

NN31545.1197

NOTA 1197

mei 1980

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding
Wageningen

ONDERZOEK NAAR DE INVLOED VAN CONSERVERINGSMETHODEN
OP ENKELE PARAMETERS IN GROND- EN OPPERVLAKTEWATER
(VERVOLG OP NOTA 1121)

mej. A.E.M. van Blijswijk

**BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW**

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-
middelen, 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

ISBN 151231-01

I N H O U D

	Blz.
TEN GELEIDE	
1. INLEIDING	1
2. OPZET VAN HET ONDERZOEK	2
3. ORTHO-FOSFAAT	3
3.1. Ortho-fosfaat in oppervlaktewater	3
3.2. Ortho-fosfaat en ijzer in grondwater	5
4. TOTAAL-FOSFAAT	12
4.1. P-totaal in oppervlaktewater	12
4.2. Totaal-fosfaat in grondwater	13
5. NATRIUM, KALIUM, CALCIUM EN MAGNESIUM	15
5.1. Natrium, kalium, calcium en magnesium in oppervlaktewater	15
5.2. Natrium, kalium, calcium en magnesium in grondwater	16
6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	20
7. LITERATUUR	22

TEN GELEIDE

Aan de opleiding MBO-chemisch analiste is bij de STOVA te Wageningen een stage-jaar verbonden. Dit stage-jaar heb ik doorgebracht op het Waterkwaliteitslaboratorium van het Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding (ICW). Dit verslag is geschreven voor het stage-jaar en wordt tevens door het ICW als nota uitgebracht.

Op het laboratorium worden analyses verricht in grond-, oppervlakte- en afvalwater en in gas-, grond en gewasmonsters. Hierbij wordt gebruik gemaakt van onder andere spectrofotometrie, titrimetrie en gaschromatografie. Het laboratorium is in het bezit van een spectrofotometer, twee gaschromatografen en een sapromat. Deze wordt gebruikt om het zuurstofverbruik in water en grond te volgen. Verder is er een atomaire absorptie spectrofotometer waarop ook een koolstofoven kan worden gemonteerd om zware metalen die in lage concentraties aanwezig zijn te meten. Zelf heb ik enkele zware metalen in watermonsters met behulp van de koolstofoven gemeten.

Tijdens de stage-periode heb ik watermonsters gehaald. Deze watermonsters waren voor mijn onderzoek 'De invloed van bewaarmethoden en monsternamen'. De watermonsters zijn bepaald op fosfaat, ijzer, kalium, natrium, magnesium en calcium.

De resultaten van mijn onderzoek zijn mede tot stand gekomen door de medewerking van mijn stage-begeleider de heer J. Harmsen.

1. INLEIDING

Het op de juiste wijze bewaren van watermonsters kan van groot belang zijn voor de betrouwbaarheid van de analyses. In dit onderzoek zijn watermonsters onderzocht op fosfaat, ijzer, natrium, kalium, calcium en magnesium.

Door HOLLAND (1977) is al een keer onderzoek gedaan naar fosfaat. Hierbij is gekeken naar oppervlaktewater en de conserveringswijzen. Er kwam uit te voorschijn dat de watermonsters 14 dagen bewaard konden blijven zonder dat de fosfaat enige verandering onderging. Dit was het geval bij zowel zure als niet zure monsters. Zelfs bij conservering bij kamperatuur was geen verandering te constateren.

Een artikel van CHAKRABARTI e.a. (1978) wijst uit dat het fosfaat geen veranderingen ondergaat indien het monster is aangezuurd. Bij alle andere behandelingen treden veranderingen op van ongeveer 70%.

In dit onderzoek is naast oppervlaktewater ook gekeken naar grondwater. Voor beide watertypen zijn de effecten van de manier van monsternamen en de conserveringsmethode bekeken. Dit onderzoek is een voortzetting op het onderzoek van VAN DRUMPT (1979). In haar nota werden COD, Kjeldahl-stikstof, ammonium, nitraat, nitriet en bicarbonaat behandeld.

2. OPZET VAN HET ONDERZOEK

De watermonsters zijn genomen in van tevoren met zuur schoongemaakte polyetheen flessen. Het water is al of niet aangezuurd en eventueel gefiltreerd. Het filtreren is gebeurd met een vouwfilter (S & S 597½, Ø 240 mm) of een membraanfilter (Sartorius Ø 50 mm, 0,45 µm). Dit laatste wordt wel aanbevolen maar is in het veld erg lastig uit te voeren.

De volgende onderzoeken zijn verricht:

1. ortho-fosfaat
2. totaal-fosfaat Dit voor grond- en oppervlaktewater
3. Na, K, Mg en Ca
4. Fe in grondwater

Fosfaat is spectrofotometrisch gemeten met molybdaat-reagens en ascorbinezuur volgens NEN 3235 8,2.

Indien monsters troebel waren is gemeten met de 1^o afgeleide spectrofotometrie (HARMSSEN, 1979). De metalen Fe, Na, K, Mg en Ca zijn gemeten op de atomaire absorptie spectrofotometer volgens laboratorium voorschrift. Alle monsters zijn bij 4^oC bewaard.

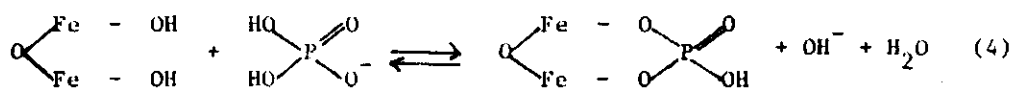
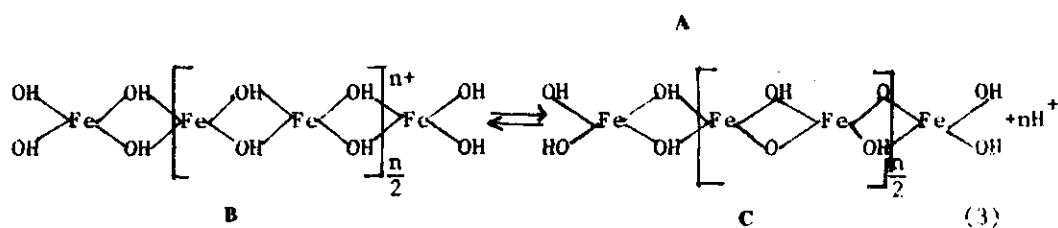
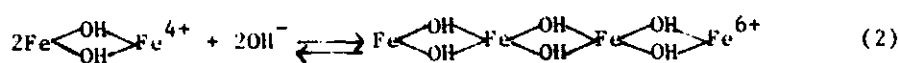
3. ORTHO-FOSFAAT

3.1. Ortho-fosfaat in oppervlaktewater

Voor het effect van bewaren op O-fosfaat en oppervlaktewater zijn monsters genomen waarin een redelijke hoeveelheid fosfaat aanwezig was. Dit is gedaan om duidelijke effecten te kunnen waarnemen. Bij lage concentraties is de onnauwkeurigheid van de meting groter. De absolute fout in de meting van een lage concentratie en een hoge concentratie is namelijk gelijk. Hierdoor wordt de procentuele fout bij lage concentraties groter dan die bij hoge concentraties. Wanneer er nu veranderingen optreden bij lage concentraties is niet te constateren of dit nu afkomstig is van de bewaarmethode of van de fout in de meting.

Voor dit deel van het onderzoek zijn monsters genomen van de Rijn en wel bij de jachthaven en van de gracht uit Wageningen. Van het genomen monster is een gedeelte meteen gefiltreerd en hierna eventueel aangezuurd en een gedeelte de volgende dag op het laboratorium. Bij de monsternamen is er voor gezorgd dat het water zo weinig mogelijk met de lucht in aanraking kwam of hiermee vermengd werd. Het hele bemonsteringsschema is weergegeven in tabel 1. Van elk nummer zijn 5 flesjes van 100 ml gevuld en hieruit is op de verschillende dagen het fosfaatgehalte bepaald. Er is aangezuurd met 1 ml 8 N H_2SO_4 per 100 ml. De resultaten staan weergegeven in tabel 2.

Tabel 1. Bemonsteringsschema



Tabel 2. Het effect van verschillende conserveringsmethoden op het ortho-fosfaatgehalte (mg/l) in water uit de jachthaven en uit de gracht in Wageningen. Alle monsters zijn bewaard bij 4°C

Dagen na monstername	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
JACHTHAVEN										
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	1,40	1,48
7	1,20	1,16	1,20	1,14	1,17	1,14	1,19	1,16	1,40	1,37
10	1,18	1,14	1,19	1,17	1,14	1,15	1,18	1,16	1,23	1,37
17	1,22	1,16	1,22	1,13	1,15	1,08	1,18	1,13	1,33	1,23
gem.	1,17	1,15	1,18	1,14	1,14	1,12	1,18	1,14	1,34	1,37
GRACHT										
0	5,15	5,20	5,35	5,28	-	-	-	-	-	-
1	5,17	5,19	5,36	5,12	4,92	4,95	4,95	4,96	5,43	6,82
2	5,13	5,11	5,32	5,19	4,90	4,93	4,94	4,94	5,49	5,93
3	5,17	5,04	5,38	5,15	4,75	4,77	4,97	4,96	5,48	5,92
7	5,42	5,23	5,51	5,18	4,98	5,98	5,13	5,20	6,33	6,12
10	5,17	4,99	5,35	5,16	4,82	4,83	5,02	5,09	6,01	5,88
14	5,22	5,01	5,13	5,26	4,90	4,79	5,03	5,09	5,59	5,98
17	5,18	5,01	5,12	5,11	4,81	4,75	4,96	5,06	5,84	6,08
gem.	5,20	5,10	5,32	5,18	4,87	4,86	5,00	5,04	5,74	6,10

- I: direct gefiltreerd met membraanfilter en aangezuurd
 II: direct gefiltreerd met membraanfilter
 III: direct gefiltreerd met vouwfilter en aangezuurd
 IV: direct gefiltreerd met vouwfilter
 V: op het laboratorium gefiltreerd met membraanfilter en aangezuurd
 VI: op het laboratorium gefiltreerd met membraanfilter
 VII: op het laboratorium gefiltreerd met vouwfilter en aangezuurd
 VIII: op het laboratorium gefiltreerd met vouwfilter
 IX: onbehandeld
 X: direct aangezuurd

Uit tabel 2 blijkt dat de monsters nadat zij zijn gefiltreerd minstens 17 dagen houdbaar zijn, bovendien dat de aangezuurde monsters, ongeacht of zij nu met een membraan of een vouwfilter gefiltreerd zijn, iets hoger liggen dan de niet aangezuurde monsters. Dit kan komen door het feit dat aanzuren een betere conserveringsmethode is. Ook omzettingen van polyfosfaten in ortho-fosfaten kunnen zorgen voor een verschil in gehalten.

In tabel 2 (jachthaven) is geen verschil te zien tussen monsters gefiltreerd over een membraanfilter en een gewoon filter, terwijl tabel 2 (gracht) wel kleine verschillen te zien geeft. De monsters gefiltreerd over een membraanfilter hebben een lager fosfaatgehalte.

Het gemiddelde van nummer III uit tabel 2 (jachthaven) is aan de hoge kant omdat dit monster troebel was. Voor de laatste twee bepalingen was de methode met afgeleide spectrofotometrie beschikbaar. Deze twee cijfers geven een reëler beeld van het fosfaatgehalte in monster III.

Het is in principe beter te filtreren over een membraanfilter. Dit geeft echter in het veld praktische bezwaren, namelijk de lange duur en het meenemen van een stikstofcilinder met toebehoren. Hierdoor zal de filtratie over een membraanfilter worden uitgesteld en een dag later op het laboratorium worden uitgevoerd. Het uitstellen van filtratie geeft echter een grotere fout dan het gebruik van een vouwfilter waarmee ter plaatse kan worden gefiltreerd (tabel 2 (gracht)).

Het is dus noodzakelijk zo snel mogelijk en het liefst ter plaatse te filtreren en bij voorkeur met een membraanfilter. Indien dit praktische bezwaren met zich meebrengt geeft een vouwfilter een acceptabele fout. Verder is het aan te bevelen de monsters aan te zuren.

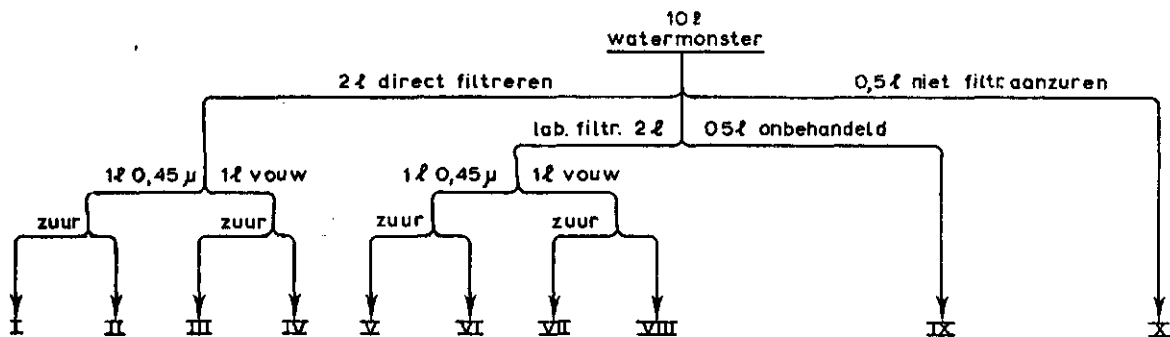
3.2. Ortho-fosfaat in grondwater

Bij dit onderdeel is vooral gekeken naar de manier van bemonsteren en naar het verband tussen ijzer en ortho-fosfaat. Hiervoor is grondwater uit Kampen gehaald uit boringen rond de vuilstortplaats. Dit water bevat vrij veel fosfaat en een redelijke hoeveelheid ijzer.

Op deze manier is mogelijke neerslagvorming tussen ijzer, fosfaat en hydroxyde goed te volgen.

In grondwater is ijzer voornamelijk aanwezig als Fe^{2+} . Wanneer dit water nu met lucht in aanraking komt, dan gaat Fe^{2+} over in Fe^{3+} . In deze vorm gaat het gemakkelijk verbindingen aan met fosfaat en hydroxyde waardoor de fosfaatconcentratie daalt. Enkele reactievergelijkingen zijn gegeven in tabel 3 (LIJKLEMA, 1979).

Tabel 3. Het hydrolyse proces van ijzer (III) en verbindingen aan fosfaat



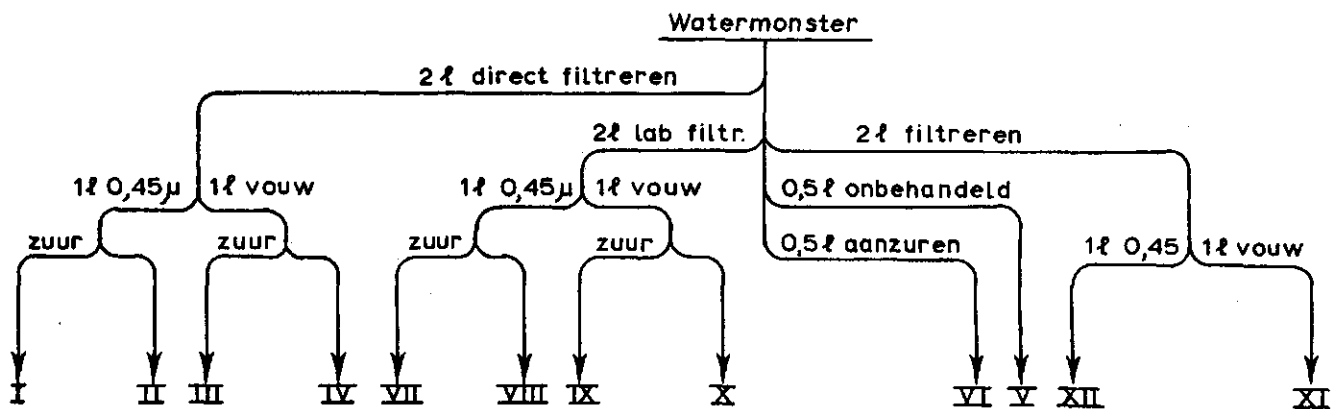
In reactie 1 is te zien dat Fe^{3+} gehydrolyseerd wordt tot een ijzer-hydroxyde complex. Reactie 2 laat zien dat dit proces nog verder doorgaat en er een soort keten wordt gevormd, waarvan een deel kan reageren met H_2PO_4^- tot een ijzer-fosfaat complex (reactie 4 + 5). Bij de monsternamen is er voor gezorgd dat het grondwater zo min mogelijk met lucht in aanraking kwam of hiermee vermengde. Het ijzer- en fosfaatgehalte is na aangegeven dagen bepaald. Iedere dag werd weer een nieuw flesje genomen om te voorkomen dat de mon-

sters met lucht vermengden. Resultaten zijn weergegeven in tabel 5.

De gehele monstername heeft ongeveer twee uur geduurd, de behandelingen van het monster inbegrepen. Voor de eerste bemonsterings-serie is het schema weergegeven in tabel 4.

Van elke behandeling zijn 5 flesjes van 100 ml volledig gevuld. Behalve de nummers XI en XII. Deze flesjes zijn maar tot de helft gevuld. Dit is gedaan om het effect van beluchten goed na te kunnen gaan.

Tabel 4. Bemonsteringsschema



Bij direct filtreren en meteen aanzuren (nr I + III) en bij het onbehandelde (V) en het aangezuurde (VI) monster liggen de gehalten aan ortho-fosfaat en aan ijzer duidelijk hoger dan de rest.

Bij de volgende dag filtreren op het laboratorium blijkt duidelijk uit tabel 5 dat er grote verliezen optreden. Het is dus noodzakelijk meteen te filtreren omdat anders de verliezen onaanvaardbaar zijn. Ook bij de meteen gefiltreerde monsters zijn er verliezen opgetreden. Dit kan worden geweten aan de lange monstername (ca. 2 uur). Het is dus zeer belangrijk dat de monstername zo snel mogelijk gebeurt. Dit kan het beste door een vouwfilter te gebruiken, daar dit het snelste filtreert.

Tabel 5. Het effect van verschillende conserveringsmethoden op het ortho-fosfaat en het ijzergehalte in grondwater. Alle monsters zijn bewaard bij 4°C

Dagen na monstername	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
ORTHO-FOSFAAT (mg/l)												
1	1,18	1,70	2,19	1,87	2,74	1,32	0,05	0,04	0,41	0,84	1,46	1,09
3	1,31	1,23	2,04	1,01	2,14	2,25	0,05	0,06	0,32	0,60	1,24	0,88
7	1,24	1,04	2,08	2,68	2,27	2,64	0,55	0,07	0,41	0,38	0,44	0,71
10	1,22	0,33	1,99	0,37	0,98	2,52	1,18	0,08	0,62	0,28	0,35	0,91
17	1,40	1,38	1,99	0,78	2,32	2,55	1,49	0,44	1,42	0,59	1,50	1,00
IJZER (mg/l)												
1	2,76	3,17	3,56	2,17	3,91	5,75	0,12	0	0,32	1,35	2,61	2,46
3	2,59	2,64	3,47	1,39	2,64	4,29	0,14	0,05	0,51	1,04	2,16	2,06
7	2,84	2,18	3,61	0,34	1,70	4,56	1,03	0,11	0,71	0,38	0,36	2,02
10	3,14	1,67	3,72	0,15	3,66	5,43	2,25	0,13	1,12	0,39	0,15	2,21
17	3,12	2,91	3,58	0,31	4,84	4,80	1,58	0,12	1,37	0,27	0,35	1,73

- I: direct gefiltreerd met membraanfilter en aangezuurd
 II: direct gefiltreerd met membraanfilter
 III: direct gefiltreerd met vouwfilter en aangezuurd
 IV: direct gefiltreerd met vouwfilter
 V: onbehandeld
 VI: meteen aangezuurd
 VII: op het laboratorium gefiltreerd met membraanfilter en aangezuurd
 VIII: op het laboratorium gefiltreerd met membraanfilter
 IX: op het laboratorium gefiltreerd met vouwfilter en aangezuurd
 X: op het laboratorium gefiltreerd met vouwfilter
 XI: direct met een vouwfilter gefiltreerd, half gevuld
 XII: direct met een membraanfilter gefiltreerd, half gevuld

Meteen aanzuren is ook van belang want na aanzuren treden er geen grote veranderingen meer op in de gehalten. Dit is duidelijk te zien wanneer monster I en II van tabel 5 met elkaar worden vergeleken. Het aangezuurde monster (I) toont minder grote schommelingen in de gehalten.

Het effect van de half-volle flesjes kwam niet goed naar voren.

De oorzaak hiervan is dat het neerslag, waarmee het fosfaat en het ijzer gedeeltelijk verdwijnt, te snel werd gevormd. De veranderingen die op moesten treden in de flesjes waren al daarvoor opgetreden.

Als het fosfaatgehalte tegen het ijzergehalte wordt uitgezet is het duidelijk dat fosfaat samen met ijzer neerslaat. Er ontstaat een lineair verband (fig. 1) voor zowel de membraan-gefiltreerde monsters als de monsters gefiltreerd over een vouwfilter. Het verschil tussen de afsnijding van de Y-as komt waarschijnlijk doordat het membraanfilter, al het reeds neergeslagen fosfaat affiltreert, terwijl het vouwfilter nog wel iets neerslag doorlaat.

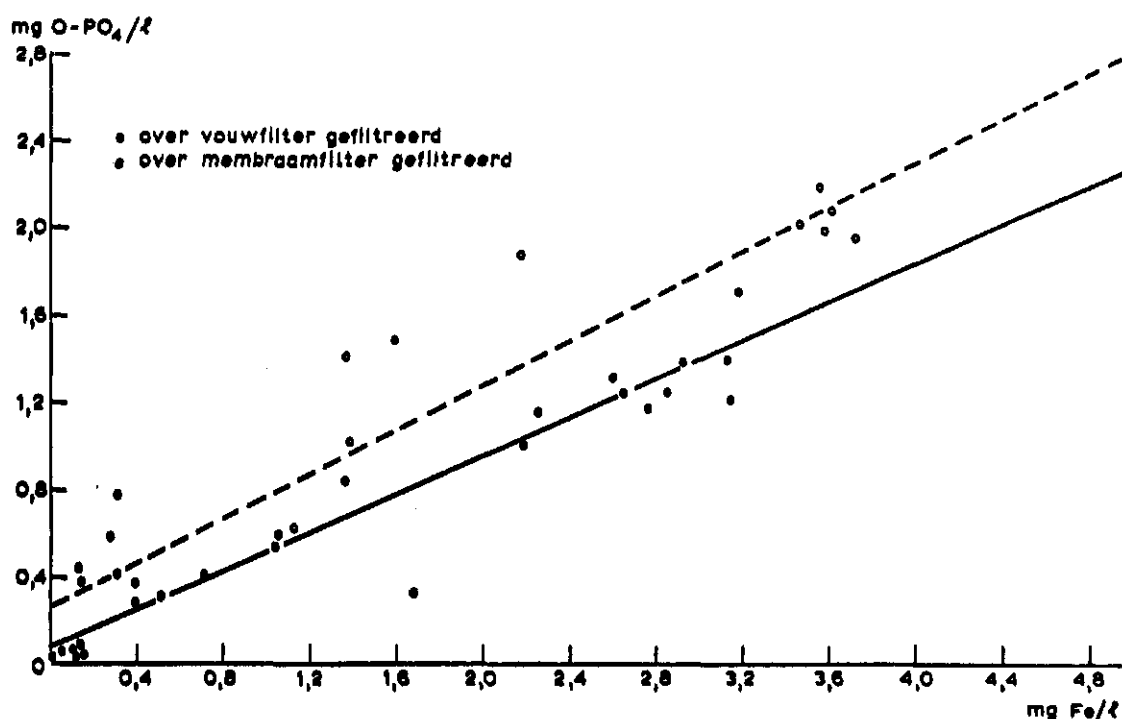


Fig. 1. Het verband tussen het fosfaat- en ijzergehalte in een monster grondwater na verschillende behandelingen

Kort gezegd moet er bij grondwatermonsters waarin zowel fosfaat als ijzer moet worden gemeten, de monsternamen zo snel mogelijk gebeuren.

Er is daarom nagegaan of een zo snel mogelijke monsternamen

betere fosfaat- en ijzergehalten zou geven. Dit is weer gedaan met water uit Kampen. De buizen B-14-1 en B-14-2 zijn hiervoor gebruikt. Het monster is na het oppompen opgevangen in een zo klein mogelijke fles (0,5 l) om er voor te zorgen dat het water zo min mogelijk met lucht in aanraking kwam. Vervolgens is er een deel eerst aangezuurd en daarna gefiltreerd. Een ander deel is eerst gefiltreerd, hierbij zijn de fracties van een vol filter achter elkaar opgevangen in flesjes van 100 ml en daarna aangezuurd. De rest van het water is aangezuurd bewaard tot het eind van de dag en toen pas gefiltreerd. De resultaten zijn weergegeven in tabel 6.

Tabel 6. Het ortho-fosfaat en ijzergehalte (mg/l) in grondwater bij verschillende behandelingen. De monsters zijn bewaard bij 4°C

Monstersoort	Nr	Buis B-14-1		Buis B-14-2	
		O-PO ₄ -P	Fe	O-PO ₄ -P	Fe
Eerst aangezuurd, gefiltreerd	1	11,92	3,16	8,52	3,18
	2	11,50	3,16	8,69	3,18
	3	12,17	3,36	8,59	3,16
Eerst gefiltreerd, aangezuurd	1a	10,44	3,36	7,98	2,88
	1b	10,76	2,54	8,23	2,98
	1c	10,61	3,02	8,12	3,02
	1d	10,47	2,40	8,10	2,98
Duplo	2a	10,13	2,52	8,17	2,90
	2b	10,38	2,46	8,31	2,94
	2c	10,51	2,46	7,93	2,98
	2d	10,32	2,60	7,93	2,87
Triplo	3a	10,17	2,54	8,40	2,98
	3b	10,13	2,68	8,23	2,88
	3c	10,38	2,36	7,98	2,88
	3d	10,36	2,16	7,57	2,78
Eerst aangezuurd, eind dag gefiltreerd	1	10,57	2,78	10,13	5,36
	2	10,51	2,88	10,21	5,72

a: de eerste 25 ml uit vouwfilter
b: de tweede 25 ml uit vouwfilter
c: de derde 25 ml uit vouwfilter
d: de vierde 25 ml uit vouwfilter

Tabel 6 laat zien dat de middelste fractie van het eerst gefiltreerde monster het hoogste fosfaatgehalte geeft. De verschillen tussen de vier fracties zijn niet bepaald groot maar de tweede of derde fracties blijken toch bij alle keren het hoogste gehalte aan fosfaat te hebben. Het begin ligt iets lager omdat de lucht die in het filter zit met het water reageert en fosfaat aan het water onttrekt. De laatste fracties liggen ook iets lager omdat dit water het langst in het filter heeft gezeten en het water dus de tijd heeft gehad met de lucht te reageren.

Uit tabel 6 blijkt ook dat de eerst aangezuurde monsters hogere fosfaatgehalten hebben. Wanneer er aan het einde van de dag pas wordt gefiltreerd stijgt het fosfaatgehalte duidelijk wanneer wij naar de 2e serie kijken (B-14-2).

Dit water bevatte veel gronddeeltjes. Door het aanzuren aan het begin van de dag en het filtreren aan het eind van de dag heeft het fosfaat en ijzer in de gronddeeltjes de hele dag de tijd om op te lossen. Het is dus verstandig eerst te filtreren en dan pas aan te zuren indien blijkt dat het water veel gronddeeltjes bevat. Voor de 1e serie is het effect van het aan het einde van de dag filtreren net anders dan verwacht. Hier is geen verklaring voor gevonden.

Wanneer er tijdens het filtreren een ijzernerslag wordt gevormd, dit is te zien aan een geel-bruine kleur die zich aan het filter hecht, is het beter eerst aan te zuren. De fout die gemaakt wordt door het watermonster eerst aan te zuren en hiermee dus extra fosfaat op te lossen is namelijk kleiner dan de fout veroorzaakt door het neerslaan van ijzer en fosfaat.

4. TOTAAL-FOSFAAT

4.1. P - t o t a a l i n o p p e r v l a k t e w a t e r

In het water uit de jachthaven en de gracht in Wageningen is ook P-totaal bepaald. De resultaten staan weergegeven in tabel 7.

Tabel 7. Het totaal-fosfaatgehalte (mg/l) bij verschillende behandelingen. De monsters zijn bewaard bij 4°C

Jachthaven			Gracht		
dagen na monstername	on-behandeld	aan-gezuurd	dagen na monstername	on-behandeld	aan-gezuurd
0	1,62	1,65	0	5,95	5,96
1	1,55	1,57	1	7,04	8,59
3	1,53	1,44	2	7,98	9,64
7	1,67	1,59	7	10,09	10,86
10	1,64	2,08	10	10,79	13,15
17	2,01	2,24	17	6,88	7,07
gem.	1,43	1,68			

Uit tabel 7 blijkt dat het P-totaalgehalte erg varieert gedurende de verschillende dagen. Uit deze cijfers kan niets over de houdbaarheid worden geconcludeerd. De grote spreiding wordt vermoedelijk veroorzaakt door een weinig representatieve monstername. De zwevende delen kunnen zich bijvoorbeeld aan de wand van de fles hechten of gaan samenklonteren en daardoor de monstername beïnvloeden.

Dat de zwevende delen verantwoordelijk zijn voor de spreiding wordt aangetoond als het grachtwater over een membraanfilter wordt gefiltreerd en in het filtraat P-totaal wordt bepaald (tabel 8). De spreiding is nu veel kleiner.

Tabel 8. Het P-totaalgehalte (mg/l)
van grachtwater uit
Wageningen bij aanzuren en
filtreren over een membraan-
filter.

Dagen na monstername	P-totaal
1	2,46
2	2,31
6	2,84
8	2,45
13	2,45
gem.	2,50

Het monster is op een andere dag genomen dan het monster uit tabel 7.

Om wat meer te weten te komen over totaal-fosfaat is nader onderzoek gewenst.

4.2. T o t a a l - f o s f a a t i n g r o n d w a t e r

Dit laatste onderdeel van het fosfaatonderzoek is uitgevoerd met water uit Kampen, namelijk buis B-14-2 waarmee ook ortho-fosfaat in grondwater is gedaan. Het bemonsteringsschema is weergegeven in tabel 4. Voor dit deel zijn de monsters V en VI van het bemonsteringsschema genomen.

De resultaten zijn weergegeven in tabel 9.

Tabel 9. Het totaal-fosfaatgehalte (mg/l) van grondwater uit Kampen (buis B-14-2) bij verschillende behandelingen. De monsters zijn bewaard bij 4°C

Dagen na monstername	Onbehandeld V	Aangezuurd VI
1	3,26	3,36
3	2,68	2,65
7	2,73	4,51
10	2,53	3,27
17	0,93	2,95

Ook uit tabel 9 blijkt dat het P-totaalgehalte erg varieert gedurende de aangegeven dagen, evenals in tabel 7. Aangezuurde monsters geven een iets stabielere en dus meer betrouwbare cijfers.

Ook hierbij is nader onderzoek gewenst.

5. NATRIUM, KALIUM, CALCIUM EN MAGNESIUM

5.1. Natrium, kalium, calcium en magnesium in oppervlaktewater

Voor de bewaarproef van enkele metalen is water genomen uit de gracht van Wageningen, de jachthaven, de vijver van het Staringgebouw en de Grift. In deze monsters is zonder dat de monsters behandeld zijn K, Ca, Na en Mg gemeten gedurende twee maanden. De resultaten zijn weergegeven in tabel 10.

Tabel 10. De Na-, K-, Ca- en Mg-gehalten (mg/l) in de verschillende monsters na de aangegeven dagen. De monsters zijn bewaard bij 4°C

Soort monster	Analyse	Na 0 dagen	Na 17 dagen	Na 35 dagen	Na 64 dagen
Gracht	Na	40,0	37,0	38,0	42,0
Grift		34,0	31,0	30,0	35,0
Rijn		59,0	52,0	54,0	61,0
Vijver		7,3	7,5	5,0	7,5
Gracht	K	8,0	11,0	9,7	10,8
Grift		3,5	3,9	3,6	3,9
Rijn		5,9	6,3	6,4	6,3
Vijver		0,2	0,4	0,2	0,3
Gracht	Ca	68,5	72,0	68,0	72,0
Grift		102,5	103,0	99,5	87,5
Rijn		71,0	71,0	60,8	74,4
Vijver		26,3	25,8	24,0	27,8
Gracht	Mg	12,8	10,8	11,8	9,6
Grift		11,0	11,9	12,8	10,8
Rijn		11,6	11,3	12,2	10,2
Vijver		2,4	2,2	2,4	2,2

Het blijkt dat een oppervlakte watermonster twee maanden bewaard kan worden zonder dat er systematische veranderingen optreden in het K-, Ca-, Na- en Mg-gehalte.

De veranderingen die optreden kunnen worden geweten aan toevallige fouten in de monsternamen en analyse.

Deze fouten zijn soms groot. Hier is geen verklaring voor gevonden.

5.2. Kalium, natrium, calcium en magnesium in grondwater

Voor het grondwater is water gebruikt uit een natuurgebied en uit een aantal percelen met verschillend bemestingsniveau.

Het water uit het natuurgebied is op twee verschillende plaatsen genomen en op vier verschillende manieren behandeld. De resultaten zijn weergegeven in tabel 11.

Opgemerkt moet worden dat de monster II GZ en II G nog veel zwarte gronddeeltjes bevatte hoewel dit monster gefiltreerd is over een vouwfilter.

Als bij de bepaling deze gronddeeltjes meegenomen werden, werd vooral voor Kalium een veel hoger gehalte gevonden. Er is dus voor gezorgd dat voor de bepaling alle gronddeeltjes zo goed mogelijk bezonken waren.

Tabel 11. De natrium-, kalium-, calcium- en magnesiumgehalten (mg/l) van grondwater uit natuurgebieden bij verschillende bewaarmethoden. De monsters zijn bewaard bij 4°C

Monster- soort	Na 1 dag	Na 8 dagen	Na 15 dagen	Na 27 dagen	Na 40 dagen	Na 59 dagen	Na 75 dagen
NATRIUM							
I MZ	12,3	12,2	12,6	12,5	12,4	12,7	12,8
I M	12,4	12,1	12,7	12,5	12,1	12,5	12,9
I G	13,5	13,2	13,9	13,6	13,1	13,4	14,1
I GZ	13,2	13,0	13,4	13,5	13,2	13,3	13,7
II MZ	13,7	14,8	13,6	15,0	14,7	15,0	15,2
II M	14,9	14,8	13,6	14,9	14,7	15,0	15,5
II G	16,1	15,6	14,2	16,2	15,7	16,2	16,4
II GZ	19,1	17,7	16,2	16,8	17,0	18,5	18,1
KALIUM							
I MZ	2,0	2,6	2,2	2,1	2,4	2,3	2,1
I M	2,8	2,6	2,3	2,2	2,2	2,4	2,1
I G	2,8	4,3	2,9	2,9	2,0	2,2	2,2
I GZ	2,2	2,8	2,4	2,3	1,7	2,1	2,2
II MZ	3,0	3,2	3,3	3,2	3,0	3,4	3,3
II M	3,8	3,7	3,3	3,2	2,8	3,1	3,4
II G	5,4	4,3	3,2	3,3	3,4	3,2	3,2
II GZ	4,8	4,5	3,5	3,4	3,5	3,9	3,6

Tabel 11 vervolg

Monster-	Na 1	Na 8	Na 15	Na 27	Na 40	Na 59	Na 75
dag	dagen	dagen	dagen	dagen	dagen	dagen	dagen
CALCIUM							
I MZ	59,5	64,0	58,0	58,5	60,0	59,5	76,5
I M	60,0	64,5	58,0	59,0	60,5	59,5	59,0
I G	58,5	65,0	59,0	59,0	59,5	59,5	59,0
I GZ	60,5	65,0	59,5	60,0	60,5	59,5	61,0
II MZ	13,3	17,5	13,5	13,5	13,8	13,3	14,3
II M	14,3	19,0	15,5	15,5	15,8	15,0	14,0
II G	15,5	19,5	15,0	16,0	16,3	15,5	17,0
II GZ	16,5	21,0	17,0	17,5	17,5	17,0	18,5
MAGNESIUM							
I MZ	6,5	6,1	6,4	6,3	6,4	6,4	6,2
I M	6,5	6,1	6,4	6,4	6,2	6,3	6,0
I G	7,0	6,2	8,4	6,6	6,4	6,6	6,2
I GZ	7,0	6,0	6,6	6,7	6,8	7,0	6,7
II MZ	10,7	10,3	12,2	10,4	10,7	10,5	10,0
II M	10,7	10,4	12,0	10,3	10,4	10,5	10,1
II G	11,3	11,2	11,0	11,1	11,1	11,0	10,8
II GZ	12,0	12,2	11,8	12,1	13,0	13,2	12,7

I MZ: plek I met membraanfilter gefiltreerd, aangezuurd
 I M : plek I met membraanfilter gefiltreerd
 I G : plek I met vouwfilter gefiltreerd
 I GZ: plek I met vouwfilter gefiltreerd, aangezuurd
 II MZ: plek II met membraanfilter gefiltreerd, aangezuurd
 II M : plek II met membraanfilter gefiltreerd
 II G : plek II met vouwfilter gefiltreerd
 II GZ: plek II met vouwfilter gefiltreerd, aangezuurd

Uit tabel 11 blijkt dat het grondwater ongeacht de behandeling goed houdbaar is voor Na, K, Ca en Mg.

Filtreren met een vouwfilter geeft een iets hoger gehalte. Dit kan worden geweten aan de zwevende deeltjes die toch nog in de monsters aanwezig waren. Vooral bij monster II komt dit goed naar voren. Zoals al is vermeld bevatte dit monster veel zwevende deeltjes.

Het is dus noodzakelijk het monster zodanig te filtreren dat alle vaste deeltjes verdwenen zijn. In de meeste gevallen is een vouwfilter voldoende. Zo niet dan moet er worden gefiltreerd over een membraanfilter.

Omdat er bij Ca en Mg wat meer uitschieters te signaleren zijn, zijn er nog monsters genomen waarin uitsluitend Ca en Mg bepaald is.

De monsters genomen op een aantal percelen met verschillend bemestingsniveau zijn ter plaatse behandeld en wel op de volgende manier:

- a. gefiltreerd over een vouwfilter en aangezuurd
- b. gefiltreerd over een vouwfilter
- c. aangezuurd
- d. onbehandeld

In de monsters zijn op de aangegeven dagen Calcium en magnesium bepaald. De resultaten staan weergegeven in tabel 12.

Tabel 12. De calcium- en magnesiumgehalten (mg/l) van grondwater met verschillende behandelingen uit percelen met verschillend bemestingsniveau. De monsters zijn bewaard bij 4°C

Calcium				Magnesium			
monster- soort	na 1 dag	na 7 dagen	na 24 dagen	monster- soort	na 1 dag	na 7 dagen	na 24 dagen
I a	74,8	73,5	74,0	I a	10,9	10,8	10,4
I b	74,4	73,2	73,0	I b	11,0	10,9	10,5
I c	72,9	70,4	74,5	I c	10,6	10,2	10,4
I d	74,8	73,1	73,0	I d	11,2	10,7	10,3
II a	44,4	43,8	44,0	II a	10,6	9,9	10,0
II b	43,7	43,7	43,5	II b	10,6	10,0	10,0
II c	44,6	44,1	44,5	II c	10,6	10,4	10,1
II d	43,8	43,5	43,5	II d	10,6	10,0	10,3
III a	145,1	143,8	141,3	III a	25,3	23,6	23,7
III b	147,1	146,9	140,0	III b	24,5	23,4	23,3
III c	144,3	141,1	140,0	III c	24,2	22,6	23,3
III d	147,1	141,1	137,5	III d	24,5	21,7	23,0
IV a	153,0	150,0	147,5	IV a	30,0	28,2	30,0
IV b	160,2	154,0	138,8	IV b	30,4	28,6	30,0
IV c	159,2	157,6	152,5	IV c	30,2	29,8	30,0
IV d	155,7	163,4	148,8	IV d	30,9	30,6	30,3
V a	142,3	150,4	142,5	V a	33,4	33,7	33,3
V b	147,5	150,6	140,0	V b	34,3	33,3	33,8
V c	145,1	151,7	142,5	V c	33,7	32,0	33,0
V d	146,7	149,3	138,8	V d	34,2	33,1	33,0

Tabel 12 laat zien dat er na ruim drie weken nog geen systematische veranderingen zijn opgetreden in de Ca- en Mg-gehalten ongeacht de behandeling van het monster.

Wel moet hierbij worden vermeld dat er geen zwevende delen konden worden gesignaleerd.

6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

$O-PO_4^{3-}$ in oppervlaktewater

Het is in de praktijk mogelijk oppervlaktewatermonsters gedurende 14 dagen te bewaren bij $4^{\circ}C$ indien hierin $O-PO_4^{3-}$ moet worden bepaald. Wel moet het monster dan meteen worden gefiltreerd, bij voorkeur met een membraanfilter. Indien dit praktische bezwaren geeft is een vouwfilter ook toegestaan. Aanzuren is aan te bevelen.

$O-PO_4^{3-}$ in grondwater

Ortho-fosfaat in grondwater lijkt samen met ijzer neer te kunnen slaan als het monster met lucht in aanraking komt. Hierdoor is het noodzakelijk dat absoluut meteen wordt gefiltreerd over een vouwfilter en aangezuurd. Van een vol vouwfilter moet dan de middelste fractie worden opgevangen. Op deze manier is het monster gedurende 14 dagen houdbaar bij $4^{\circ}C$.

Fe in grondwater

Ook het ijzergehalte in het grondwater blijft vrij stabiel gedurende 14 dagen indien het monster meteen gefiltreerd en aangezuurd wordt en wordt bewaard bij $4^{\circ}C$.

PO_4^{3-} -totaal in oppervlakte- en grondwater

Het totaal-fosfaat in oppervlakte- en grondwater geeft gedurende 14 dagen een zeer instabiel geheel met grote uitschieters. Dit wordt vermoedelijk veroorzaakt door de zwevende deeltjes waardoor de monstername weinig representatief is. Voor totaal-fosfaat is dus nog nader onderzoek gewenst.

Na, K, Ca en Mg in oppervlaktewater

Wanneer deze metalen in een oppervlaktewatermonster moeten worden bepaald kunnen de monsters ongefiltreerd en niet aangezuurd gedurende twee maanden bij $4^{\circ}C$ worden bewaard.

Na, K, Ca en Mg in grondwater

Ook grondwater kan zeker twee maanden bij 4°C bewaard worden zonder dat er systematische veranderingen ontstaan.

Het water hoeft niet te worden aangezuurd maar dient wel te worden gefiltreerd indien er zwevende deeltjes aanwezig zijn. In de meeste gevallen is een vouwfilter voldoende. Zo niet dan moet een membraanfilter worden gebruikt.

7. LITERATUUR

- CHAKRABARTI, C.L. e.a., 1978. Preservation of some anionic in natural waters. AWWA/Oct. 1978, 560-565.
- DRUMPT, H. VAN, 1979. Onderzoek naar de invloed van conserveringsmethoden op enkele parameters in grond- en oppervlaktewater. Nota ICW 1121.
- HARMSSEN, J., 1979. De analyse van fosfaat in troebele monsters met behulp van afgeleide spectrofotometrie. Nota ICW 1151.
- HOLLAND, A.M.B., 1977. Ontwikkeling van Geochemische bemonsteringen en analysetechnieken. Rijkswaterstaat nota DOMI 77.38.
- LIJKLEMA, L., 1979. Binding van O-fosfaat door ijzer (III) en aluminium-hydroxyden; theorie en praktische betekenis H_2O 12 nr 23, 511-513.
- NEN 3235, 8.2., 1978. Fotometrische bepaling van het gehalte aan fosfaat. Nederlands Normalisatie-Instituut.