

Ureum meten in het zwembad met de chloorschijf of de digitale fotometer

1. Inleiding

Sedert vele jaren is het gebruikelijk dat zwembadbeheerders het vrij- en gebonden beschikbaar chloor meten in het aan hen toevertrouwde zwembadwater. Vaak worden deze metingen uitgevoerd via de DPD-methode; een reagens dat hetzij in de vorm van druppels, hetzij in tabletvorm wordt toegevoegd, waarbij het aanwezige chloor, afhankelijk van de concentratie een meer of minder intens rode kleur produceert.



M. D. A. KEIZER
Chef Chemisch Laboratorium
Provinciaal Waterleidingbedrijf
van Noord-Holland

Veelal wordt deze roodkleuring met behulp van een eenvoudige comparator vergeleken met de kleurintensiteit van een schijf die een gradatie van 0 tot 1,0 mg/l chloor aangeeft, opklimmend met stappen van 0,1 of 0,2 mg/l (bijvoorbeeld Hellige 23007301 of Lovibond 3/40A).

Een nauwkeuriger bepaling is mogelijk door het toepassen van een digitale fotometer zoals bijvoorbeeld de Lovibond PC100, de Merck Spectroquant SQ 115 of de Chematest-4. Met deze meters is het zelfs mogelijk de chloormeting tot op 0,01 mg/l nauwkeurig af te lezen.

Met het van kracht worden van de Wet Hygiëne en Veiligheid Zweminrichtingen groeide ook de behoefte het ureumgehalte zelfstandig te kunnen meten. Tot nu toe was deze meting wegens de gecompliceerdheid slechts mogelijk in het laboratorium. Vaak stonden de zwembaden dan voor een onaangename verrassing als bleek dat bij de eerste de beste controle de ureum-norm in meer of minder erge mate was overschreden. De geadviseerde verversing kon daarbij zulke vormen aannemen, dat een inhaalmanoeuvre om het ureumgehalte weer omlaag te krijgen praktisch onhaalbaar bleek. Een zelfstandige, te allen tijde uitvoerbare ureummeting met de middelen die in elk zwembad voorhanden zijn, wordt dan ook van harte door alle zwembadbeheerders toegejuicht.

2. Meten van ureum

Reeds is gezegd dat met de digitale fotometer bij het meten van kleurintensiteit een behoorlijke meetnauwkeurigheid viel te bereiken.

Deze nauwkeurigheid is ook bij de ureumbepaling heel plezierig. Het toeval wil namelijk dat de reactie van ureum met diacetylmonoxim in aanwezigheid van semicarbazide en een ijzerzout bij verhoogde

temperatuur eveneens een rode kleur vertoont welke bij 525 nm een maximale absorptie heeft. Op dit principe is de ureumbepaling door middel van de Technicon auto-analyser gebaseerd.

De vraag is slechts of de ontwikkelde kleur voldoende intensiteit heeft om geschikt te zijn voor een visuele of fotometrische bepaling. Verder is het van belang te weten of de geproduceerde kleur voldoende stabiel is om binnen een gegeven tijdsbestek voldoende betrouwbaar te kunnen meten. De auto-analyser-methode brengt reagens en monster in ca. 4 minuten op een temperatuur van 90 °C. De kleur is dan dermate goed ontwikkeld dat voldoende gevoeligheid voor de bepaling van het ureum is verkregen.

Wil men echter de continuous-flow-methode omzetten in een statische colorimeter-methode dan zal een indruk van de optimale kleurontwikkeling moeten worden verkregen.

3. Proeven

Nadat aan een reeks standaard-ureumoplossingen van 5 mg/l reagentia waren toegevoegd, werden de buizen geplaatst in een zacht kokend waterbad. Vervolgens werd iedere 5 minuten de kleur gemeten en werd de ontwikkelde kleur (in absorptie-eenheden) uitgezet tegen de tijd. Het maximum voor de kleurontwikkeling bleek te liggen tussen de 15 en 20 minuten (zie afb. 1).

De dosering van de reagentia van het zout-analyser-systeem waren daarbij enigszins aangepast aan de omstandigheden zoals die zich in de praktijk op een zwembad kunnen voordoen.

Uit de vergelijking van 'hand'-metingen met auto-analyser-metingen van praktijkmonsters bleek dat het mogelijk was zelfs zeer goede meetresultaten te verkrijgen wanneer voor de handmeting gebruik gemaakt werd van een digitale fotometer. Maar ook met de 'grove' methode met behulp van de chloor-DPD-schijf bleek het mogelijk een redelijk betrouwbare schatting van het gehalte aan ureum in het zwembadwater te maken.

Bovengenoemde resultaten leidden ertoe dat een voorschrift voor een locale, handmatige meting kon worden opgesteld.

4. De bepalingsmethode

1. Breng in een bekersglas van 500 ml ca. 300 ml leidingwater met behulp van een elektrisch kookplaatje zachtjes aan de kook. Ook kan gebruik worden gemaakt van de Merck thermoreactor TR205 met bijpassende reageerbuisen.

2. Merk drie reageerbuisen met de cijfers 1, 2 en 3.

Breng in *elk* van deze reageerbuisen achtereenvolgens 5 ml reagens A (zuurreagens) en 5 ml reagens B (kleurreagens). Gebruik voor elk reagens een aparte pipet en spoel de pipet na gebruik onmiddellijk schoon met leidingwater en/of demi-water om verontreiniging van de reagentia te voorkomen.

3. Voeg vervolgens toe aan:

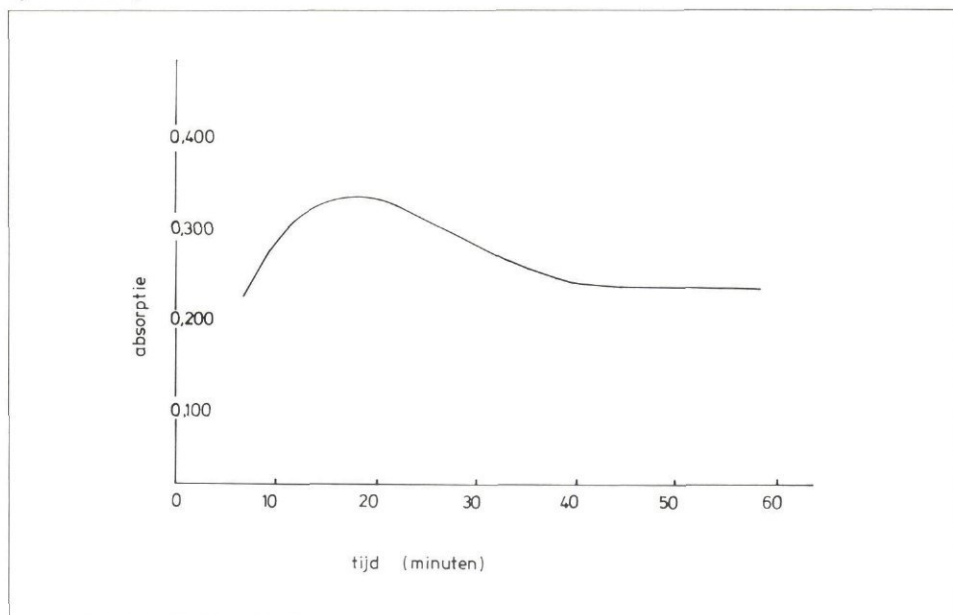
buis 1 5 ml demi-water

buis 2 5 ml standaard ureumoplossing 2 mg/l

buis 3 5 ml te onderzoeken zwembadwater.

4. Meng de inhoud van elk van de drie buizen voorzichtig goed dooreen en zet ze allemaal tegelijk in het zacht komende water. Zet een eierwekker op 15 minuten en koel de buizen daarna direct af in een tweede bekersglas met koud water gedurende 1 minuut.

Afb. 1 - Verloop van de kleurintensiteit (in kokend water).



5.1. *Methode 1* (meting met digitale fotometer)

- Breng de inhoud van buis 1 (dit is de blanco) in de meetcuvet van de Lovibond PC 100 en stel de meter op 0,00.
- Stel de fotometer in op het bereik van 0-1,5 mg/l vrij chloor.
- Breng de inhoud van buis 2 in de meetcuvet en lees de gevonden waarde af. Dit getal is de standaardwaarde (St.-waarde).
- Breng de inhoud van buis 3 in de meetcuvet en lees eveneens hiervan de waarde af. Deze uitslag is de monster-waarde (M-waarde).

Is de kleur van buis 3 roder dan van buis 2, dan is de ureumnorm van 2 mg/l overschreden. Dit uit zich ook in een groter getal op de Lovibondmeter.

Het ureumgehalte van het zwemwater is $\frac{\text{M-waarde}}{\text{St-waarde}} \times 2 \text{ mg/l} = \dots \text{ mg/l ureum}$

5.2. *Methode 2* (meting met chloor-DPD-schijf)

- Breng de inhoud van buis 1 in een 10 ml meetcuvet en plaats deze in de linker cuvetruimte (blanco).
- Breng de inhoud van buis 2 in de rechter cuvetruimte. Bij draaien aan de chloorschijf blijkt de kleur op ca. 0,3 mg/l chloor te liggen.
- Breng de inhoud van buis 3 vervolgens in de rechter cuvetruimte.
- Alle waarden uit buis 3 die lager zijn dan 0,3 mg/l chloor liggen dus automatisch beneden de norm van 2 mg/l ureum. Ligt de waarde boven 0,3 mg chloor, bijvoorbeeld op 0,5, dan is het ureumgehalte $\frac{0,5}{0,3} \times 2 = 3,3 \text{ mg/l ureum}$.

Het is duidelijk dat bepalingmethode 1 slechts een ruw hulpmiddel is om het ureumgehalte te bepalen. Niettemin geeft het de zwembadbeheerder met eenvoudige middelen een duidelijk signaal dat de ureumnorm is overschreden of dreigt te worden overschreden.

De bezitters van een digitale fotometer zijn in staat, bij goede uitvoering van de bepaling, te wedijveren met de nauwkeurigheid van het laboratorium. Zij vinden in de methode een uiterst betrouwbaar hulpmiddel voor een

goed beheer van het zwemwater, waarhet de ureumproblematiek betreft.

5. **Vergelijking meetmethoden**

De diverse meetmethodieken zijn vergeleken. Onderstaande tabel geeft daarvan de resultaten.

De nauwkeurigheid van de chloorschijfmethode kan nog iets worden opgevoerd door in plaats van cuvetten met 13 mm weglengte cuvetten met 39 mm weglengte te gebruiken. Deze cuvetten hebben een inhoud van ca. 30 ml. Voor een betrouwbare meting dienen ze echter met minimaal 15 ml vloeistof te worden gevuld. Dit is gemakkelijk te bereiken door voor de reagentia A en B en voor het in behandeling te nemen zwemwater en blanco 5 ml in bewerking te nemen. Vanwege de langere doorzichtweg wordt de kleurintensiteit 3x hoger. De standaardoplossing van 2 mg/l ureum zal dan ca. 1,0 aanwijzen. De lagere ureumconcentraties zijn in dit geval beter te onderscheiden met schijf Hellige 23007201 of Lovibond 3/4A. Hogere concentraties kunnen beter met bijvoorbeeld Lovibondschijf 3/4B of Hellige 230073 worden gemeten.

6. **Reagentia**

Ofschoon het via onderstaande bereidingsmethode in principe mogelijk is de benodigde reagentia zelf aan te maken wordt dit voor niet-geschoolden ten stelligste afgeraden. Een chemicaliënhandel is bereid gevonden de benodigde reagentia A en B kant en klaar in voorraad te houden benevens de ureumstandaardoplossing van 2 mg/l. Voor inlichtingen kunt u terecht bij de auteur van dit artikel.

Oplossing 1

Ureumstandaardoplossing (100 mg/l) en ijkoplossing (2 mg/l).

Los 100,0 mg ureum (NH₂CONH₂) op in 1000 ml gedestilleerd water. Deze oplossing is minstens 12 maanden houdbaar indien bewaard bij 4 °C.

Pipetteer 2 ml van deze oplossing in een maatkolfje van 100 ml en homogeniseer. Gebruik deze oplossing als ijkoplossing. In de koelkast bewaard is deze oplossing

minstens 1 maand houdbaar. Het gehalte van deze ijkoplossing is 2 milligram ureum per liter.

Oplossing 2

Diacetylmonoxim oplossing 25 g/l.

Los 5 gram diacetylmonoxim CH₃C(NO₂)COCH₃ op in ca. 150 ml. gedestilleerd water, breng daarna op volume tot 200 ml.

Bewaar de oplossing in een bruine fles bij 4 °C.

Oplossing 3

Thiosemicarbazide oplossing 5 g/l.

Los met behulp van een magneetroerder 1 gram thiosemicarbazide (NH₂CSNHNH₂) op in 150 ml gedestilleerd water, breng daarna op volume tot 200 ml.

Bewaar eveneens bij 4 °C.

Oplossing 4

Zwavelzuur 3,6 M.

Giet voorzichtig 200 ml zwavelzuur 18 M bij 600 ml water, meng en laat afkoelen.

Vul daarna aan tot 1 liter.

Oplossing 5

Ijzerchloride oplossing.

Los 3,33 gram ijzerchloride (FeCl₃·6H₂O) op in 10 ml water. Voeg langzaam 66 ml fosforzuur 85% (H₃PO₄) al roerend toe.

Breng met water op 100 ml.

Bewaar dit reagens in de koelkast.

Zuur reagens (Reagens A):

Pipetteer 1 ml ijzerchloride oplossing (opl. 5) in 1000 ml zwavelzuur 3,6 M (opl. 4).

Homogeniseer en bewaar deze oplossing op kamertemperatuur.

Kleurreagens (Reagens B):

Voeg aan 50 ml water toe 16,75 ml diacetylmonoxim oplossing (opl. 2) en 16,75 ml thiosemicarbazide oplossing (opl. 3).

Roer goed en breng vervolgens met water op een volume van 250 ml. Voeg 5 druppels Bry-35 toe en meng.

Bewaar deze oplossing bij kamertemperatuur. De houdbaarheid is minstens 6 maanden tot een jaar.

7. **Tot slot**

Met de beschreven methodiek is het mogelijk op eenvoudige wijze door middel van metingen de stijging van het ureumgehalte in het zwemwater te volgen en zo nodig adequate maatregelen te treffen om de ureumnorm van de WHVZ niet te overschrijden.

Literatuur

Warzec, P. *Méthodes d'Analyse Automatique des Eaux, Notes de Recherche 5*. Foundation Universitaire Luxembourgeoise.

● ● ●

TABEL

Monster	Auto-analyser	Digitale fotometer	Chloorschijf berekend	Chloorschijf aflezing
Zwemwater A	6,49 mg/l	6,28 mg/l	6-7 mg/l	1,0
Zwemwater B	10,0	10,24	10	1,4
Zwemwater C	2,46	2,75	2	0,3
Zwemwater D	5,13	4,90	4	0,6
Zwemwater E	2,80	2,88	2	0,3
Zwemwater F	7,5	7,53	8	1,2
Interne Analyse				
Controle-monster	3,87	3,59	4	0,5
Standaard Ureum 2 mg/l				0,3
Standaard Ureum 5 mg/l				0,7

Vuilstort bedreigt grondwaterwinning in Nieuw-Lekkerland

De grondwaterwinning in Nieuw-Lekkerland wordt in de toekomst bedreigd door het besluit van Gedeputeerde Staten van Zuid-Holland om de sterk vervuilde grond van lokaties Bailey en Van Ommen te storten op de lokatie Van Ommen.

De lokatie Van Ommen ligt aan de grens van het intrekgebied van het produktie-pompstation 'De Put' te Nieuw-Lekkerland van de NV Drinkwaterleiding de Alblasserwaard en de Vijfheerenlanden (NV A & V). Gedeputeerde Staten hebben recent vergunning verleend om de produktie-capaciteit van grondwater daar uit te breiden van 3.000.000 naar 4.500.000 m³ per jaar. De vervuilde grond van Bailey en Van Ommen, in totaal 32.000 m³, zou eerst volledig worden afgegraven en naar het buitenland worden afgevoerd. Met het gewijzigde besluit van Gedeputeerde Staten wordt de grond nu in kunststof folie verpakt en op de lokatie Van Ommen gestort.

In een vergadering van de Provinciale Commissie voor Waterhuishouding en Waterschappen, op 10 september jl. in het provinciehuis te 's-Gravenhage, heeft de heer ir. A. B. I. M. Vos de Wael, directeur van de NV A & V, gewaarschuwd voor de grote gevaren voor de toekomstige drinkwatervoorziening. Hij verbaasde zich over de strijdigheid in het provinciale beleid. Aan de ene kant besluiten Gedeputeerde Staten tot vuilstort in de directe nabijheid van de drinkwaterwinplaats. Aan de andere kant verlenen Gedeputeerde Staten vergunning voor grondwaterwinning in Nieuw-Lekkerland en laten zij een provinciaal grondwaterplan vaststellen, waarin de duinwaterwinning wordt teruggedrongen ten gunste van grondwaterwinning in met name de Vijfheerenlanden en aan de Lekoevers. De heer Vos de Wael memoreerde dat nog onlangs de MER-procedure voor deze laatste grondwaterwinning is gestart. (Persbericht A & V)

Minister Smit-Kroes sprak met de Duitse Bondsminister Töpfer over Rijn en Noordzee

Nederland en de Bondsrepubliek Duitsland zullen zich op de ministersconferentie van de Rijnsoeverstaten in Straatsburg op 1 oktober inzetten voor een onmiddellijke inwerkingtreding van het Rijnactieplan. Dit als vervolg op de besprekingen over de Rijn vorig jaar in Rotterdam. Dit zijn minister Smit-Kroes en de Duitse Bondsminister voor milieu- en natuurbescherming, prof. dr. K. Töpfer, zaterdag 5 september 1987 in Bad Segeberg in Duitsland overeengekomen. De bespreking

tussen beide ministers diende ter voorbereiding van de ministersconferentie over de Rijn in Straatsburg en die in Londen, eind november, over de Noordzee. Nederland en de Bondsrepubliek willen hun standpunten zoveel mogelijk met elkaar in overeenstemming brengen. Beide partijen werden het er over eens, dat de vervuiling van het water van de Rijn en de Noordzee door industriële activiteiten langs de oevers in tien jaar met minstens de helft moet zijn afgenomen. Om dit uitgangspunt te bereiken zullen de betrokken landen vergaande maatregelen moeten nemen. Nederland en de Bondsrepubliek besloten tot een overeenkomst om de controle vanuit de lucht boven het Waddengebied te verbeteren en te intensiveren.

De beide ministers zien de eerste Noordzeeconferentie in Bremen in 1984 als de

noodzakelijke basis voor het aanstaande overleg in Londen en vinden, dat de lijn die is uitgezet voor het beschermen van de Noordzee op een derde conferentie in het voorjaar van 1990 in Nederland moet worden doorgetrokken. Beide landen huldigen ten aanzien van de Noordzee het principe van preventie. Dat geldt in het bijzonder ten aanzien van kwetsbare gebieden zoals de Waddenzee. Voor dit gebied hebben de ministers afgesproken dat er een effectieve samenwerking tot stand moet komen om vanuit de lucht controle te kunnen uitoefenen op overtredingen die het milieu in gevaar brengen. Bij de samenwerking zal wat Nederland betreft de kustwacht worden ingeschakeld.

Beide ministers benadrukten dat de kwaliteit van de Rijn medebepalend is voor die van de Noordzee. (Persbericht V & W)

Onderscheiding voor Frau Schütz

Op 4 september 1987 ontving mevrouw Maria Elisabeth Schütz uit Filsen bij Koblenz (BRD), de Nederlandse koninklijke onderscheiding van ridder in de Orde van Oranje-Nassau. Zij kreeg de onderscheiding in Bonn uit handen van de Nederlandse ambassadeur mr. J. G. van der Tas voor haar verdienstelijke werkzaamheden als eerste medewerkster van het secretariaat van de Internationale Rijncommissie (IRC) in Koblenz. In deze functie had zij vanaf 1966 een Nederlandse chef en werkte laatstelijk ook onder een Nederlandse President van de Rijncommissie, de heer Baron van Lynden. 'Frau Schütz' is een

begrip bij de vele ambtenaren die in de loop van de jaren in de diverse werkgroepen met de IRC te maken hebben gehad en allen weten dat zij deze onderscheiding meer dan verdiend heeft. Frau Schütz is op 1 juli van dit jaar in de 'Vorruehstand' getreden en wijdt zich nu geheel aan haar moeder en haar grote tuin. Bij de uitreiking waren ook al haar vroegere Nederlandse chefs, hoofden van het secretariaat in Koblenz (van links naar rechts op de foto) de irs. Huisman, Zijlman, Goppel, Huizenga en Bos met hun familie aanwezig, die de gelegenheid benutten voor een reünie.

