

ATA 1271

April 1981

NN31545.1271

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

**BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW**

CONSERVERING VAN WATERMONSTERS VOOR TOTAALFOSFAAT

(vervolg op nota 1121 en 1197)

T. van Egdom

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

JSN 501371 *

T. v. Egdome is van september 1980 tot mei 1981 als stagiaire werkzaam geweest op het Waterkwaliteitslaboratorium. Deze stage werd verricht in het kader van de MBO-studie chemische richting aan de Stova te Wageningen.

I N H O U D

| | blz. |
|--|------|
| 1. INLEIDING | 1 |
| 2. OPZET ONDERZOEK | 1 |
| 3. RESULTATEN EN DISCUSSIE | 2 |
| 3.1. Invloed bewaren, filtreren en soort monsterfles | 2 |
| 3.2. Het bewaren in glazen flessen | 5 |
| 4. SAMENVATTING EN CONCLUSIES | 7 |
| 5. LITERATUUR | 8 |

1. INLEIDING

Het op de juiste manier bewaren van watermonsters waarin totaal-fosfaat moet worden bepaald is van groot belang voor een nauwkeurige en betrouwbare analyse.

Op dit gebied is al onderzoek gedaan door (VAN BLIJSWIJK, 1979). In haar onderzoek werden de monsters wel of niet aangezuurd en gefiltreerd in polyetheenflessen bewaard. Na enige dagen werden grote verschillen in concentratie geconstateerd, waarbij de aangezuurde monsters wel wat stabiel bleven. Zij gaf toen de suggestie dat de vaste deeltjes in het monster verantwoordelijk waren voor de grote spreiding.

In dit onderzoek is nagegaan of dit het geval is en of er nog andere factoren zijn die van invloed zijn op het totaalfosfaatgehalte.

2. OPZET ONDERZOEK

Gezien de suggesties van Van Blijswijk (1979) is nagegaan in hoeverre de vaste deeltjes in de monsters verantwoordelijk zijn voor de spreiding in het totaalfosfaatgehalte. Dit is gedaan door de monsters wel en niet te filtreren over een membraamfilter van $0,45\mu$. Hierbij moet worden opgemerkt, dat bij de monsters die gefiltreerd zijn over een membraamfilter niet meer het totaalfosfaatgehalte wordt bepaald, maar het zo genoemde opgeloste totaalfosfaat (EPA, 1974). Door de gehalten van wel en niet gefiltreerde monsters te vergelijken, komt de invloed van het aan vaste deeltjes gebonden fosfaat naar voren.

Om de eventuele invloed van de monsterflessen na te gaan is er gebruik gemaakt van polyetheen en glazen monsterflessen.

Het effect van bewaren, filtreren en soort monsterfles is nagegaan door een aantal monsters verschillend te behandelen en gedurende

drie weken het fosfaatgehalte te volgen. Het totaalfosfaatgehalte is in alle gevallen in duplo bepaald volgens NEN 3235-8,2. De monsters zijn opgedeeld in zo veel flessen als er meetdagen waren en in alle gevallen aangezuurd, aangezien dit een gunstige invloed heeft op het orthofosfaatgedeelte van het totaalfosfaat (VAN BLIJSWIJK, 1979).

Nadat is vastgesteld wat de beste bewaarmethode is, is de betrouwbaarheid met een aantal monsters nagegaan.

3. RESULTATEN EN DISCUSSIE

3.1. Invloed bewaren, filtreren en soort monsterfles

Om het effect van bewaren, filtreren en de soort monsterfles na te gaan, zijn een aantal monsters op verschillende manieren behandeld en is het fosfaatgehalte gedurende drie weken gevolgd. De monsters zijn genomen in de Rijnhaven, de gracht en het Binnenveld te Wageningen en zijn als volgt behandeld:

1. De monsters zijn gefiltreerd en in glazen monsterflessen bewaard.
2. De monsters zijn niet gefiltreerd en in glazen monsterflessen bewaard.
3. De monsters zijn gefiltreerd en in polyetheen monsterflessen bewaard.
4. De monsters zijn niet gefiltreerd en in polyetheen monsterflessen bewaard.

Alle monsters zijn aangezuurd met 1 ml zwavelzuur/l (18 M).

De resultaten zijn weergegeven in figuur 1 tot en met 4. Hierbij is het gehalte totaalfosfaat (mg P/l) uitgezet tegen de tijd (dagen). In de figuren zijn er van alle monsters beiden waarnemingen uitgezet zodat er een band ontstaat waartussen het (totaal)fosfaatgehalte zich bevindt.

Een smalle band duidt op een goede, een wijde op een slechte duplicerbaarheid, het verloop van de band geeft de houdbaarheid van de monsters aan.

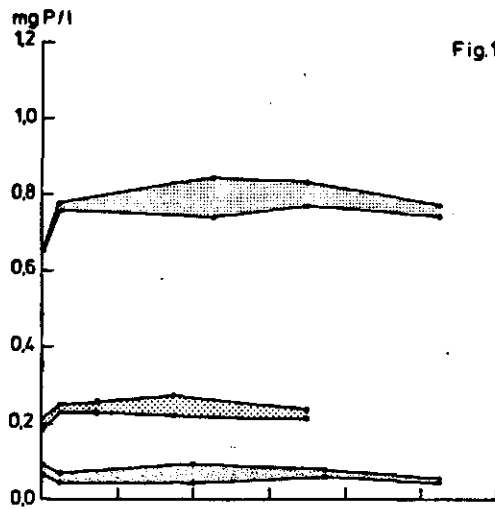


Fig.1

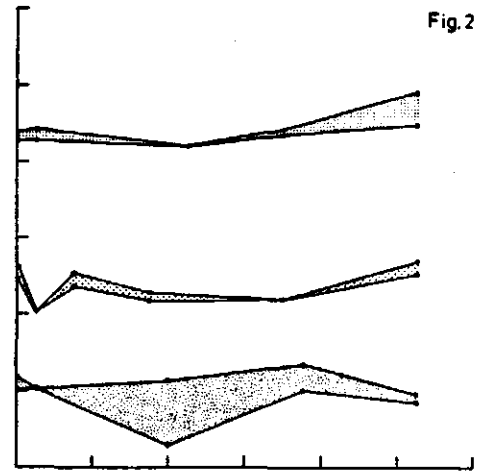


Fig.2

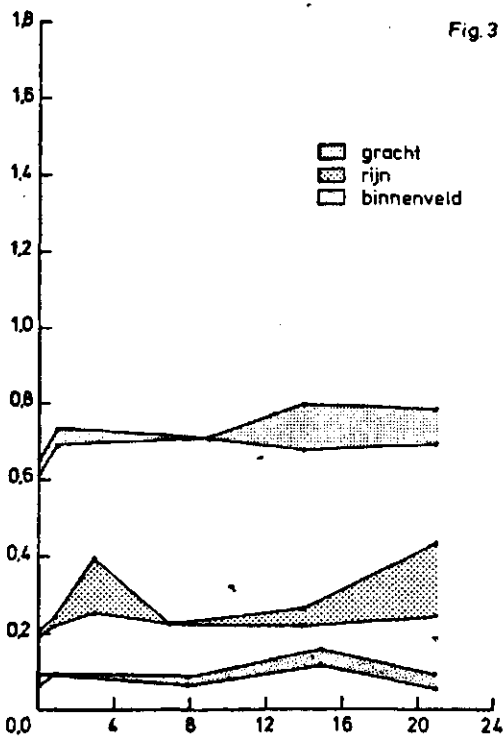


Fig.3

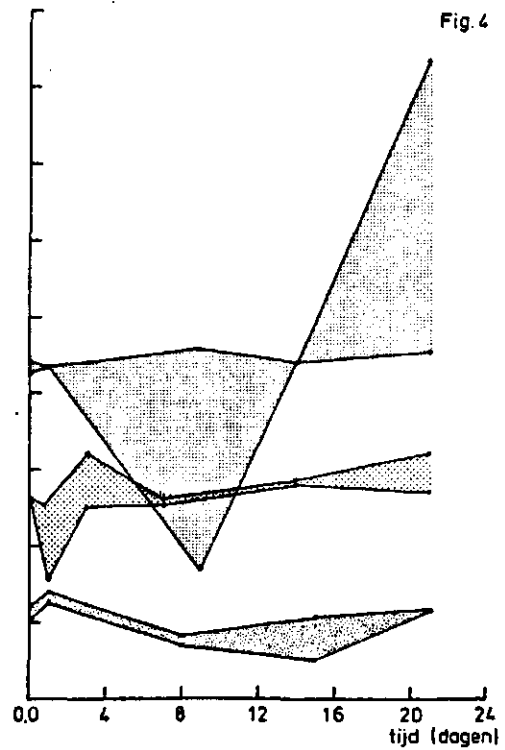


Fig.4

- Fig. 1. Gefiltreerde watermonsters bewaard in glazen monsterflessen
 Fig. 2. Niet gefiltreerde monsters bewaard in glazen monsterflessen
 Fig. 3. Gefiltreerde monsters bewaard in polyetheen flessen
 Fig. 4. Niet gefiltreerde fosfaatmonsters bewaard in polyetheen flessen

De spreiding in figuur 3 is over het algemeen kleiner dan die in figuur 4. Figuur 1 en 2 geven geen duidelijke verschillen. Hieruit is af te leiden dat filtratie over het algemeen een stabiliserende invloed heeft als er gebruik wordt gemaakt van polyetheen flesjes. Bij deze flesjes zijn de grove deeltjes voor een deel verantwoordelijk voor de grote spreiding in het totaalfosfaatgehalte.

Er blijkt dat het bewaren van monsters in glazen flessen (fig. 1 en 2) duidelijk constanter blijvende fosfaatgehalten geeft dan bewaren in polyetheen flessen (fig. 3 en 4).

De verschillen worden vermoedelijk veroorzaakt door een verruwing van de wand van de polyetheen fles waardoor de vaste deeltjes zich aan de wand gaan hechten. De wandverruwing wordt groter bij oudere flesjes.

Bij nieuwe flesjes zou het effect dus minder groot moeten zijn. Dit is nagegaan met behulp van een ongefiltreerd monster Rijnwater. Het water is in glazen en nieuwe polyetheen flesjes bewaard.

De resultaten zijn weergegeven in figuur 5.

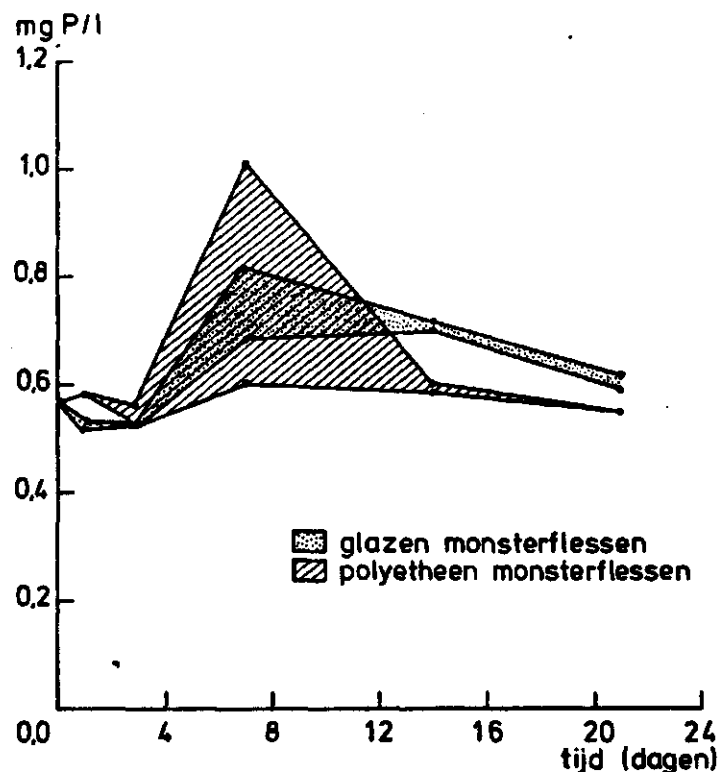


Fig. 5. Watermonsters uit de Rijn bewaard in glazen en nieuwe polyetheen monsterflessen

Uit figuur 5 blijkt dat er nu weinig verschil meer is tussen glas en polyetheen. Opvallend is in beide gevallen de uitschieter na 6 dagen. Een tweede wat opvalt is dat verschillen in fig. 1 tot en met 5 vaak al optreden na de eerste dag.

Als voorgaande wordt samengevat kunnen de volgende conclusies worden getrokken.

- Bij het meten van totaalfosfaat zijn de zwevende deeltjes verantwoordelijk voor een deel van de spreiding.
- Als monsters worden bewaard in polyetheen flessen kan fosfaat adsorberen aan de in de loop van de tijd verruwde wand. In nieuwe flesjes is dit effect niet duidelijk zichtbaar.
- De monsters kunnen het beste worden bewaard in glazen flessen. Het totaalfosfaatgehalte is dan gedurende 3 à 4 dagen redelijk stabiel. Alhoewel rekening moet worden gehouden met uitschieters tot circa 20%, die meestal direct na de 1^e dag optreden.

3.2. H e t b e w a r e n i n g l a z e n f l e s s e n

Om de laatste conclusie uit hoofdstuk 3.1. te controleren zijn een aantal watermonsters genomen die aangezuurd in glazen flessen zijn bewaard.

Voor elke dag is een monster in duplo bewaard en in elke fles is het totaalfosfaatgehalte bepaald. Het gemiddelde gehalte en de bijbehorende standaardafwijking is weergegeven in tabel 1.

Uit tabel 1 blijkt dat in twee gevallen, Binnenveld I en de Vijver de standaardafwijking vrij groot is ten opzichte van het gehalte, terwijl ook het gehalte in de tijd fluctueert. Dit kan worden verweten aan de aanwezigheid van grove zwevende deeltjes waardoor een representatieve monsternamen vrij moeilijk was.

Voor een vorig monster uit het Binnenveld is dit effect ook goed zichtbaar in figuur 2.

Als wordt gekeken naar het verloop van de standaardafwijking, dan bestaat er een stijgende tendens. Dit duidt op een verminderde houdbaarheid.

Over het algemeen blijven ook nu de fosfaatgehalten gedurende 3 dagen constant, terwijl veranderingen die optreden meestal op de dag

Tabel 1.

| Monster | Dag van monstername | Na 1 dag | Na 2 dagen | Na 3 dagen | Na 7 dagen | Na 9 dagen | Na 14 dagen | mg P/l |
|----------------------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------|
| Rijn I | 0,78 ± 0,00 | 0,82 ± 0,01 | - | 0,88 ± 0,01 | 0,81 ± 0,01 | - | - | - |
| Gracht I | 0,31 ± 0,00 | 0,30 ± 0,00 | - | 0,34 ± 0,01 | 0,31 ± 0,00 | - | - | - |
| Binnenveld I | 0,16 - | 0,11 ± 0,00 | - | 0,21 ± 0,06 | 0,11 ± 0,03 | - | - | - |
| Grift | 0,79 ± 0,01 | 0,83 ± 0,01 | - | 0,84 ± 0,01 | 0,87 ± 0,01 | - | - | - |
| Rijn II | 0,47 ± 0,00 | - | 0,45 ± 0,01 | - | 0,40 ± 0,04 | 0,37 ± 0,04 | - | - |
| Gracht II | 0,35 ± 0,01 | - | 0,45 ± 0,00 | - | 0,42 ± 0,01 | 0,45 ± 0,01 | 0,42 ± 0,01 | - |
| Binnenveld II | 0,37 ± 0,00 | - | 0,34 ± 0,00 | - | 0,29 ± 0,04 | 0,24 ± 0,03 | - | - |
| Vijver Staringgebouw | 0,11 ± 0,06 | - | 0,15 ± 0,01 | - | 0,20 ± 0,04 | 0,17 ± 0,01 | 0,15 ± 0,02 | - |
| Gracht III | 0,61 ± 0,01 | 0,57 ± 0,03 | - | - | - | - | - | - |

van de monsternamen gebeuren. Opvallend is het verschil bij monster Gracht II. De oorzaak van zulke grote verschillen (zie ook hoofdstuk 3.1.) is niet achterhaald.

Het is daarom aan te raden monsters voor totaalfosfaat zo snel mogelijk na de monsternamen te analyseren. Moeten de monsters worden bewaard, dan mag dit niet langer dan 3 dagen, terwijl er dan rekening moet worden gehouden met verschillen van 0 tot 20%.

4. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In deze nota wordt de conservering van de totaalfosfaat beschreven.

Hierbij is nagegaan welke factoren een rol spelen bij de spreiding in het totaalfosfaatgehalte die optreden bij het bewaren van monsters.

In eerste instantie is de invloed van de vaste deeltjes onderzocht. Het fosfaatgehalte in monsters die waren gefiltreerd en in polyethëen bewaard, bleek constanter te blijven dan in monsters die niet waren gefiltreerd. Dit duidt erop dat de vaste deeltjes verantwoordelijk zijn voor een groot deel van de spreiding in het fosfaatgehalte.

Een andere factor is de invloed van de monsterfles op het totaalfosfaatgehalte. Het blijkt beter te zijn om glazen flessen als monsterflessen te gebruiken, omdat bij het gebruik van polyethëen flessen een veel grotere spreiding in het totaalfosfaatgehalte optreedt. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat de wand van de polyethëen fles gaat verruwen waardoor deeltjes zich aan de wand gaan hechten en zich zo aan de analyse onttrekken.

Bij het bewaren van monsters blijkt het totaalfosfaatgehalte in de meeste gevallen gedurende 3 dagen constant. Na 3 dagen neemt de spreiding in het gehalte toe. In een aantal gevallen verandert het fosfaatgehalte echter ook binnen 3 dagen. Deze verandering kan oplopen tot 20% van het oorspronkelijke gehalte.

Dit alles leidt tot de volgende conclusie:

- Watermonsters die totaalfosfaat bevatten kunnen het best direct na de monsternamen worden geanalyseerd.
- Als de monsters moeten worden bewaard, moeten ze in glazen monsterflessen aangezuurd worden bewaard.
- Bij het bewaren moet er rekening mee worden gehouden dat het fosfaatgehalte ook binnen 3 dagen tot 20% kan veranderen.

5. LITERATUUR

BLIJSWIJK, A.F.M. van, 1980. Onderzoek naar de invloed van conserveringsmethoden op enkele parameters in grond- en oppervlaktewater, (vervolg op nota 1121). Nota ICW 1197

DRUMPT, H. van, 1979. Onderzoek naar de invloed van conserveringsmethoden op enkele parameters in grond- en oppervlaktewater. Nota ICW 1121

EPA, 1974. Methods for chemicals analysis of water and wastes. US Environmental protection Agency EPA-625/6-74-003, blz. 251

NEN, 3235, 8.2., 1978. Fotometrische bepaling van het gehalte aan fosfaat. Nederlands Normalisatie-Instituut.