Csun. (2013, 3 december). *Chem 321 Lecture 25 - Complexometric Titrations*. <http://www.csun.edu/~hcchm003/321/321120313.pdf>
- Elemetal. (z.d.). *About | Elemetal B.V.* Geraadpleegd op 25 oktober 2021, van <http://www.elemetal.eu/about>
- Ministerie van Infrastructuur en Waterstaat. (2020, 6 april). *Bodemas*. Bodemtoezicht | Inspectie Leefomgeving en Transport (ILT). Geraadpleegd op 28 oktober 2021, van <https://www.ilent.nl/onderwerpen/bodemtoezicht/bodemas>
- Pfannl, B. (2015, 4 december). *COP 21, Climate Change and Scrap Metal Recycling*. Montgomery Scrap Corporation. Geraadpleegd op 27 oktober 2021, van <http://scrapmsc.com/2015/12/cop-21-climate-change-and-scrap-metal-recycling/>

Bijlage 1: Monsters

Monsterpunten

DATUM: ____ - ____ - ____		DATABASE MONSTERPUNTEN						
MONSTERPUNT	POSITIE MONSTER		MONSTER ID FORMAT	OMSCHRIJVING	ANALYSEMETHODE			
	VAN UNIT	NAAR UNIT			Titratie	L/S	ICP	
SECTIE 100			MONSTER_YYYYMMDD_HHMM	COMPONENTEN IN STROOM				
VOORBEELD			100BV-045_20220110_0931	ZNSO4 met alunite				
100BV-045	100TK-04	100HE-01	100BV-045_ _	zwavelzuur 40%				
100BV-047	100HE-01	100TK-04	100BV-047_ _	zwavelzuur 40%				
100BV-026	100RD-01	100SL-01	100BV-026_ _	NIET AANWEZIG				
100BV-051	100TK-04	100RD-01	100BV-051_ _	zwavelzuur 40%				
100BV-038	100SL-01	100FU-02	100BV-038_ _	zinksulfaatoplossing ingedikt				
100BV-035	100TK-02	200HE-01 200RV-05	100BV-035_ _	gefilterde zinksulfaat oplossing				
100BV-063	100SL-01	100FU-02	100BV-063_ _	zinksulfaatoplossing ingedikt				
SECTIE 200-1								
200BV-107	200RV-01	200RV-02	200BV-107_ _	zinksulfaat + alunite				
200BV-108	200RV-02	200SL-01	200BV-108_ _	zinksulfaat + alunite				
200BV-035	200SL-01	200RV-01/02	200BV-035_ _	de stroom slurry alunite kristallen + zinksulfaatoplo				
200BV-036	200SL-01	200FU-01	200BV-036_ _	slurry alunite kristallen + zinksulfaat				
200BV-048	200FU-01	200TK-05	200BV-048_ _	gefilterd zinksulfaatoplossing zonder alunite				
200BV-003	200TK-05	200RV-03	200BV-003_ _	zinksulfaatoplossing vanaf indikker en filterpers				
SECTIE 200-2								
200BV-113	200RV-03	200RV-4	200BV-113_ _	zinksulfaatoplossing pH ±5				
200BV-106	200RV-04	200SL-02	200BV-106_ _	zinksulfaatoplossing pH ±5,5				
200BV-071	200SL-02	200RV-05	200BV-071_ _	zinksulfaatoplossing geneutraliseerd overloop indikke				
200BV-073	200SL-02	200RV-03	200BV-073_ _	zinksulfaatoplossing geneutraliseerd ingedikt				
200BV-075	200SL-02	100RD-01	200BV-075_ _	zinksulfaatoplossing geneutraliseerd ingedikt				
200BV-088	200RV-05	200FU-02/03	200BV-088_ _	zinksulfaatoplossing + neerslag cementatie				
200BV-091	200RV-05	200FU-02/03	200BV-091_ _	zinksulfaatoplossing + neerslag cementatie				
200BV-093	200FU-02	200TK-01	200BV-093_ _	gefilterd zinksulfaatoplossing zonder neerslag				
SECTIE 800								
800BV-000	800TK-02/03	Vrachtwagen	800BV-000_ _	gefilterd zinksulfaatoplossing				
NOTITIES								

Meetschema

A		B		C		D		R		S		T		U		AE		AF		AG		AH		AR		AS		AT		AU		BE		BF		BG		BH		BR		BS		BT		BU		CR		CS		CT		CU		CV		CW		CX		CY		CZ		DA		DB		DC		DD		DE	
1		DATUM: ____ - ____ - ____		MEETSHEMA MONSTERPUNTEN																								WEEK: ____																																															
2		MONSTERPUNT		POSITIE MONSTER		MAANDAG		DINSDAG				WOENSDAG				DONDERDAG				VRIJDAG				Analyse methode																																																			
3		VAN UNIT		NAAR UNIT																				Titratie																																																			
4		SECTIE		100		*** **		*** **				*** **				*** **				*** **				Cit... Zink L/S ICP																																																			
5		100BY-045		100TK-04		100HE-01																																																																					
6		100BY-047		100HE-01		100TK-04																																																																					
7		100BY-026		100RD-01		100SL-01																																																																					
8		100BY-051		100TK-04		100RD-01																																																																					
9		100BY-038		100SL-01		100FU-02																																																																					
10		100BY-035		100TK-02		200HE-01		200RV-05		□ □ □ □		□ □ □ □				□ □ □ □				□ □ □ □																																																							
11		100BY-063		100SL-01		100FU-02																																																																					
12		SECTIE 200-1																																																																									
13		200BY-107		200RV-01		200RV-02																																																																					
14		200BY-108		200RV-02		200SL-01																																																																					
15		200BY-035		200SL-01		200RV-01/02																																																																					
16		200BY-036		200SL-01		200FU-01																																																																					
17		200BY-040		200FU-01		200TK-05																																																																					
18		200BY-003		200TK-05		200RV-03																																																																					
19		SECTIE 200-2																																																																									
20		200BY-103		200RV-03		200RV-04																																																																					
21		200BY-106		200RV-04		200SL-02																																																																					
22		200BY-074		200SL-02		200RV-05																																																																					
23		200BY-073		200SL-02		200RV-03																																																																					
24		200BY-075		200SL-02		100RD-01																																																																					
25		200BY-008		200RV-05		200FU-02/03																																																																					
26		200BY-034		200RV-05		200FU-02/03																																																																					
27		200BY-032		200FU-02		200TK-01																																																																					
28		SECTIE 900																																																																									
29		900BY-008		900TK-02/03		Vrachtwagen																																																																					
30		NOTITIES																																																																									
31																																																																											
32																																																																											
33																																																																											
34																																																																											

STARTTIJD : 09:00
 AANTAL MONS : 2 8
 4 10
 6 12
 + Weekend

Code Macro voor meetschema

```
Sub Samples()  
  
'Hide all columns  
Columns.EntireColumn.Hidden = False  
  
'enable weekend or not  
If Range("DF5") = False Then  
Range("E:Q, CE:CQ").EntireColumn.Hidden = True  
ElseIf Range("DF5") = True Then  
End If  
  
'define how many samples need to be shown based on check box value and hide  
rest of columns  
Dim Samples As Range  
Set Samples = Range("DF6")  
  
Range("DF:DF").EntireColumn.Hidden = True  
If Samples = 1 Then  
Range("G:P, T:AC, AG:AP, AT:BC, BG:BP, BT:CC, CG:CP").EntireColumn.Hidden =  
True  
  
ElseIf Samples = 2 Then  
Range("I:P, V:AC, AI:AP, AV:BC, BI:BP, BV:CC, CI:CP").EntireColumn.Hidden =  
True  
  
ElseIf Samples = 3 Then  
Range("K:P, X:AC, AK:AP, AX:BC, BK:BP, BX:CC, CK:CP ").EntireColumn.Hidden =  
True  
  
ElseIf Samples = 4 Then  
Range("M:P, Z:AC, AM:AP, AZ:BC, BM:BP, BZ:CC, CM:CP").EntireColumn.Hidden =  
True  
  
ElseIf Samples = 5 Then  
Range("O:P, AB:AC, AO:AP, BB:BC, BO:BP, CB:CC, CO:CP").EntireColumn.Hidden =  
True  
  
ElseIf Samples = 6 Then  
  
End If  
End Sub
```

Bijlage 2: Handleidingen

LI.004 Kalibratie electrode pH

Dubbelklik hieronder om het doel document te openen

Versie	Auteur	Datum	Status	Commentaar
V1.0	Ricardo van Veldhoven	July 12, 2021	Concept	
V1.0	Kees Aantjes	August 13, 2021	Reviewed	Review 1, moet update krijgen voor software
V1.1	Joshua Civile	February 2, 2022	Updated	Software uitleg toegevoegd
		Click here to enter a date.	Choose an item.	
		Click here to enter a date.	Choose an item.	
		Click here to enter a date.	Choose an item.	

Gevaren

PBM's

Werkkleding

Veiligheids bril

Veiligheidsschoenen

Omschrijving

De pH van de tanks worden bijgehouden. Voor een nauwkeurige meting moeten de elektrodes elke week worden gekalibreerd.

Benodigheden

Helm

Veiligheidsschoenen

Veiligheidsbril

Valbeveiliging

Instructie

- Voorbereiding:
 - Zet de buffers (pH 4, 7, 10) klaar staan
 - Zet de PC en de software aan
- **Electrode vervangen:**
 - Draai de stermoeren op de flens van het armatuur los. (of draai de pH sensor uit het proces).
- Haal de pH electrode naar boven, draai de beschermkap er af en draai voorzichtig de electrode eruit.
- Plaats een gekalibreerde electrode direct terug in het armatuur en stop hem in het proces.
- Stop de te kalibreren electrode in de houder
- **Kalibreren:**
 - Spoel de electrode met demiwater en droog voorzichtig met een stukje papier

LI.005 Liquid Solid Ratio

Dubbelklik hieronder om het doel document te openen

Versie	Auteur	Datum	Status	Commentaar
V1.0	Joshua Civile	December 1, 2021	Concept	
		Click here to enter a date.	Choose an item.	
		Click here to enter a date.	Choose an item.	
		Click here to enter a date.	Choose an item.	
		Click here to enter a date.	Choose an item.	

Gevaren

- Zie MSDS van zinksulfaat
- Volg richtlijnen van “werken met zuren”

PBM's

- Labjas
- Veiligheidsbril
- Nitril handschoenen
- Hitte bestendige handschoenen

Omschrijving

Met deze lab instructie wordt het vaste stofgehalte in een vloeistof bepaald. Deze instructie werkt door middel van indampen. Deze methode werkt voor vloeibare monsters en filterpers residu.

Benodigheden

Labgereedschap

- Analytische balans
- Oven
- Bekerglas 20 ml
- horlogeglas
- Filterpapier 25 µm (filterpers residu)
- Buchnertrechter (filterpers residu)

LI.006 ICP-OES instructie & bediening

Dubbelklik hieronder om het doel document te openen

Versie	Auteur	Datum	Status	Commentaar
V1.0	Joshua Civile	December 1, 2021	Concept	
V1.0	Patrick Teeuwisse	January 7, 2022	Reviewed	
		Click here to enter a date.	Choose an item.	

Inhoudsopgave

<i>inleiding</i>	2
○ Gevaren	2
○ PBM's	2
○ Omschrijving	2
<i>Opstarten ICP-OES</i>	3
<i>Opstarten Syngistix Software & Plasma</i>	4
<i>Opwarmen ICP-OES</i>	4
<i>Meting uitvoeren</i>	6
○ Methode aanpassen	6
○ IJken	8
○ Monsters meten	9
<i>Resultaten</i>	10
○ Bekijken & Exporteren	10

LI.007 Chloride bepaling

Dubbelklik hieronder om het doel document te openen

Versie	Auteur	Datum	Status	Commentaar
V1.0	Joshua Civile	December 1, 2021	Concept	Molariteit NaOH- oplossing nader te bepalen.
V1.0	Patrick Teeuwisse	January 7, 2022	Reviewed	
		Click here to enter a date.	Choose an item.	
		Click here to enter a date.	Choose an item.	
		Click here to enter a date.	Choose an item.	

Gevaren

- Zie MSDS van Zilvernitraat, kaliumchromaat en Natriumhydroxyde.

PBM's

- Labjas
- Veiligheidsbril
- Nitril handschoenen

Omschrijving

Met deze labinstructie kan het chloride gehalte worden gemeten door middel van een titratie met zilvernitraat. Het is belangrijk dat de pH waarde 7.5 - 8.5 is.

Benodigheden

Labgereedschap

- Maatkolf 100 en 250 ml
- Erlenmeyer 100 ml
- Pipet 5 en 20 ml
- Magnetische roerder
- Roervlo
- Bekerglas >100 mL
- Buret
- Maatcilinder
- Analytische balans

Chemicalien

- AgNO₃ poeder
- NaOH poeder
- Kaliumchromaat oplossing. (Indicator)

LI.008 Instructie externe sample analyse

Dubbelklik hieronder om het doel document te openen

Versie	Auteur	Datum	Status	Commentaar
V1.0	Joshua Civile	December 1, 2021	Concept	
V1.0	Patrick Teeuwisse	January 7, 2022	Reviewed	
		Click here to enter a date.	Choose an item.	
		Click here to enter a date.	Choose an item.	
		Click here to enter a date.	Choose an item.	

Gevaren

- Zie MSDS van zwavelzuur (H₂SO₄), waterstof (H₂) en zinksulfaat
- Volg richtlijnen van “werken met zuren”
- Mogelijk vorming van (schadelijke) gassen, werken in zuurkast noodzakelijk

PBM's

- Labjas
- Veiligheidsbril
- Nitril handschoenen

Omschrijving

Deze labinstructie is bedoeld voor het klaarmaken voor analyse van externe monsters. Bij deze instructie houdt rekening met een zinkgehalte van 82% tot een max van 100%

Benodigheden

Labgereedschap

- Analytische balans
- Bekerglas 20 ml
- Maatcilinder 10 ml
- Maatkolf 50 ml
- Maatkolf 25 ml
- Demiwater
- Verwarmingselement met thermometer en roervlo
- Filterpapier 25 µm
- Trechter

Chemicaliën

- 50% m/m zwavelzuuroplossing. (H₂SO₄)

Bijlage 3: IJkschema

Stock oplossing Trace Metals									
Element	Concentratie Standaard	Verdunningsfactor Stock	Stock (ppb)		Tussen verdunning				mL
			mL	mL std	HNO3	Factor			
Al	10000	100	100000	2,5			1	2,5	
As	1000	5000	200	0,05	0,5	4,5	10	0,5	
Ca	1000	100	10000	2,5			1	2,5	
Cd	1000	400	2500	0,625			1	0,625	
Cr	1000	5000	200	0,05	0,5	4,5	10	0,5	
Cu	1000	500	2000	0,5			1	0,5	
Fe	1000	200	5000	1,25			1	1,25	
K	1000	100	10000	2,5			1	2,5	
Mg	10000	2000	5000	0,125			1	0,125	
Mn	1000	500	2000	0,5			1	0,5	
Na	1000	1000	1000	0,25			1	0,25	
Ni	1000	2500	400	0,1			1	0,1	
P	1000	1000	1000	0,25			1	0,25	
Pb	1000	1000	1000	0,25			1	0,25	
								237,65	1% HNO3
								12,35	Std
								250	Eindvolume

IJKoplossingen					
Verdunningen vanuit stock oplossing Trace Metals					
eindvolume (ml)	50	Verdunning #1	Verdunning #2	Verdunning #3	TOTAAL (mL)
Verdunningsfactor		10	4	2	
1% HNO3 (ml)		44,5	37	24,5	106
standaard (ml)		5	12,5	25	42,5
Y 100ppm (ml)		0,5	0,5	0,5	1,5
Verdunningen vanuit Zn standaard 40.000 ppm					
Zn standaard (ppm)	40000				
eindvolume (ml)	50	Verdunning #1	Verdunning #2	Verdunning #3	TOTAAL (mL)
Zn (ppm)		400	600	800	
1% HNO3 (ml)		49	48,75	48,5	146,25
standaard (ml)		0,5	0,75	1	2,25
Y 100ppm (ml)		0,5	0,5	0,5	1,5

Monsteropwerken			
Stap 1	filtreer over 2,5 uM filter	Verdunning	200
Stap 2	centrifugeer voor 5 minuten	eindvolume (ml)	50
Stap 3	aanmaken volgens stappen rechts	1% HNO3 (ml)	49,25
		monster (ml)	0,25
		Y 100ppm (ml)	0,5

Bijlage 4: Dataverwerking

Resultaten ICP-OES

Sample Id	Acquisition Time	Method File	Al 237,3 13 (mg/L)	Al 396,1 53 (mg/L)	Ar 420,0 69 (IS) (%)	As 188,9 79 (µg/L)	As 193,6 96 (µg/L)	Ca 315,8 87 (mg/L)	Ca 317,9 33 (mg/L)	Cd 214,4 40 (µg/L)	Cd 228,8 02 (µg/L)	Cl 725.6 70 (mg/L)	Cr 205,5 60 (µg/L)	Cr 267,7 16 (µg/L)	Cu 324,7 52 (µg/L)	Cu 327,3 93 (µg/L)	Fe 238,2 04 (mg/L)	Fe 259.9 39 (mg/L)	K 766,4 90 (µg/L)	Mg 279,0 77 (mg/L)	Mg 285.2 13 (mg/L)	Mn 257,6 10 (µg/L)	Na 588,9 95 (mg/L)	Na 589,5 92 (mg/L)	Ni 221,6 48 (µg/L)	Ni 231,6 04 (µg/L)	P 213,6 17 (µg/L)	P 214.9 14 (µg/L)	Pb 220,3 53 (µg/L)	Y 371,0 29 (IS) (%)	Zn 206,2 00 (g/L)	
10/02 1.1 Zonder Aluniet	15/02/2022 14:13:16	Zink Josh Methode	6180,3	6016,3	98,4	8567,2	12467,7	551,0	553,3	140318,2	137107,6		9192,4	9573,2	-1378,1	-1557,9	283,6	286,6	24172,6	74,9	75,7	17036,8	75,7	73,5	1963,9	1214,3	37357,2	25059,2	7681,7	96,0	94,8	119,3
10/02 1.2 Zonder Aluniet	15/02/2022 14:28:45	Zink Josh Methode	6397,2	6298,5	95,7	8619,8	10230,8	563,9	567,0	145438,4	140889,2		9320,2	9702,0	-1413,5	-1618,6	293,1	288,3	24388,2	77,8	78,2	17743,5	78,9	75,9	1977,5	1362,0	37369,7	24244,3	7652,1	94,6	95,7	124,1
10/02 2.1 Met Aluniet	15/02/2022 14:50:51	Zink Josh Methode	332,9	325,8	97,2	486,6	979,2	603,3	610,3	7440,2	7108,9		2739,1	2942,0	-2154,8	-2460,7	312,6	312,8	44264,9	83,1	82,7	40677,9	54,4	54,6	5246,5	4712,0	10687,6	-1588,9	1930,6	94,4	94,8	132,1
10/02 2.2 Met Aluniet	15/02/2022 15:05:35	Zink Josh Methode	334,2	325,7	97,0	933,4	1150,2	618,1	624,2	7634,9	7288,5		2788,8	3015,3	-2169,4	-2412,0	321,9	312,7	45119,2	83,1	83,3	40124,5	57,2	56,2	5310,4	4783,0	10536,3	-1307,8	1697,4	95,2	94,4	131,2
3.1 01/22 ZnSO4 verzamel	15/02/2022 15:21:48	Zink Josh Methode	5572,3	5440,1	97,0	1155,5	720,2	468,3	464,6	90174,3	86725,5		10172,7	10573,6	36426,1	35319,9	274,1	273,1	22617,7	77,9	81,1	20483,1	77,7	75,3	3469,7	2768,9	-980,0	26323,6	7009,6	96,4	95,1	110,6
3.2 01/22 ZnSO4 verzamel	15/02/2022 15:37:28	Zink Josh Methode	5713,0	5457,1	97,0	1028,9	491,2	471,6	472,1	90135,6	87481,3		10218,0	10726,2	36913,3	35562,6	277,6	273,5	22942,3	81,3	81,4	20704,2	74,4	75,9	3483,1	2832,6	173,1	26655,7	7260,2	95,5	95,0	113,0
1.100SL-01_15x_1	18/01/2022 15:53:37	Zink Josh Methode	561,1	548,1	94,0	87,7	-110,6	324,0	320,1	5588,4	5445,0		707,2	732,9	530683,1	536564,9	60,7	61,4	4585,8	27,4	27,7	5604,5	22,2	21,5	13932,2	13482,1	15697,9	45779,2	5069,5	101,1	100,2	5,0
2.100SL-01_15x_2	18/01/2022 16:11:13	Zink Josh Methode	574,3	555,6	92,0	115,1	-44,6	326,1	321,4	5611,3	5454,3		714,4	739,1	534526,7	539953,6	61,1	62,8	4620,0	27,6	28,2	5617,0	22,4	21,2	13934,6	13590,0	14143,5	51757,1	5094,4	101,9	100,2	4,9
3.100SL-01_30x_1	18/01/2022 16:28:42	Zink Josh Methode	556,6	539,3	93,3	168,8	-65,7	320,9	318,4	5688,7	5420,0		689,4	740,8	529499,6	519291,5	61,5	63,3	3949,9	27,2	28,3	5646,7	19,2	18,5	14122,1	13748,3	11047,5	48311,2	5064,8	103,7	100,7	5,0
4.100SL-01_30x_2	18/01/2022 16:44:05	Zink Josh Methode	570,2	549,5	95,2	175,7	146,9	321,5	316,8	5727,3	5461,5		690,4	740,4	529289,6	521005,4	61,3	63,0	3883,0	27,3	28,4	5626,9	18,9	18,4	14121,4	13754,2	10938,2	54087,1	5015,3	102,6	100,5	5,0
100BV-35_1	14/01/2022 13:59:52	Zink Josh Methode	7971,7	8079,1	97,7	1955,4	3220,2	470,2	470,6	9740,3	9618,7		15528,3	15653,0	-2034,5	-2183,6	396,4	400,4	4311,5	94,2	96,0	25122,6	111,5	106,9	1675,0	551,9	40965,5	30327,2	1178,2	100,6	96,8	117,4
100BV-35_1.1	14/01/2022 14:15:53	Zink Josh Methode	8026,2	8093,8	92,7	3713,2	14057,0	468,8	467,8	9702,2	9544,7		15301,1	15405,5	-2085,8	-2205,1	396,7	412,9	4247,5	95,8	99,6	24584,1	114,3	109,4	1691,0	489,3	40877,5	31170,9	1063,5	103,4	100,1	117,0
100BV-35_2	14/01/2022 14:31:54	Zink Josh Methode	8147,7	7971,2	95,8	6816,3	16096,0	465,5	459,2	9714,0	9321,6		15197,6	15592,6	-5254,3	-5374,8	395,2	409,4	3543,3	95,2	98,6	23973,0	94,4	88,6	1381,8	247,9	45350,6	29676,6	511,0	102,2	101,7	148,4
100BV-35_2.1	14/01/2022 14:47:28	Zink Josh Methode	8214,4	8174,6	94,0	7457,8	8858,7	466,8	457,6	9553,8	9422,2		15171,6	15738,2	-5231,0	-5406,6	399,5	411,1	3549,2	96,4	97,4	24651,6	88,6	86,8	1517,6	188,0	45388,0	31807,7	545,5	100,6	100,8	150,3
100BV-35_1	14/01/2022 13:59:52	Zink Josh Methode	7971,7	8079,1	97,7	1955,4	3220,2	470,2	470,6	9740,3	9618,7		15528,3	15653,0	-2034,5	-2183,6	396,4	400,4	4311,5	94,2	96,0	25122,6	111,5	106,9	1675,0	551,9	40965,5	30327,2	1178,2	100,6	96,8	117,4
100BV-35_1.1	14/01/2022 14:15:53	Zink Josh Methode	8026,2	8093,8	92,7	3713,2	14057,0	468,8	467,8	9702,2	9544,7		15301,1	15405,5	-2085,8	-2205,1	396,7	412,9	4247,5	95,8	99,6	24584,1	114,3	109,4	1691,0	489,3	40877,5	31170,9	1063,5	103,4	100,1	117,0
100BV-35_2	14/01/2022 14:31:54	Zink Josh Methode	8147,7	7971,2	95,8	6816,3	16096,0	465,5	459,2	9714,0	9321,6		15197,6	15592,6	-5254,3	-5374,8	395,2	409,4	3543,3	95,2	98,6	23973,0	94,4	88,6	1381,8	247,9	45350,6	29676,6	511,0	102,2	101,7	148,4
100BV-35_2.1	14/01/2022 14:47:28	Zink Josh Methode	8214,4	8174,6	94,0	7457,8	8858,7	466,8	457,6	9553,8	9422,2		15171,6	15738,2	-5231,0	-5406,6	399,5	411,1	3549,2	96,4	97,4	24651,6	88,6	86,8	1517,6	188,0	45388,0	31807,7	545,5	100,6	100,8	150,3
8.1 2021-003	09/12/2021 14:27:53	Zink Josh Methode	5705,5	5827,6	93,1	507,0	-368,4	332,8	332,6	76183,1	75026,2	7043,7	9198,7	9610,9	115210,1	115822,0	291,4	380,5	2909,2	349,5	362,3	99408,8	73,1	72,0	9540,8	9379,0	2281,7	31945,9	2139,9	99,6	97,5	97,8
9.1 L_Zn_Al_Neu_07_1021	09/12/2021 14:42:01	Zink Josh Methode	-1,6	-0,9	92,9	261,3	1085,9	375,7	378,3	1927,3	1801,3	4491,6	-10,9	13,4	11741,0	11771,1	-1,0	-1,0	1055,1	248,8	253,2	72298,5	16,3	16,4	19288,3	19604,7	772,2	887,1	-84,3	100,2	99,1	108,1
9.2 R_Zn_Al_Neu_07_1021	09/12/2021 14:56:17	Zink Josh Methode	7,8	9,0	93,5	493,6	728,7	378,0	379,9	2154,0	1974,9	-676,0	12,6	50,4	13012,8	13016,3	-0,8	-0,7	1090,3	243,1	248,4	74533,7	17,2	17,4	20163,8	20488,4	638,2	552,8	-16,6	99,7	98,4	107,7

Code voor Macro Data_Sort

dubbelklik de code om het doeldocument te openen

```
Sub SORT_DATA()  
'  
' SORT_DATA Macro  
Application.ScreenUpdating = False  
'-----  
'FORMATTING ROWS AND COLUMNS  
Worksheets("Sheet1").Activate  
Range("B1").Select  
Range(Selection, Selection.End(xlToRight)).Select  
Selection.Font.Bold = True  
Selection.Font.Italic = False  
Selection.Font.Size = 10  
  
Range("B2").Select  
Range(Selection, Selection.End(xlToRight)).Select  
Range(Selection, Selection.End(xlDown)).Select  
Selection.Font.Bold = True  
Selection.Font.Italic = False  
  
Selection.Font.Size = 9  
  
Dim FindMe As String, Rng As Range  
FindMe = "*RSD"  
If Len(FindMe) Then  
    On Error Resume Next  
    Set Rng = [$B:$B]  
    If TypeOf Rng Is Range Then  
        Rng.Replace FindMe, "#N/A", xlWhole  
        With Rng.SpecialCells(xlConstants, xlErrors)  
            .EntireRow.Select  
            .Value = "RSD"  
        End With  
    End If  
End If  
  
Selection.Font.Italic = True  
Selection.Font.Bold = False  
Selection.Font.Size = 8  
  
On Error GoTo -1  
'-----  
'CHECKING IF WORKSHEET "DATA_SORTED" EXISTS; IF NOT CREATE ONE  
Dim ws As Worksheet  
Dim SheetName As String  
Dim SheetExists As Boolean
```