

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

HET CONSERVEREN VAN WATERMONSTERS,
EEN NOG LANG NIET OPGELOST PROBLEEM

J. Harmsen, H. van Drumpt,
A.E.M. van Blijswijk en T. van Egdom



0000 0335 9086

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties. Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten. Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking

JSL 175017-02

I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. DE TE GEBRUIKEN CONSERVERINGSTECHNIEKEN	2
3. GEBRUIKTE ANALYSE METHODEN	3
4. WATERTYPEN	3
5. ONDERZOCHE COMPONENTEN	3
5.1. Chemisch zuurstof verbruik CZV	4
5.2. Kjeldahl-stikstof	5
5.3. Ammonium	6
5.4. Nitraat	6
5.5. Nitriet	7
5.6. Bicarbonaat	8
5.7. Ortho-fosfaat	9
5.8. Totaal-fosfaat	13
5.9. Natrium, kalium, calcium en magnesium	15
5.10. Organische verontreinigingen	16
6. DISCUSSIE	17
7. LITERATUUR	22

1. INLEIDING

Monsters genomen voor het waterkwaliteitsonderzoek kunnen in de regel niet direkt na monsternamen worden geanalyseerd. De monsters moeten dan voor korte of langere tijd worden geconserveerd, daar er anders veranderingen kunnen optreden.

In de literatuur (zie literatuurlijst) worden een aantal conserveringstechnieken gegeven. Deze kunnen voor een bepaalde verbinding verschillen en zijn zelfs weleens met elkaar in tegenspraak. Dit laatste kan echter worden toegeschreven aan het grote aantal verschillende typen water. Wat goed is voor het ene type kan voor een ander totaal verkeerde uitkomsten geven.

Bij standaardvoorschriften zoals de NEN en de Standard Methods worden wel conserveringstechnieken gegeven. Deze zijn echter vrij globaal en niet geschikt voor alle watertypes. Veel wordt overgelaten aan de ervaring van de onderzoeker. Dit leidt in de praktijk soms tot fouten, omdat de ervaring gebouwd is op te weinig gegevens en daardoor al gauw ontaardt in het zogenaamde 'natte vinger werk'.

Voor een juist conserveerbeleid is het van belang dat er meer bekend wordt over de relatie tussen het watertype en de conserveringstechniek. Onderzoek naar deze relatie is echter zeer veel omvattend. Om toch wat meer inzicht te krijgen is een oriënterend onderzoek gedaan naar conservering van een aantal componenten in oppervlakte-water en ondiep grond-water (VAN DRUMPT, 1979, VAN BLIJSWIJK, 1980, VAN EGDOM, 1981). Met de resultaten en gegevens uit de literatuur is gekomen tot enkele tabellen waarin vermeld staat wat wel en niet is toegestaan bij het nemen en conserveren van watermonsters.

2. DE TE GEBRUIKEN CONSERVERINGSTECHNIEKEN

De belangrijkste eis voor een conserveringstechniek is, dat de te bepalen component aan weinig of liever geen verandering onderhevig is. Daar de analyse in de regel binnen één à twee weken na de monstername kan gebeuren, is het slechts nodig een techniek te hebben, waarbij de componenten gedurende deze periode niet veranderen.

De conserveringstechniek moet zodanig zijn, dat hij ook onder barre omstandigheden in het veld kan worden toegepast. Dit betekent, dat in het veld weleens een minder ideale techniek moet worden gebruikt. Het is nuttig te weten welke fouten er dan kunnen worden gemaakt.

Tijdens de monstername mogen er geen verliezen optreden van de te bepalen component, omdat anders een conservering bij voorbaat al zinloos is. Conservering begint al tijdens de monstername.

De laatste eis is, dat conservering niet dient te gebeuren met voor de gezondheid schadelijke stoffen, omdat het risico te groot is dat men in het veld of op het laboratorium in aanraking komt met deze stoffen. Kwikchloride en chloroform moeten daarom bij voorkeur niet worden gebruikt.

Deze eisen resulteren in een voorkeur voor de volgende conserveringsmethoden

- geen toevoegingen, bewaren bij kamertemperatuur
- idem, bewaren bij 4°C (koelkast)
- aanzuren met 4 ml 8n H₂SO₄ per liter en bewaren bij 4°C
- invriezen.

Het al of niet filtreren is afhankelijk van waar de interesse naar uitgaat. In de zuiveringswereld zal men bijvoorbeeld geïnteresseerd zijn in de COD van een niet gefiltreerd monster, terwijl de drinkwaterinstanties veelal zullen uitgaan van een gefiltreerd monster.

3. GEBRUIKTE ANALYSE METHODEN

De componenten in het water zijn met de volgende methoden bepaald.

CZV	NEN 3235	(1978)
Kjeldahl stikstof	NEN 3235,	Nessler's reagens
Ammonium	NEN 3235	
Nitraat	NEN 3235	
Nitriet	NEN 3235	
Bicarbonaat	volgens Harmsen, van Drumpt en	Muylaert (1979)
Ortho-fosfaat	NEN 3235 of methode voor troebele monsters	
Totaal-fosfaat	NEN 3235	Harmsen (1979)
Na, K, Ca, Mg en Fe	AAS	
benzine	afgeleide spectrofotometrie	

4. WATERTYPEN

Het onderzoek heeft zich beperkt tot die typen, waar het ICW het meest mee te maken heeft, te weten oppervlaktewater en het ondiepe grondwater.

Bij het kiezen van de monsterplaatsen is rekening gehouden met de te verwachten veranderingen. Dit betekent, dat veranderingen sterker naar voren komen, dan bij de meeste monsters het geval zal zijn. Voor het conserveren van totaal-fosfaat is bijvoorbeeld water bemonsterd met veel zwevende stof, omdat verwacht werd dat de zwevende stof verantwoordelijk zou zijn voor de veranderingen.

5. ONDERZOCHE COMPONENTEN

Voor alle onderzoeken is het monster verdeeld over even zoveel monsterflesjes als er meetdagen waren, zodat voor elke analyse een nieuw flesje kon worden genomen. Tenzij anders is vermeld, is er gebruik gemaakt van polyetheen monsterflessen.

5.1. Chemisch zuurstof verbruik CZV

Indien grondwatermonsters voor de CZV eerst worden aangezuurd en dan pas gefiltreerd (vouwfilter S en S 597½), geeft dit aanleiding tot grote fouten, waarbij zowel hogere als lagere gehalten worden gemeten. Dit wordt veroorzaakt door het in oplossing gaan van stoffen uit de gronddeeltjes of het neerslaan van bijvoorbeeld humuszuren, die dan later worden afgefiltreerd. Het is dus zaak eerst te filtreren en dan pas aan te zuren.

Er is verder nagegaan wat het effect van aanzuren op de houdbaarheid is. De monsters zijn bewaard bij 4°C. Er zijn geen monsters bewaard bij kamertemperatuur, omdat door andere onderzoekers (AA 1981, V.D.VLIES e.a. 1978) is aangetoond dat dit over het algemeen een slechte invloed heeft op de houdbaarheid door de eventuele biologische activiteit. De resultaten zijn weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. De verandering van de CZV in $\text{mg.l}^{-1} \text{O}_2$ bij aangezuurde en niet aangezuurde monsters. De gegeven gehalten zijn gemiddelden van n monsters

Dagen na monstername	Grondwater serie A n=6	Grondwater serie B n=6		Oppervlaktewater n=3	
	aangezuurd	aangezuurd	niet aangezuurd	aangezuurd	niet aangezuurd
1	153	126	126	23	23
5	151			27	25
6		105	119		
12	150	106	114	19	19
20		87	90	30	24

Rekening houdende met een fout in de gegeven cijfers van circa $5 \text{ mg.l}^{-1} \text{O}_2$ blijven de gehalten gedurende 12 dagen stabiel. De aangezuurde monsters van grondwaterserie B dalen in het begin echter sterk. Dit wordt vermoedelijk veroorzaakt door het neerslaan van humusachtige stoffen.

Voor het conserveren van monsters voor de CZV is het dus voldoende ze te bewaren bij een temperatuur van 4°C. Deze conclusie is in overeenstemming met die van VAN DER VLIES e.a. (1978), die dit voor influent van een zuivering constateerde. Dit water heeft een grotere biologische activiteit dan grondwater.

Indien het toch noodzakelijk wordt geacht aan te zuren, moet dit na de eventuele filtratie gebeuren, terwijl rekening moet worden gehouden met het neerslaan van organische stoffen uit het water.

Invriezen is ook een methode die wordt aanbevolen voor het conserveren (AA, 1981). Als er echter vluchtige stoffen aanwezig zijn, kan dit te lage waarden geven tengevolge van het uitvriezen van die stoffen. Bij monsters perkolatiewater van een vuilstort 60 000 mg.l⁻¹ O₂ werd een verlaging van de CZV van 10% geconstateerd tengevolge van het uitvriezen van de aanwezige vluchtige vetzuren (HOEKS, 1981).

5.2. K j e l d a h l - s t i k s t o f

Ook voor Kjeldahl-stikstof geldt, dat aanzuren vóór filtratie zeer onbetrouwbare gehalten geeft. Worden grondwatermonsters aangezuurd nadat ze zijn gefiltreerd of alleen gefiltreerd, dan zijn ze houdbaar gedurende 3 weken bij 4°C (tabel 2). Hoewel het niet geconstateerd is, kan nu ook aanzuren een verlaging van het gehalte geven tengevolge van het neerslaan van stoffen.

Tabel 2. De veranderingen van het Kjeldahl-stikstof gehalte in mg.l⁻¹ N bij aangezuurde en niet aangezuurde monsters. De gegeven gehalten zijn gemiddelden van 6 monsters

Dagen na monstername	Grondwater serie A		Grondwater serie B	
	aangezuurd	aangezuurd	aangezuurd	niet aangezuurd
1	4,3	15,5	15,5	
5	4,3			
12	4,1	15,5	15,4	
20		16,0	15,8	

5.3. Ammonium

Bij ammonium is niet zoals bij de CZV en Kj.N geconstateerd dat aanzuren voor filtratie van grondwater verkeerde gehalten geeft. Dit wil echter niet zeggen dat aanzuren voor filtratie toegestaan is. Het kationen complex van aanwezige gronddeeltjes kan een hoeveelheid ammonium bevatten, wat na aanzuren vrijkomt. Als grondwatermonsters worden gefiltreerd en dan al of niet aangezuurd zijn ze houdbaar gedurende circa 12 dagen bij 4°C (tabel 3).

Tabel 3. De verandering van het ammoniumgehalte in mg.l^{-1} N bij aangezuurde en niet aangezuurde monsters. De gegeven gehalten zijn gemiddelden van 6 monsters

Dagen na monstername	Grondwater	
	aangezuurd	niet aangezuurd
1	15,5	15,5
6	14,8	14,9
12	16,4	15,7
20	12,9	12,9

5.4. Nitraat

De houdbaarheid van nitraat is onderzocht in oppervlaktewater. Het nitraatgehalte blijkt binnen 20 dagen niet meer dan 5% te veranderen, zowel in aangezuurde als niet aangezuurde monsters. Bewaartemperatuur ook hier weer 4°C (tabel 4).

Tabel 4. De verandering van het nitraatgehalte in mg.l^{-1} N bij aangezuurde en niet aangezuurde monsters. De gegeven gehalten zijn gemiddelden van n monsters

Dagen na monstername	Oppervlaktewater serie A n=3		Oppervlaktewater serie B n=5	
	aangezuurd	niet aangezuurd	aangezuurd	niet aangezuurd
0	1,21	1,21	4,37	4,37
5		1,28	4,20	4,25
12	1,26	1,33	4,30	4,26
20	1,23	1,28	4,12	4,26

5.5. Nitriet

Als monsters voor nitriet worden aangezuurd kan dit een enorme verandering van het gehalte geven. Dit is weergegeven in fig. 1.

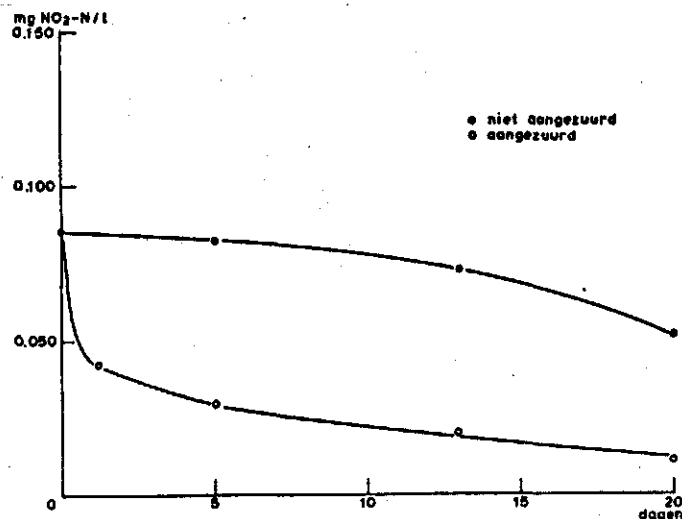


Fig. 1. Verandering van het nitrietgehalte als functie van de tijd in een monster oppervlaktewater

Uit deze figuur blijkt, dat er bij aangezuurde monsters nitriet verdwijnt. Na 1 dag is er al 50% verdwenen. Bij de niet aangezuurde monsters blijft het nitrietgehalte gedurende 7 dagen binnen 5% constant.

5.6. B i c a r b o n a a t

Bicarbonaat is onder andere in evenwicht met opgelost CO_2 . Omdat de CO_2 druk in de bodem niet gelijk is aan de CO_2 druk in de buitenlucht kan er tijdens de monstername CO_2 oplossen of ontwijken. Beiden hebben een verschuiving van het evenwicht tot gevolg waardoor de hoeveelheid bicarbonaat verandert. Vooral bij grondwater moet de monstername voor bicarbonaat zeer zorgvuldig gebeuren.

Voor dit deel van het onderzoek zijn zes grondwatermonsters gebruikt. Ieder monster is, bij 4°C , op vier manieren bewaard.

- in een glazen flesje, vol
- in een glazen flesje, half vol
- in een polyetheen flesje, vol
- in een polyetheen flesje, half vol

De mogelijkheid bestaat dat CO_2 door polyetheen diffundeert waardoor een verschuiving van het evenwicht optreedt. In de halfvolle flesjes zou de CO_2 in de lucht boven het monster voor een verschuiving van evenwicht kunnen zorgen.

Bicarbonaat is bepaald volgens HARMSSEN, VAN DRUMPT en MUYIAERT (1978). Hierbij wordt de hoeveelheid anorganisch koolstof in het water bepaald. Met behulp van de pH kan hieruit het bicarbonaatgehalte worden berekend. Het anorganisch koolstofgehalte, de pH en het bicarbonaatgehalte zijn weergegeven in tabel 5.

Zoals in tabel 5 te zien is blijft het anorganisch koolstofgehalte in de volle flesjes gedurende de bewaarperiode vrijwel constant. Een verschuiving van de pH is er echter de oorzaak van dat het bicarbonaatgehalte meer verandert. Het is dus zeer belangrijk dat de pH zo snel mogelijk na de monstername wordt gemeten, voor de bepaling van het anorganisch koolstof zijn dan enkele dagen beschikbaar.

Bij de halfvolle flesjes is duidelijk te zien dat er anorganisch koolstof is verdwenen. De monsterflessen moeten dus geheel worden gevuld. Het maakt niet uit of de monsters in een glazen of polyetheen flesje worden bewaard omdat uit de tabel blijkt dat het anorganisch koolstofgehalte in beide hetzelfde is.

Tabel 5. Het verloop van het anorganisch koolstofgehalte, de pH en het bicarbonaatgehalte. De gegeven cijfers zijn het gemiddelde van 6 monsters

	0 dagen	1 dag	5 dagen	12 dagen
anorganisch koolstof (ppm)				
glas vol	110	111	105	108
glas half vol	107	106	99	100
polyeth. vol	110	112	104	108
" half vol	105	107	99	103
pH				
glas vol	7,5	7,5	7,4	7,2
glas half vol	7,7	7,8	7,9	7,9
polyeth. vol	7,4	7,5	7,5	7,3
" half vol	7,7	7,7	7,8	7,6
bicarbonaat (ppm)				
glas vol	519	524	487	476
glas half vol	518	517	487	492
polyeth. vol	510	528	470	490
" half vol	508	518	483	493

5.7. Ortho-fosfaat

5.7.1. Ortho-fosfaat in oppervlaktewater

Naast het effect van conserveren voor ortho-fosfaat in oppervlaktewater is er tevens gekeken naar het effect van het tijdstip van filtreren en het soort filter. Hiertoe zijn 2 monsters oppervlaktewater op verschillende manieren behandeld. De resultaten zijn weergegeven in tabel 6.

Tabel 6. De verandering van ortho-fosfaat ($\text{mg.l}^{-1} \text{PO}_4$) in oppervlaktewater bij verschillende behandelingen membraanfilter S en S OE 67, $0,45\mu\text{m}$; vouwfilter S en S 597½

Dagen na monster- name	Direkt na monsternamen gefiltreerd				Na 1 dag gefiltreerd				Niet gefiltreerd	
	Membraan- filter		Vouwfilter		Membraan- filter		Vouwfilter		aange- zuurd	niet aange- zuurd
	aange- zuurd	niet aange- zuurd	aange- zuurd	niet aange- zuurd	aange- zuurd	niet aange- zuurd	aange- zuurd	niet aange- zuurd		
monster A										
0	1,14	1,16	1,17	1,14	-	-	-	-	1,36	1,36
1	1,08	1,10	1,13	1,09	1,07	1,07	1,18	1,08	1,31	1,31
3	1,18	1,16	1,19	1,15	1,16	1,14	1,19	1,15	1,48	1,40
7	1,20	1,16	1,20	1,14	1,17	1,14	1,19	1,16	1,37	1,40
10	1,18	1,14	1,19	1,17	1,14	1,15	1,18	1,16	1,37	1,23
17	1,22	1,16	1,22	1,13	1,15	1,08	1,18	1,13	1,23	1,33
gemiddeld	1,17	1,15	1,18	1,14	1,14	1,12	1,18	1,14	1,37	1,34
monster B										
0	5,15	5,20	*	5,28	-	-	-	-	-	-
1	5,17	5,19	*	5,12	4,92	4,95	4,95	4,96	6,82	5,43
2	5,13	5,11	*	5,19	4,90	4,93	4,94	4,94	5,93	5,49
3	5,17	5,04	*	5,15	4,75	4,77	4,97	4,96	5,92	5,48
7	5,42	5,23	*	5,18	4,98	4,98	5,13	5,20	6,12	6,33
10	5,17	4,99	*	5,16	4,82	4,83	5,02	5,09	5,88	6,01
14	5,22	5,01	5,13**	5,26	4,90	4,79	5,03	5,09	5,98	5,59
17	5,18	5,01	5,12**	5,11	4,81	4,75	4,96	5,06	6,08	5,84
gemiddeld	5,20	5,10	5,13	5,18	4,87	4,86	5,00	5,04	6,10	5,74

* monster troebel

**monster troebel en gemeten met de toen ter beschikking zijnde methode voor troebele monsters (HARMSSEN, 1979)

Uit tabel 6 blijkt, dat de monsters, nadat ze zijn gefiltreerd minstens 17 dagen houdbaar zijn. Aangezuurde monsters blijken een iets hoger gehalte te geven, ongeacht met welk filter ze zijn gefiltreerd.

Dit kan komen, doordat aanzuren een betere conserveringstechniek is, maar ook doordat het zuur polyfosfaten omzet in ortho-fosfaat.

Het effect van het filtreren komt het duidelijkst naar voren bij monster B. Dit bevatte dan ook vrij veel zwevende stof. Een membraanfilter filtreert dit beter af en geeft dan, zoals te verwachten is, een lager gehalte wat beter met de werkelijkheid overeen zal komen.

Het uitstellen van het filtreren tot de volgende dag geeft een verlaging van het ortho-fosfaatgehalte. Dit is ongewenst. De beste methode is om ter plaatse over een membraanfilter te filtreren. Indien dit praktische bezwaren geeft, is het beter te filtreren over een vouwfilter dan de filtratie uit te stellen.

5.7.2. Ortho-fosfaat in grondwater

In dit onderdeel is vooral gekeken naar de manier van bemonsteren en het verband tussen ijzer en ortho-fosfaat. Bij een eerste monster is getracht na te gaan wat de behandelingen uit hoofdstuk 5.7.1. voor invloed hadden op het ortho-fosfaatgehalte. Dit bleek niet te gaan, omdat al tijdens het verdelen van het monster ijzer begon neer te slaan. Het ijzer slaat neer doordat het anaerobe grondwater in contact komt met luchtzuurstof, waardoor ijzer (II) wordt geoxideerd tot ijzer (III) wat neerslaat. Ortho-fosfaat blijkt samen met het ijzer (III) neer te slaan. Dit wordt geïllustreerd in fig. 2, waarin het ortho-fosfaatgehalte in de monsters na verschillende behandelingen is uitgezet tegen het ijzergehalte. Er is een duidelijk rechtlijnig verband. Als het ijzergehalte laag is, veel neergeslagen, is ook het ortho-fosfaatgehalte laag.

Het verschil in afsnijding van de y-as bij beide filtratiemethoden, komt waarschijnlijk doordat het membraanfilter al het neergeslagen fosfaat affiltreert, terwijl het vouwfilter nog wel iets neerslag doorlaat.

Als het monster eenmaal gefiltreerd en aangezuurd was, bleef het ortho-fosfaatgehalte constant in de tijd. Om deze reden en de resultaten uit hoofdstuk 5.7.1. is er verder niet meer gekeken naar de houdbaarheid, maar naar de monsternamen. In feite het conserveren tijdens de monsternamen.

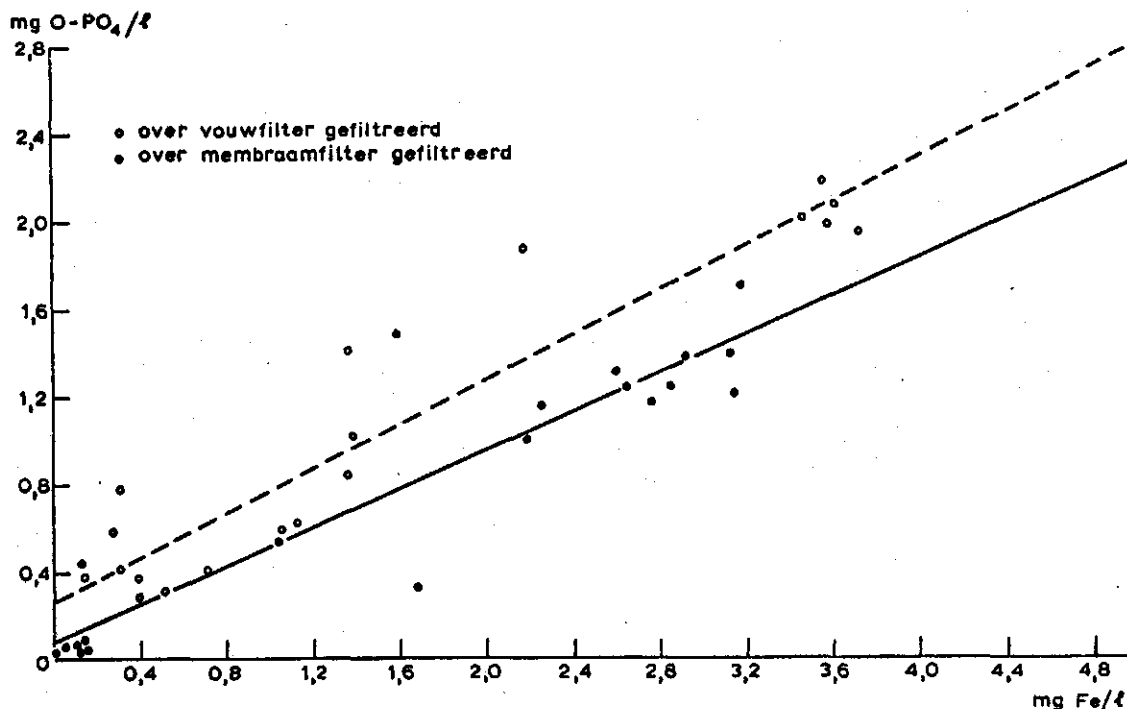


Fig. 2. Het verband tussen het fosfaat- en ijzergehalte in een monster grondwater na verschillende behandelingen

Uit de eerste proefneming was al gebleken dat de monsternamen en de filtratie zo snel mogelijk moeten gebeuren, omdat anders het ijzer gaat neerslaan. Filtratie over een membraanfilter voldoet dan slecht, daar dit over het algemeen tijdrovend is. Er is daarom bij een tweede serie monsters alleen gebruik gemaakt van een vouwfilter, omdat hiermee snel kan worden gefiltreerd. Bij de monsternamen is er voor gezorgd, dat het monster zo weinig mogelijk met de lucht in contact kwam. Er is nagegaan welke fractie van het filtraat moest worden opgevangen om een zo betrouwbaar mogelijk ortho-fosfaatgehalte te krijgen. Hiertoe zijn van een vol vouwfilter 4 achtereenvolgende fracties van circa 25 ml opgevangen. Dit is bij twee verschillende monsterplekken in 3-voud uitgevoerd. De resultaten zijn weergegeven in fig. 3.

Uit fig. 3 blijkt, dat de middelste fractie van een vol vouwfilter moet worden bemonsterd, daar dit het hoogste gehalte geeft.

Als de monsters eerst werden aangezuurd en dan pas gefiltreerd, werden bij deze monsters hogere gehalten gevonden (gemiddeld $10,2 \pm 0,4 \text{ mg.l}^{-1}$). Dit kwam omdat het water vrij veel gronddeeltjes bevatte, waaruit fosfaat in oplossing kan gaan ten gevolge van het aanzuren. Het werkelijke gehalte van het monster zal dus liggen tussen 9,3 en 10,2 mg fosfaat per liter.

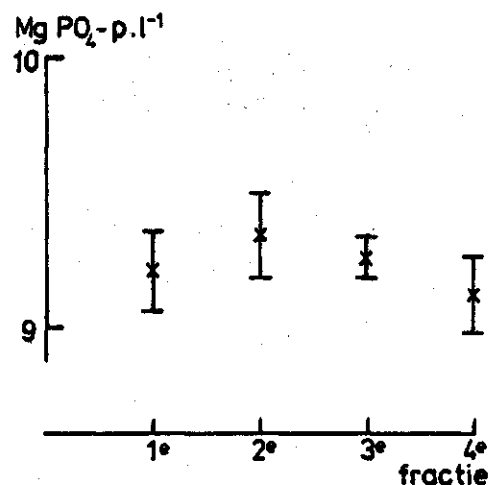


Fig. 3. Het ortho-fosfaatgehalte in 4 achtereenvolgende fracties van 25 ml van een met ijzerhoudend grondwater gevuld vouwfilter. Weergegeven is het gemiddelde gehalte van 2 monsterpunten die in 3-voud zijn bemonsterd met bijbehorende standaardafwijking

Zijn er weinig of geen vaste deeltjes in het water, dan is het beter eerst aan te zuren en dan pas te filtreren. Er moet wel rekening mee worden gehouden, dat het gehalte dan hoger wordt.

Beter is het echter met een gesloten systeem onder stikstof te werken. Dit is in principe mogelijk met het door V.D. TOORN (1981) ontwikkelde bemonsteringsapparaat. Dit biedt de mogelijkheid om eerst te filtreren zonder het risico van precipitatie. Daarna kan aanzuring plaatsvinden.

5.8. T o t a a l - f o s f a a t

Monsters oppervlaktewater voor de totaal-fosfaatbepaling blijken zeer moeilijk houdbaar te zijn. Dit wordt hoofdzakelijk veroorzaakt door de zwevende deeltjes in het water, want na filtratie over 0,45 m zijn de gehalten veel stabiel. De verandering tengevolge van de zwevende deeltjes komt het sterkste naar voren in polyetheen flesjes, daar deze een vrij ruwe wand kunnen hebben. De vaste deeltjes hechten zich dan aan de wand. Glas met z'n gladdere wand blijkt betere resultaten te geven, hoewel er nog steeds geen sprake is van een goede houdbaarheid.

De houdbaarheid in glazen flessen is weergegeven in fig. 4. Dit

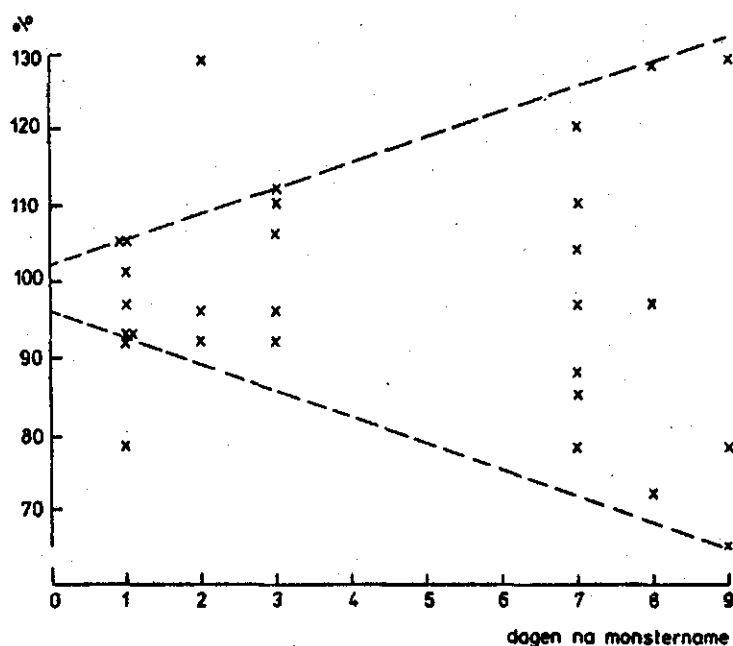


Fig. 4. De verandering van het totaalfosfaatgehalte in oppervlaktewater bewaard in glazen flessen

betreft 11 monsters oppervlaktewater. De monsters zijn bewaard bij 4°C in glazen flessen en aangezuurd. Voor elke analysedag is een aparte fles genomen. De gehalten varieerden van 0,3 tot 0,8 mg.l⁻¹ P. De waarden op de bemonsteringsdag zijn op 100% gesteld. Ieder punt is het gemiddelde van twee waarnemingen.

Uit de figuur blijkt dat totaal-fosfaat ook in glas nog slecht houdbaar is. Al na 1 dag kunnen er afwijkingen voorkomen tot 20%. Naarmate de monsters langer worden bewaard, wordt de spreiding groter. De waarden blijven wel rond de 100% liggen. Dit wordt vermoedelijk veroorzaakt doordat de vaste deeltjes gaan samenklonteren, waardoor een representatieve monsternamen minder goed mogelijk wordt. Het totaal fosfaatgehalte moet dus zo kort mogelijk na de monsternamen worden bepaald.

Indien de monsters weinig zwevende stof bevatten, zijn de resultaten minder verontrustend. Bij een serie van 6 monsters met weinig zwevende stof zat er tussen de analyses na 8 en 4 dagen na monsternamen slechts een maximaal verschil van 8%. In het gemiddelde was slechts een verschil van 1,7% te constateren.

Uit de figuur blijkt, dat de veranderingen in de gehalten over het algemeen vrij klein zijn. Uitgezonderd een paar uitschieters, waar geen verklaring voor is gevonden, zijn de veranderingen gelijk aan de analysefout. Ook is geen duidelijke stijgende of dalende tendens waar te nemen. De monsters zijn dus goed houdbaar.

Voor een aantal grondwatermonsters is nagegaan in hoeverre filtratie en aanzuren nodig was. Als er weinig vaste deeltjes aanwezig waren bleek de wijze van behandeling niets uit te maken. Onbehandelde, alleen aangezuurde, alleen gefiltreerde en gefiltreerde en aangezuurde monsters gaven allen dezelfde waarden. Is er echter veel zwevende stof aanwezig, dan moet eerst worden gefiltreerd, voordat mag worden aangezuurd, omdat anders de gehalten hoger kunnen worden. Bij zeer fijne deeltjes is zelfs filtratie over een membraanfilter nodig.

5.10. Organische verontreinigingen

Het onderzoek naar houdbaarheid van organische verontreinigingen in water heeft zich beperkt tot benzine. De componenten van benzine die oplossen in water zijn hoofdzakelijk benzeen, toluen en xyleen. Dit zijn vluchtige componenten, waarmee bij de conservering rekening moet worden gehouden. De resultaten van de conserveringsproef zijn weergegeven in tabel 7.

Tabel 7. De verandering van het benzinegehalte in met benzine verzadigd water. Het water waarvan is uitgegaan bevatte 87 mg.l^{-1} benzine

Bewaartijd	Soort monster- fles	Vol/halfvol	Bewaartemp.	Benzinegehalte mg.l
3 dagen	glas	vol	4°C	87
"	glas	halfvol	4°C	87
"	glas	halfvol	25°C	75
"	glas geopend	halfvol	4°C	10
"	glas geopend	halfvol	25°C	10
"	polyetheen	vol	4°C	10
"	polyetheen	halfvol	4°C	10
2 dagen	glas met siliconen stop	vol	4°C	71

5.9. Natrium, kalium, calcium en magnesium

Een aantal grond- en oppervlaktewatermonsters zijn gedurende een langere periode bewaard bij 4°C. De oppervlaktewatermonsters waren onbehandeld, de grondwatermonsters gefiltreerd en aangezuurd. De resultaten zijn weergegeven in fig. 5.

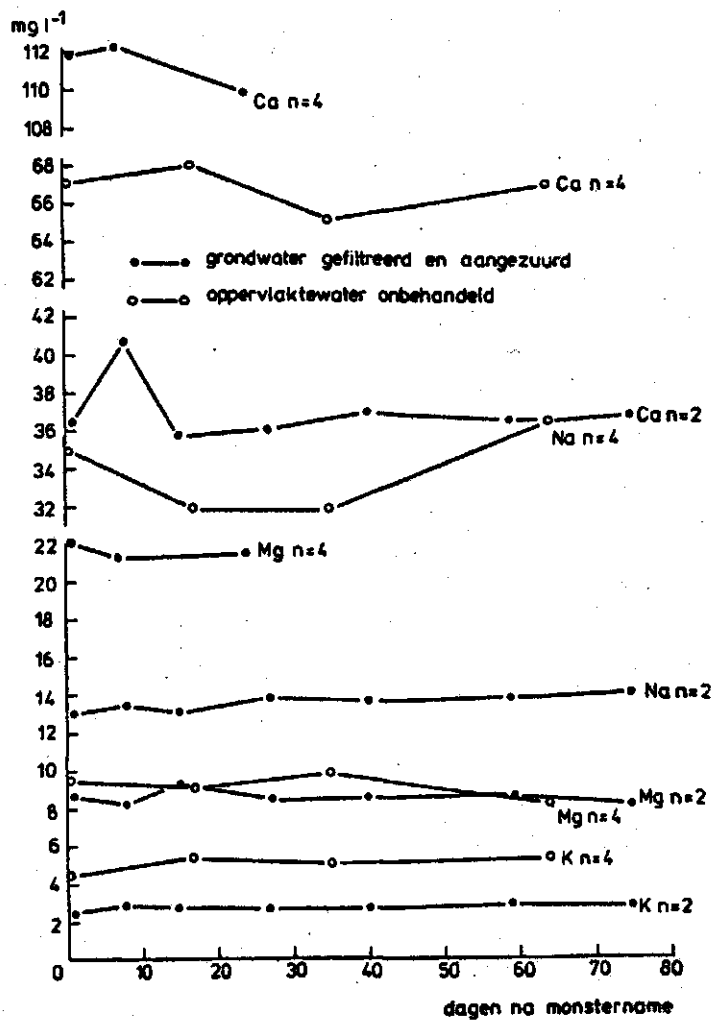


Fig. 5. De verandering van het gehalte in natrium, kalium, calcium en magnesium in grond- en oppervlaktewatermonsters
n = aantal monsters

Uit tabel 7 blijkt dat het bewaren in een volle glazen fles bij 4°C de beste resultaten geeft. Polyetheen is niet bruikbaar, omdat de benzine hier doorheen diffundeert. Ook bij gebruik van siliconen stoppen treden verliezen op.

6. DISCUSSIE

Uit het in het vorige hoofdstuk beschreven onderzoek blijkt dat monsters voor waterkwaliteitsonderzoek op een aantal manieren kunnen worden bewaard, maar ook dat er voor sommige componenten manieren zijn, die totaal ongeschikt zijn. De conserveermethoden zijn samengevat in 2 tabellen (tabel 8 en 9). In tabel 10 is weergegeven tengevolge van welke processen veranderingen kunnen optreden.

De tabellen zijn uitgebreid met een aantal watertypen die niet zijn onderzocht. Zo mogelijk is gebruik gemaakt van literatuurgegevens. Om de tabellen niet nodeloos ingewikkeld te maken zijn er geen literatuurverwijzingen in aangebracht.

Bij het vaststellen van het aantal watertypen is onderscheid gemaakt in biologisch en fysisch-chemische stabiliteit ten opzichte van de te meten component.

Afvalwater is bijvoorbeeld biologisch instabiel voor nitraat, nitriet en ammonium, omdat de gehalten van deze componenten kunnen veranderen tengevolge van de aanwezige biologische activiteit in het monster. Is er geen biologische activiteit, dan is het water stabiel voor bijvoorbeeld nitraat.

Grondwater is fysisch-chemisch instabiel voor onder andere bicarbonaat en ortho-fosfaat, omdat tengevolge van monsternamen het bicarbonaat evenwicht kan verschuiven en ortho-fosfaat kan neerslaan samen met aanwezig ijzer.

Elk type kan weer worden opgesplitst in een aantal sub-types. Regenwater en grondwater zijn bijvoorbeeld beiden fysisch-chemisch instabiel ten opzichte van bicarbonaat, maar ze kunnen niet op dezelfde manier worden bemonsterd en geconserveerd. Er zijn echter nog te weinig gegevens bekend om deze opsplitsing nu al te maken.

Gezien de beperktheid van dit onderzoek en van de beschikbare literatuurgegevens verdient het aanbeveling de gegeven tabellen met nader onderzoek te controleren en aan te vullen. Hierbij moet niet alleen worden gedacht aan het ad hoc controleren van een bepaald geval, maar aan een totaal onderzoek, waarbij onder andere met de volgende punten rekening moet worden gehouden:

- waarom voldoet een conserveringsmethode bij het ene watertype wel en bij het andere niet?
- zijn veranderingen concentratie afhankelijk?
- welke processen in het water en op het grensvlak water en de wand van het monstervat veroorzaken de veranderingen?
- welke invloed heeft de bemonsteringstechniek?

Met andere woorden: de monstername mag niet los worden gezien van de conservering

- Beïnvloedt de conservering de analyse?

Het een en ander zal moeten leiden tot duidelijke voorschriften wat wel en niet is toegestaan bij monstername en conserveren van verschillende typen watermonsters.

Tabel 8.

Geschikte conserveermethoden voor verschillende typen water

Component	filtreren + = wel - = niet	Houdbaarheid + langer dan 7 dg. + 1 tot 7 dg. - snel analyseren	Monsterfles P, G	Fysisch- chemisch instabiel t.o.v. component	Stabiel t.o.v. component	Biologisch instabiel t.o.v. component	Opmerkingen
CZV		naar keuze	P, G		b, c	b, c, d	
Kjeldahl stikstof		naar keuze	P, G		b, c	b, c, d	
Nitraat	+		P, G		b, c, d	b, c, d	
Nitriet	+		P, G		b, d	b, d	
Ammonium	+		P, G		b, c, d	b, c, d	
Ortho-fosfaat	+		P, G	c	b, c, d	b, c, d	filtreren over 0,45 µm, eventueel voor- filter. Snel filtreren
Totaal-fosfaat	-		G	c	c	c	
Bicarbonaat	zie opm.		P, G	b	b	b	water in evenwicht met lucht kan worden gefiltreerd, anders niet filtreren en bewaren in volle gesloten flesjes
Sulfaat	+		P, G	b (aanzuren met HCl)	b (evt. aan- zuren met HCl)	b (aanzuren met HCl)	
Chloride	+		P, G		a, b, c, d		
Silicaat	+		P	b	b	b	
Natrium en kalium	+		P		b, c		
Calcium en magnesium	+		P	c	b, c		
Zware metalen	naar keuze		P	e	e		
Organische stoffen	naar keuze		G		b		
pH	zie opm. bicarbonaat		P, G	b	b	b	bewaren in volledig gevuld flesje
Geleidbaarheid	zie opm. bicarbonaat		P, G	b	b	b	bewaren in volledig gevuld flesje

a = bewaren bij kamertemperatuur

b = bewaren bij 4°C

c = aanzuren met 4 ml 8 n H₂SO₄ per liter en bewaren bij 4°C

d = invriezen

e = aanzuren met HNO₃ tot pH 2

Tabel 9.

Niet geschikte conserveermethoden voor verschillende typen water

Component	Monsterfles P = polyetheen G = glas	Fysisch chemisch instabiel t.o.v. component	Stabiel t.o.v. component	Biologisch instabiel component	Opmerking
CZV					
Kjeldahl stikstof				a	
Nitraat		e	e	e	
Nitriet		c,e	c,e	c,e	
Ammonium					
Ortho-fosfaat		b			
Totaal-fosfaat	P				
Bicarbonaat		c,e	c,e	c,e	
Sulfaat		c	c	c	
Chloride					
Silicaat	G				
Natrium en kalium	G				
Calcium en magnesium	G				
Zware metalen	G				
Organische stoffen	P				
pH		c,e	c,e	c,e	
Geleidbaarheid		c,e	c,e	c,e	

d ongeschikt bij aanwezigheid vluchtige componenten. Grondwater niet aanzuren in verband met neerslaan humuszuren

a = bewaren bij kamertemperatuur

b = bewaren bij 4°C

c = aanzuren met 4 ml 8 n H₂SO₄ per liter en bewaren bij 4°C

d = invriezen

e = aanzuren met HNO₃ tot pH 2

7. LITERATUUR

- AA, 1978. NEN 3235 Onderzoeksmethoden voor afvalwater. Nederlands Normalisatie Instituut
- AA, 1981. Ontwerp NEN 6601 Water-Conservering van het monster. Nederlands Normalisatie Instituut
- AA, 1981. Preservation of water samples. Report by the Working Party on Stabilization of Samples from the Hydrochemistry Team of the German Chemists Association. Water Res. 15, 233-241
- AA, 1975. Standard methods for the examination of water and wastes 14 ed. American Public Health Association
- AA, 1974. Methods for chemical analysis of water and wastes. U.S. Environmental Protection Agency
- VAN BLIJSWIJK, A.E.M., 1980. Onderzoek naar de invloed van conserveringsmethoden op enkele parameters in grond- en oppervlaktewater (vervolg op nota 1121). ICW nota 1197
- CHAKRABARTI, C.L., K.S. SUBRAMANIAN, D.J. YOUNG en J.E. SUEIRAS, 1978. Preservation of some anionic compounds in natural water. J. Am. Wat. 70 560-565
- DELFINO, J.J., 1979. The stability of nitrate in unpreserved potable water samples. Jour AWWA 71, 584-586
- DRUMPT, H. VAN, 1979. Onderzoek naar de invloed van conserveringsmethoden op enkele parameters in grond- en oppervlaktewater. ICW nota 1121
- EGDOM, T. VAN, 1981. Conservering van watermonsters voor totaal-fosfaat (vervolg op nota 1121 en 1197). ICW nota 1271
- GOLTERMAN, L.H., 1970. Methods for Chemical Analysis of Fresh Waters IBP Handbook no. 8. Scientific Publications, Oxford and Edinburgh
- HARMSSEN, J., 1979. De analyse van fosfaat in troebele monsters met behulp van afgeleide spektrofotometrie. ICW nota 1151
- _____, H. VAN DRUMPT en J.M. MUJLAERT, 1979. Een snelle methode voor de bepaling van bicarbonaat in water. H₂O 12, 585-586
- HOEKS, J., 1981. Persoonlijke mededeling
- HOLLAND, A.M.B., 1977. Ontwikkeling van geochemische bemonsteringen en analysetechnieken. Rijkswaterstaat nota DOM 1 77.38

Tabel 10. Processen die veranderingen in gehalte kunnen veroorzaken

Componenten	Processen
CZV	precipitatie tengevolge van aanzuren biologische activiteit
Kjeldahl stikstof	precipitatie tengevolge van aanzuren biologische activiteit
Nitraat	biologische activiteit
Nitriet	biologische activiteit verdwijnen tengevolge van aanzuren
Ammonium	biologische activiteit vervluchtiging bij hoge pH
Ortho-fosfaat	precipitatie tijdens monsternamen (met ijzer) biologische activiteit
Totaal-fosfaat	precipitatie en hechten aan wand monsterfles biologische activiteit
Bicarbonaat	verschuiving bicarbonaat evenwicht biologische activiteit
Sulfaat	precipitatie bij hoge concentraties in aanwezigheid van calcium, reductie tot sulfide tengevolge van biologische activiteit
Chloride	-
Silicaat	precipitatie wisselwerking met glas
Natrium, kalium	wisselwerking met glas, vooral merkbaar bij lage concentraties
Calcium, magnesium	idem
Zware metalen	wisselwerking met glas precipitatie
Organische stoffen	wisselwerking met of diffusie door polyethen
pH	verschuiving evenwichten biologische activiteit
Geleidbaarheid	verschuiving evenwichten

- RODIJNEN, H.A.J., 1981. RIZA persoonlijke mededeling. De bij het
Riza gebruikte methode
- TOORN, A. V.D., 1981. Het nemen van grondwatermonsters. ICW nota 1242
- VLIES, A.W. VAN DER, S.A. OLDENKAMP en H. ONSTWEDDER, 1978. Enkele
notities met betrekking tot conservering van afvalwatermonsters;
in het bijzonder door koelen en invriezen H₂O 11, 314-318
- WILLIAMS, J.W., 1979. An evaluation of the need for preserving potable
water samples for nitrate testing. Jour. AWWA 71, 157-160