

NN31545.1763

BIBLIOTHEEK
STARRINGGEBOUW

ICW nota 1763

februari 1987



nota

— instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen —

EEN JUISTE BEMONSTERINGSMETHODE VOOR DE BEPALING
VAN BICARBONAAT EN pH IN GRONDWATER

E. Westerveld



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

29 APR. 1987

11311 2571 87 *

I N H O U D

	blz.
1. INLEIDING	1
2. UITVOERING VAN HET ONDERZOEK	6
2.1. Bemonsteringsmethoden	6
2.2. Het monsternameapparaat	7
2.3. Plaats van bemonstering en meetopstelling	9
2.4. Werkwijze bij bemonstering	10
2.5. Uitgevoerde analyses	11
3. RESULTATEN	18
4. EEN VARIATIE OP DE BUISJESMETHODE	22
4.1. Principe	22
4.2. Uitvoering	22
5. STATISTISCHE VERWERKING VAN DE RESULTATEN	24
6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	29
LITERATUUR	31
BIJLAGEN	

1. INLEIDING

Het doel van het onderzoek was het vinden van een juiste bemonsteringsmethode voor de bepaling van bicarbonaat (HCO_3) en pH in grondwater.

De bicarbonaatbepaling is van belang bij het onderzoek naar het effect van zure regen en bemesting op het grondwater.

Het bicarbonaation speelt een rol in verschillende evenwichten die zich in het grondwater en de bodem afspelen (zie fig.1).

EVENWICHTEN IN GRONDWATER EN BODEM

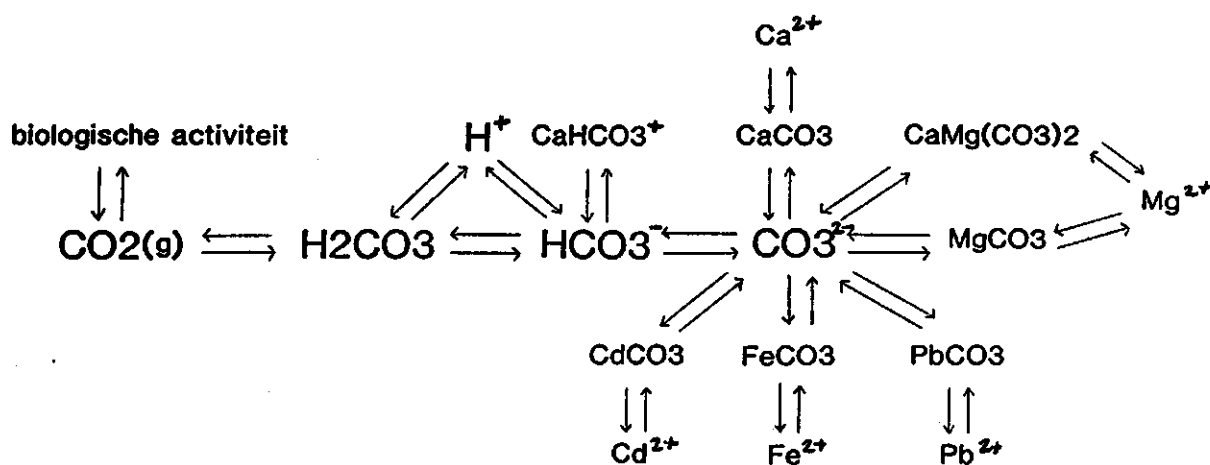
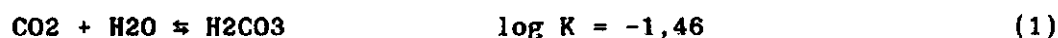


Fig. 1.

De maximaal mogelijke concentraties van veel kationen in het grondwater wordt begrensd door de aanwezigheid van kooldioxyde.

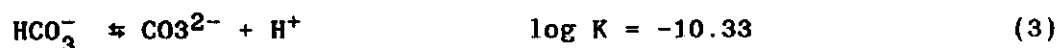
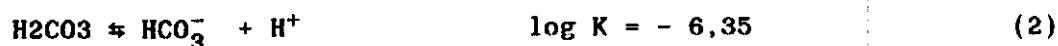
Als kooldioxyde oplost in water wordt het gedeeltelijk gehydrateerd.



De K-waarde is gebaseerd op een pCO_2 uitgedrukt in atm.

Met HCO_3 wordt het totale opgeloste CO_2 bedoeld.

H_2CO_3 kan twee protonen afstaan:



Combinatie van de vergelijkingen (1), (2) en (3) levert:

$$- \log[\text{HCO}_3^-] = 7,81 - \log p\text{CO}_2 - \text{pH}$$

$$- \log[\text{CO}_3^{2-}] = 18,4 - \log p\text{CO}_2 - 2\text{pH}$$

Het carbonaat- en bicarbonaatgehalte wordt dus bepaald door de kooldioxidespanning en de pH.

Verscheidene kationen vormen complexen met carbonaat- of bicarbonaationen. In tabel 1 zijn enkele complexen gegeven met hun evenwichtsconstanten.

Het calciumion vormt twee kristallijne carbonaten te weten calciet en aragoniet (CaCO_3). Aragoniet is de stabielste van deze twee (zie evenwichtsconstanten).

Bovendien kunnen andere carbonaten gevormd worden zoals dolomiet ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) of magnesiet (MgCO_3).

In bepaalde anaerobe systemen komt ook sideriet (FeCO_3) voor. De concentraties van de diverse kationen worden enerzijds bepaald door de carbonaatconcentratie, dus door de CO_2 -spanning en de pH. Anderzijds zal de aanwezigheid van vaste carbonaatcomplexen de kationenconcentratie stabiliseren.

Nemen we als voorbeeld het CaCO_3 -evenwicht.



tabel 1. Evenwichtsconstanten voor carbonaatcomplexen.

De K-waarden gelden voor 298 K en 1 atm.

complex	reactie		log K
aragoniet	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	- 8.22
calciet	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	- 8.35
dolomiet	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	-16.90
cadmiumcarbonaat	$\text{CdCO}_3(\text{s})$	$\rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-12.00
magnesiet	$\text{MgCO}_3(\text{s})$	$\rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	- 7.80
sideriet	$\text{FeCO}_3(\text{s})$	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10.68
zinkcarbonaat	$\text{ZnCO}_3(\text{s})$	$\rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10.78

De carbonaatconcentratie is afhankelijk van de CO₂-spanning en de pH. Als de CO₂-spanning en de pH hoog zijn is de CO₃²⁻-concentratie ook hoog. De hoeveelheid Ca²⁺ die in oplossing is, is afhankelijk van de hoeveelheid aanwezig carbonaat. Is er veel carbonaat dan zal er weinig Ca²⁺ in oplossing zijn, maar is het Ca²⁺ grotendeels neergeslagen als CaCO₃.

De aanwezigheid van CaCO₃ stabiliseert de Ca²⁺-concentratie. Er zal altijd wat Ca²⁺ in oplossing zijn,

Wordt er op een of andere manier Ca aan de oplossing onttrokken dan zal er calciumcarbonaat in oplossing gaan.

Het CaCO₃- evenwicht vormt samen met het bicarbonaat-/carbonaat-evenwicht een buffersysteem.

In water dat veel kalk bevat zal bij verzuring door bijvoorbeeld zure regen calciumcarbonaat in oplossing gaan waardoor het bicarbonaat-gehalte en de pH geen grote veranderingen zullen ondergaan. Hierbij verschuiven de bicarbonaat-/carbonaatevenwichten waarbij er CO₂ ontwijkt. Dit kan door gaan totdat er geen CaCO₃ (of andere carbonaten b.v. MgCO₃) meer is. Vanaf dat moment neemt het bicarbonaatgehalte sterk af en tevens de pH. De kooldioxideconcentratie neemt weer sterk af.

Het bicarbonaatgehalte is dus een graadmeter voor de mate waarin de verzuring gevorderd is.

De concentraties van de verschillende ionsoorten in een systeem kunnen ook berekend worden. Hiervoor is een computermodel ontwikkeld, COMPLEX genaamd (ABDEL KHALIK, BLÖMER, 1984). Dit model rekent met activiteitscoëfficiënten.

Activiteitscoëfficiënten worden gebruikt voor de correctie van niet-ideaal gedrag van ionen in een elektrolietoplossing. Bij COMPLEX gaat het hierbij om de volgende ionen: H⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ en SO₄²⁻. Ingevoerd worden de totaalconcentraties van deze ionen.

Voor de berekening van de activiteiten wordt gebruik gemaakt van de massabalansen, de elektroneutraliteitsvergelijkingen en de evenwichtsvergelijkingen voor de verschillende ionen.

Met deze relaties tussen de verschillende ionen kan een zogenaamd ionsoortentabel opgesteld worden. In fig. 2 is een ionsoortentabel gegeven die gebruikt wordt bij het COMPLEX-programma.

Het zou te ver voeren om de werking van het programma geheel uit te leggen.

Door substitutie en combinatie van de verschillende kolommen van de tabel kunnen de evenwichtsvergelijkingen gereduceerd worden tot een niet-lineaire oplosbare vergelijking. Deze vergelijking wordt opgelost met behulp van de Newton-Raphsonmethode. Hierbij kan gebruik van de computer veel tijd en werk besparen.

Behalve de ionactiviteiten worden met model COMPLEX ook andere berekeningen uitgevoerd, zoals het voorkomen van complexen, de electro-neutraliteit en de partiele CO₂-spanning in het water.

In bijlage I is een uitdraai te zien van het programma COMPLEX. Er zijn vier versies van het model. Voor mijn onderzoek heb ik gebruik gemaakt van versie 3 en 4.

COMPLEX-versie 3 rekent uit hoe de samenstelling van het watermonster wordt als er evenwicht is met de atmosfeer ($p\text{CO}_2 = 10\text{E}-3,5$ mol/l). Met deze versie kan dus berekend worden wat bijvoorbeeld de pH en het totaal anorganisch koolstofgehalte zou worden als het monster een aantal dagen aan de lucht zou worden blootgesteld (zie resultaten blz.19). COMPLEX-versie 4 berekent de CO₂-spanning van het watermonster als er geen evenwicht is met de atmosfeer.

Species	Components								
	Na	Ca	Mg	HCO ₃	Cl	H	SO ₄	OH	log K
Na ⁺	1	0	0	0	0	0	0	0	0
NaCO ⁻	1	0	0	1	0	-1	0	0	- 9.06 K1
NaHC ₃ ⁰	1	0	0	1	0	0	0	0	- 0.25 K2
NaSO ₄ ⁻	1	0	0	0	0	0	1	0	0.72 K3
Ca ²⁺	0	1	0	0	0	0	0	0	0
CaCO ₃ ⁰	0	1	0	1	0	-1	0	0	- 7.13 K4
CaHCO ₃ ⁺	0	1	0	1	0	0	0	0	1.26 K5
CaSO ₄ ⁰	0	1	0	0	0	0	1	0	2.31 K6
Mg ²⁺	0	0	1	0	0	0	0	0	0
MgCO ₃ ⁰	0	0	1	1	0	-1	0	0	- 6.93 K7
MgHCO ₃ ⁺	0	0	1	1	0	0	0	0	1.16 K8
MgSO ₄ ⁰	0	0	1	0	0	0	1	0	2.36 K9
HCO ₃ ⁻	0	0	0	1	0	0	0	0	0
CO ₃ ²⁻	0	0	0	1	0	-1	0	0	-10.33 K10
H ₂ CO ₃ [*]	0	0	0	1	0	1	0	0	6.35 K11
Cl ⁻	0	0	0	0	1	0	0	0	0
SO ₄ ²⁻	0	0	0	0	0	0	1	0	0
H ⁺	0	0	0	0	0	1	0	0	0
OH ⁻	0	0	0	0	0	0	0	1	0
H ₂ O	0	0	0	0	0	1	0	1	-14.00 K12
Na _{tot} Ca _{tot} Mg _{tot} HCO _{3tot} Cl _{tot} H _{tot} SO _{4tot} OH _{tot}									

Fig.2. Ionsoortentabel

2. UITVOERING VAN HET ONDERZOEK

2.1. Bemonsteringsmethoden

De bemonstering voor de bepaling van bicarbonaat in grondwater gaat bij het ICW tot nu toe als volgt:

Er wordt een zogenaamde peilbuis in de grond geplaatst. Vervolgens wordt het grondwater uit deze buis gepompt met behulp van een zuigpomp. Het nadeel van dit systeem is echter dat het bicarbonaatevenwicht bij deze monsternamen verschuift, zodat foutieve bicarbonaatgehalten en pH worden gemeten. Bij het opzuigen van het grondwater wordt een onderdruk aangelegd boven het water. Hierdoor kan er kool-dioxyde uit het water ontsnappen.

Het evenwicht $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ verschuift dus naar links, waardoor ook de evenwichten $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ en $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ naar links

verschuiven. Men meet een te laag totaal bicarbonaat- en carbonaatgehalte en een te lage H^+ -concentratie, dus een te hoge pH.

Voor een juiste meting van het bicarbonaatgehalte en de pH zal een bemonsteringsmethode gebruikt moeten worden, waarbij de CO_2 -spanning in het monster gelijk blijft aan de CO_2 -spanning in het grondwater. Aangezien de CO_2 -spanning van de lucht (0.03%) veel kleiner is dan de CO_2 -spanning in het grondwater betekent dit dat het monster zo min mogelijk in contact moet komen met de lucht, zodat zo min mogelijk CO_2 zal ontsnappen. Er moet met een gesloten systeem gewerkt worden, zodat het bicarbonaatevenwicht zo weinig mogelijk beïnvloed wordt door de buiten-lucht.

Hiertoe is het monsternamenapparaat ontwikkeld (Van den Toorn, Pankow, Harmsen). Hiermee waren al enkele keren monsters genomen, maar er was nog geen uitgebreid onderzoek gedaan naar deze bemonsteringsmethode. Het doel van mijn onderzoek was uit te zoeken wat de beste bemonsteringsmethode voor de bepaling van bicarbonaat in grondwater is. Hiervoor moesten een flink aantal metingen gedaan worden, zodat ook enige statistiek op de resultaten kon worden toegepast.

Behalve met het monsternamenapparaat zijn nog andere methoden voor monsternamen uitgevoerd welke eenvoudiger uit te voeren waren.

2.2. Het monsternameapparaat

Er zijn twee uitvoeringen van het monsternameapparaat. Het principe van beide uitvoeringen is hetzelfde.

In fig. 3 is het eerste monsternameapparaat weergegeven. Aan de hand van fig.5, waarin het tweede monsternameapparaat is weergegeven, zal de werking van het monsternameapparaat worden uitgelegd. Voordelen van het tweede type is dat het kleiner is, steviger en makkelijker plaatsbaar.

Het monsternameapparaat bestaat uit een pvc-buis (1) met een doorsnede van ca. 15 cm met hierin gaatjes geboord, zodat het binnenstromende water gefiltreerd wordt. Binnen in deze buis zit een tweede buis (2) met een iets kleinere diameter waar een stuk filtermateriaal omheen gewikkeld is. Onder- en bovenin deze buis bevindt zich een klep (3). Binnen in de buis is een rubberen band geplaatst die opgepompt kan worden (4).

Als het apparaat in het water geplaatst wordt, zal door de onderste klep water naar binnen stromen. Wanneer de band nu opgepompt wordt zal

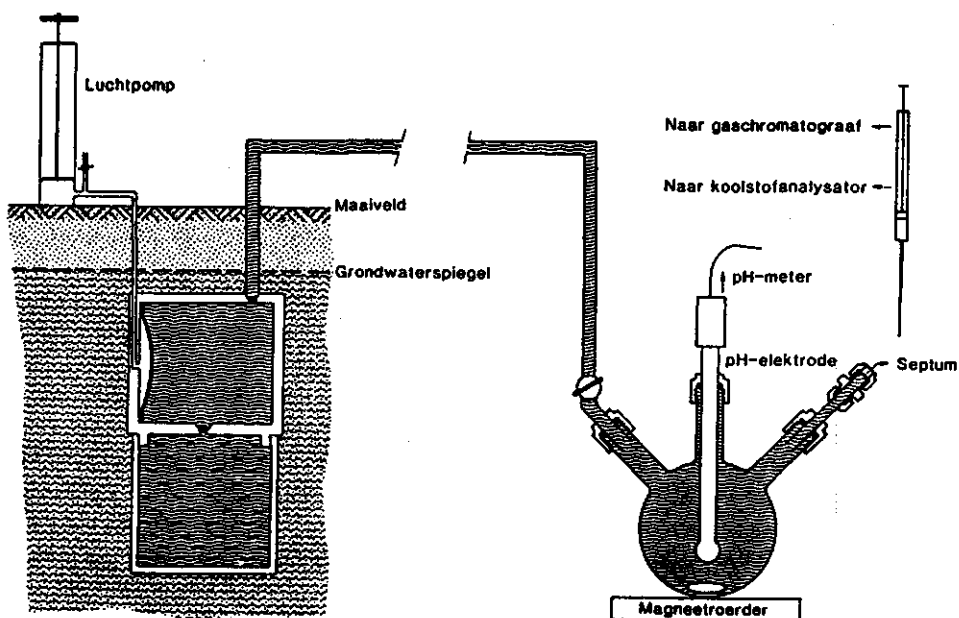


Fig. 3. Het eerste monstername-apparaat

Fig. 4. Driehalskolf

de onderste klep zich sluiten terwijl de bovenste klep open gaat, zodat het water naar buiten stroomt. Door de rubberen band weer leeg te laten lopen gaat de bovenste klep weer dicht en kan het water via de onderste klep weer naar binnen stromen. Het opgepompte water wordt opgevangen in een driehalskolf die via een slang met het monsternam-
apparaat is verbonden (fig. 4).

De inhoud van de kolf wordt enkele malen vervangen.
De driehalskolf bevat behalve een kraantje dat in verbinding staat met het monsternamapparaat, een gecombineerde pH-elektrode en een septum. Het septum is met aluminiumfolie bedekt om diffusie van kooldioxyde door het septum te voorkomen. Met de pH-elektrode kan direct na het oppompen van het grondwater de pH worden gemeten.

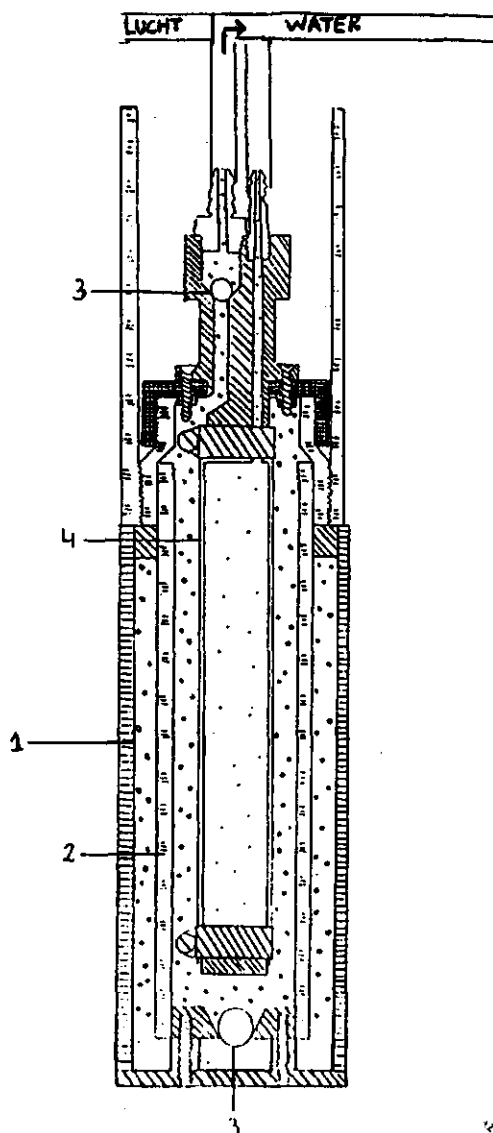


Fig. 5. Het tweede monsternamapparaat

2.3. Plaats van bemonstering en meetopstelling

Het eerste monsternameapparaat is geplaatst in Leusden (Groot-Zandbrink). Het tweede apparaat is geplaatst in de Krimpenerwaard (locatie Veerstal-blok). Zie fig. 6 en 7 en bijlage II.

Deze locaties zijn gekozen om de volgende redenen:

- Ten eerste wordt op deze plaatsen al langer onderzoek verricht door het ICW, zodat de onderzoeksresultaten vergeleken kunnen worden en eventueel met elkaar gecombineerd.
- Verder is de grondwaterstand op deze plaatsen over het algemeen hoog zodat niet te diep gepompt hoeft te worden en de opstelling niet gauw droog staat.
- Als laatste is het bicarbonaatgehalte in het grondwater op de gekozen locaties hoog, zodat dit goed te meten is.

Beide locaties zijn natuurreservaten. Locatie Groot-Zandbrink is een zandgrond aan de rand van een blauwgraslandvegetatie. Locatie Veerstalblok is een veengrond.

De meetopstelling in het veld is als volgt:

Om het monsternameapparaat zijn op gelijke afstand vier peilbuizen geplaatst op dezelfde diepte als het monsternameapparaat (fig.8). Dat wil zeggen dat het midden van het filter van zowel de buizen als monsternameapparaat op dezelfde diepte zit. Dit is op locatie Veerstalblok 1 meter diep en op locatie Groot-Zandbrink 0.5 meter diep. De buizen zijn in een cirkel met doorsnede van 0.5 meter om het

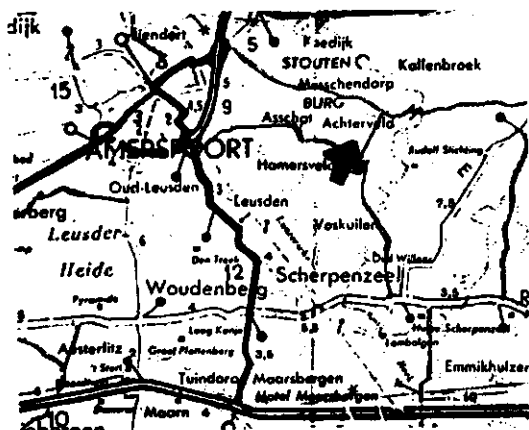


Fig. 6. Locatie Groot-Zandbrink

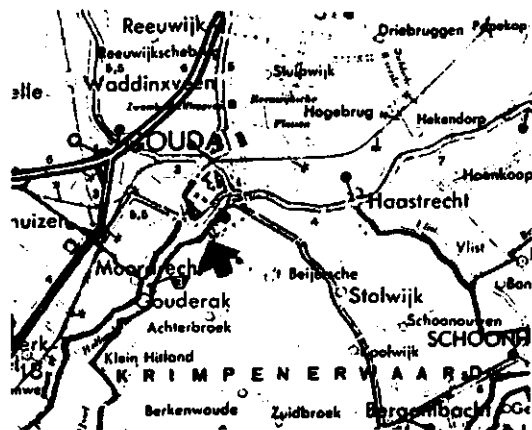


Fig. 7. Locatie Veerstalblok

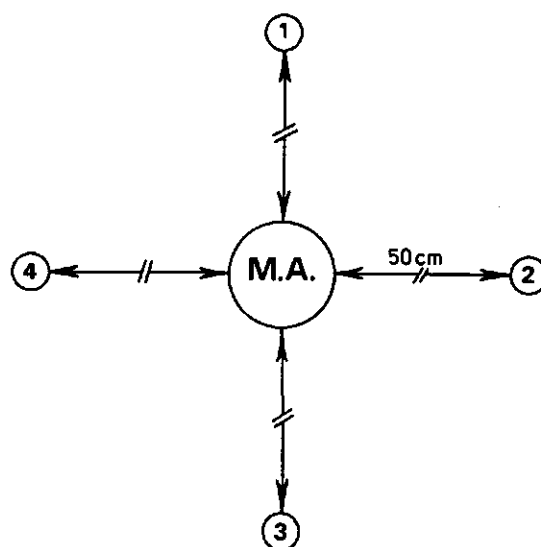


Fig. 8. De meetopstelling

monsternameapparaat geplaatst. Om de buizen is een filter gewikkeld zodat het water wordt gefiltreerd.

Omdat de vier buizen om het monsternameapparaat staan, kan gesteld worden dat als de samenstelling van het grondwater in de vier buizen gelijk is, het grondwater in het monsternameapparaat ook dezelfde samenstelling zal hebben. Op deze manier kunnen de resultaten van de verschillende bemonsteringsmethoden goed met elkaar vergeleken worden. Als de vier buizen erg in samenstelling verschilden is een andere locatie gekozen.

2.4. Werkwijze bij bemonstering

Er werden op drie verschillende manieren monsters genomen. Ten eerste met behulp van het monsternameapparaat. Verder werden uit de vier peilbuizen tegelijkertijd monsters genomen met de zuigpomp. Deze monsters werden bewaard in plastic flesjes die volledig werden gevuld. Voor de derde methode werd een plastic buisje met stop gebruikt. Dit buisje werd onder water gedompeld in de vier peilbuizen, waarna het stopje werd verwijderd zodat het buisje volliep. Vervolgens werd het buisje omhooggehaald en zo snel mogelijk afgesloten met een stop zodat er zo weinig mogelijk lucht bij kwam. De volgorde die bij de bemonstering is aangehouden, is als volgt:

1. monsternameapparaat
2. buisjes
3. zuigpomp
4. monsternameapparaat

Deze volgorde is toegepast om eventuele beïnvloeding van de diverse bemonsteringsmethoden onderling zo klein mogelijk te maken.

Het is namelijk denkbaar dat na bemonstering met behulp van het monsternameapparaat er vers water uit de omgeving naar de vier buizen en het monsternameapparaat toestroomt. Dit water zou een andere samenstelling kunnen hebben dan het eerder genomen monster. Door nu een duplo te nemen met het monsternameapparaat aan het eind van de bemonstering wordt dit mogelijke effect ondervangen.

2.5. Uitgevoerde analyses

Er zijn de volgende analyses uitgevoerd op de monsters:

- a. pH
- b. bicarbonaat
- c. kooldioxide
- d. Na, Ca en Mg
- e. Cl en SO₄

De wijze waarop de analyses zijn uitgevoerd zal hieronder in het kort worden toegelicht.

- a. De pH werd direct in het veld gemeten met een draagbare pH-meter, zowel in de driehalskolven als in de flesjes. Tevens werd de pH gemeten in de peilbuizen
Op het laboratorium werd de pH ter controle nogmaals gemeten vlak na de bicarbonaatbepaling.
- b. Bicarbonaat werd zo snel mogelijk na monstername bepaald met behulp van een Total Organic Carbon Analyzer van Beckman (model 915A). (HARMSSEN, VAN DRUMPT, MUYLAERT, 1979). Zie fig.9.
Gebruik werd gemaakt van het registratiekanaal voor anorganisch koolstof (T.A.C.). Hiermee kan het totaal anorganisch koolstofgehalte bepaald worden, dat is: $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$.

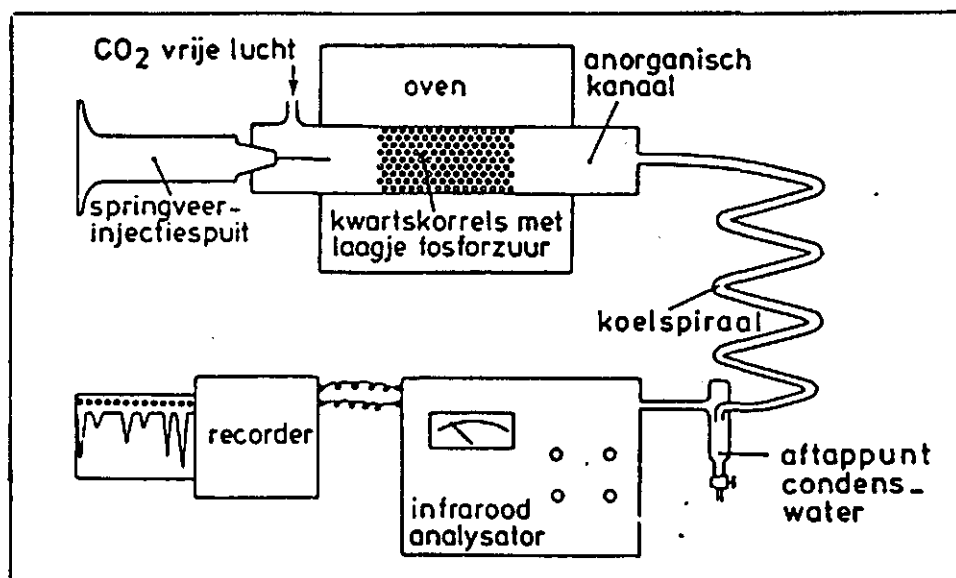


Fig. 9. Schematische voorstelling van de TOC

Dit kanaal bestaat uit een buis gepakt met kwartskorrels waarop een dun laagje fosforzuur is aangebracht. De buis bevindt zich in een oven waarvan de temperatuur op 150 graden Celsius gebracht wordt. Door de buis wordt CO₂-vrije lucht geleid.

Met behulp van een springveerinjectiespuit wordt 20 µl monster in de buis gespoten.

Door de hoge temperatuur en het fosforzuur ontwijkt het anorganisch koolstof in de vorm van CO₂ en wordt meegenomen door de lucht.

De hoeveelheid CO₂ wordt in de infraroodanalysator gemeten en gelijktijdig als een piek op de recorder weergegeven. De hoogte van de piek is een maat voor de hoeveelheid CO₂.

Het totaal anorganisch koolstof gehalte in het monster wordt verkregen door een ijklijn te maken met een aantal standaardoplossingen en hieruit het gehalte af te lezen.

De verdeling van het totaal anorganisch koolstofgehalte over CO₂, HCO₃⁻ en H₂CO₃ is afhankelijk van de pH van de monsteroplossing. Na

de bepaling werd dus direct de pH gemeten. De verdeling kan als volgt worden berekend:



Uit deze vergelijkingen kunnen bij gegeven pH de verhoudingen tussen HCO_3^- , CO_2 en CO_3^{2-} worden berekend.

Vervolgens kunnen met het bepaalde T.A.C.-gehalte de concentraties berekend worden. De fout in de meting is bepaald uit een aantal metingen dat in duplo is uitgevoerd. Voor alle metingen is de standaardafwijking tussen de duplo's bepaald. Vervolgens wordt het gemiddelde van deze standaardafwijkingen berekend. Dit levert een gemiddelde standaardafwijking van 2% voor de T.A.C.-bepaling en voor de pH-meting 0.01 pH-eenheid.

- c. In de driehalskolven werd na de bicarbonaatbepaling een luchtbelletje gecreëerd, waarna ongeveer twee uur werd geroerd. Hierdoor kwam de kooldioxidespanning in het luchtbelletje in evenwicht met de kooldioxydespanning in het water. Vervolgens werd het kooldioxydegehalte in het luchtbelletje gemeten met behulp van een gaschromatograaf (Packard model 427).

Dit gebeurde bij een oventemperatuur van 50°C en een kolom gepakt met Porapack type Q (mesh 80/100). Als standaard werd 100 vol.% CO_2 genomen. Er werd 250 µl geïnjecteerd. Aan de gaschromatograaf is een Varian computer (CDS 401) gekoppeld die de CO_2 -gehalten berekend en de gegevens op kan slaan.

In bijlage III is een computeruitdraai gegeven van de CO_2 -bepaling. Het kooldioxidegehalte kan ook worden berekend met behulp van een computermodel, COMPLEX genaamd. Dit model gaat uit van de eerder genoemde evenwichten (blz.3) waarbij activiteitscoëfficiënten berekend worden. Om met het model te kunnen werken moeten behalve de pH en bicarbonaat de volgende ionen bepaald worden: Na, Ca, Mg, Cl en SO_4 .

- d. Na, Ca en Mg werden bepaald op de I.C.P. (Inductive Coupled Plasma). Deze analyse berust op het principe van atomaire emissie. Het te bepalen element wordt in een plasmatoorts op zeer hoge temperatuur gebracht (8000 - 10000 K). Hier wordt het element geatomiseerd en

raakt een deel van de atomen in aangeslagen toestand. Als de elektronen terugvallen naar de grondtoestand komt er emissiestraling vrij met een voor elk element karakteristieke golflengte.

De golflengten waarbij Na, Ca en Mg bepaald zijn, zijn:

Na: 589,00 nm

Ca: 315,89 nm

Mg: 279,81 nm

Bovengenoemde spectraallijnen zijn in fig. 10 te zien.

De intensiteit van het uitgezonden licht is een maat voor de concentratie van het te bepalen element:

$$I = K * c$$

waarbij: $K = K' * e^{-E/k.T}$

(E= emissie-energie, T = temperatuur, k = constante van Boltzmann, K' = constante)

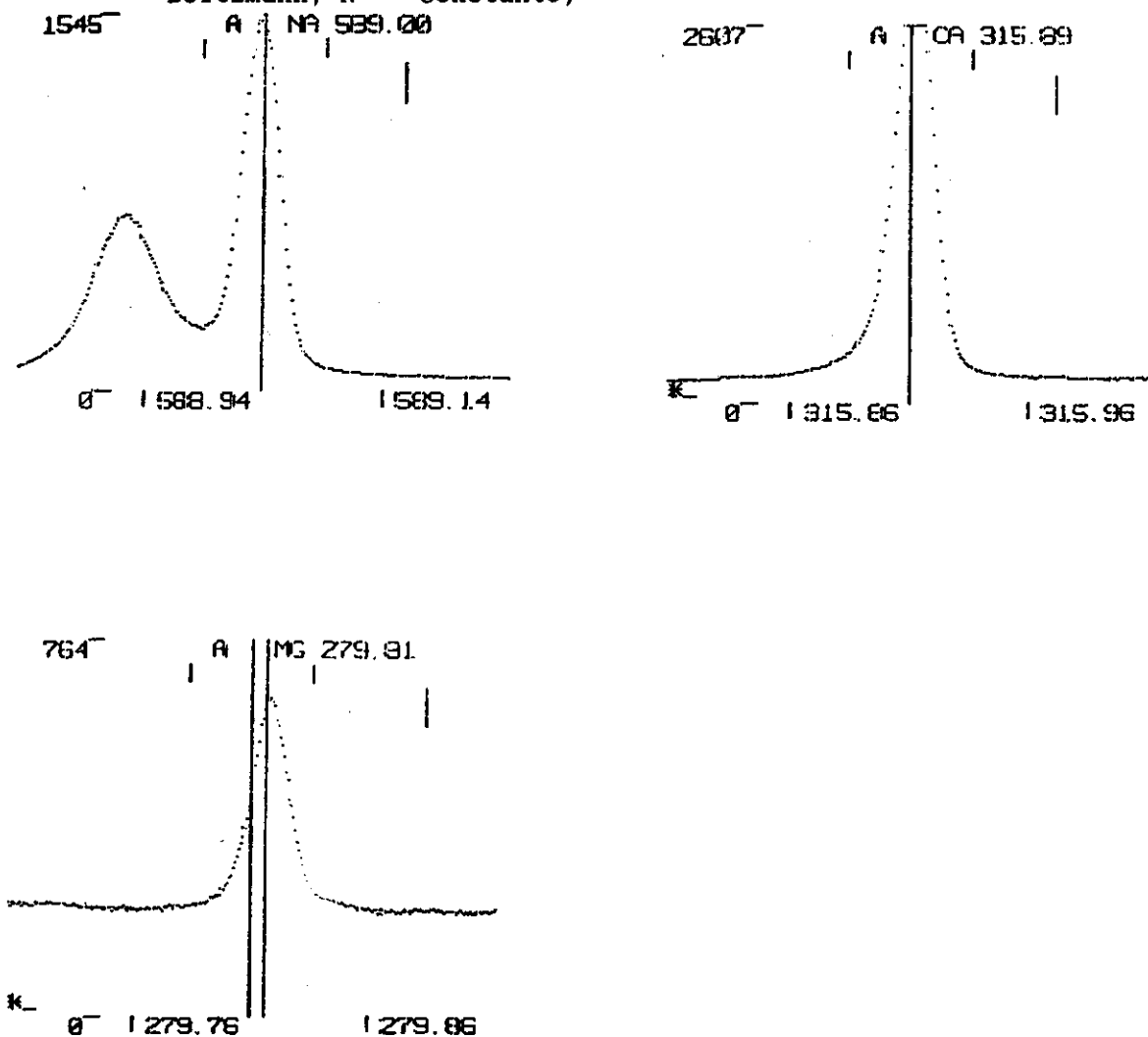


Fig. 10. De spectraallijnen van Na, Ca en Mg

De intensiteit is dus afhankelijk van de temperatuur van de plasma-toorts. Dit is dan ook een van de voordelen van de I.C.P. boven de atomaire absorptievlamspectrometrie (A.A.S.): er kunnen hogere temperaturen mee bereikt worden. De intensiteit is ook afhankelijk van de excitatie-energie: $E = h \cdot c / \lambda$.

Door de hogere temperatuur kunnen nu elementen met resonantielijnen bij kleine golflengte, dus met grote excitatie-energie, zoals Mg, toch met een redelijke gevoeligheid bepaald worden.

Andere voordelen zijn:

- Er kunnen meerdere elementen snel na elkaar gemeten worden, terwijl bij A.A.S. steeds de lamp verwisseld moet worden.
- Door het ontbreken van storende absorptieverschijnselen die bij de A.A.S. kromme ijklijnen veroorzaken, heeft de I.C.P. een groot lineair werkgebied (0.01 - 1000 ppm).
- Doordat er volledige atomisatie optreedt, heeft men geen last van matrixeffecten zoals de vorming van slecht dissocieerbare verbindingen.

Een nadeel van de I.C.P. is dat de detectielimieten ten opzichte van de A.A.S. hoger liggen, zodat bij sporenanalyses beter van de A.A.S.-grafietoven gebruik gemaakt kan worden.

In fig. 11 is een schematische voorstelling van de I.C.P. weergegeven.

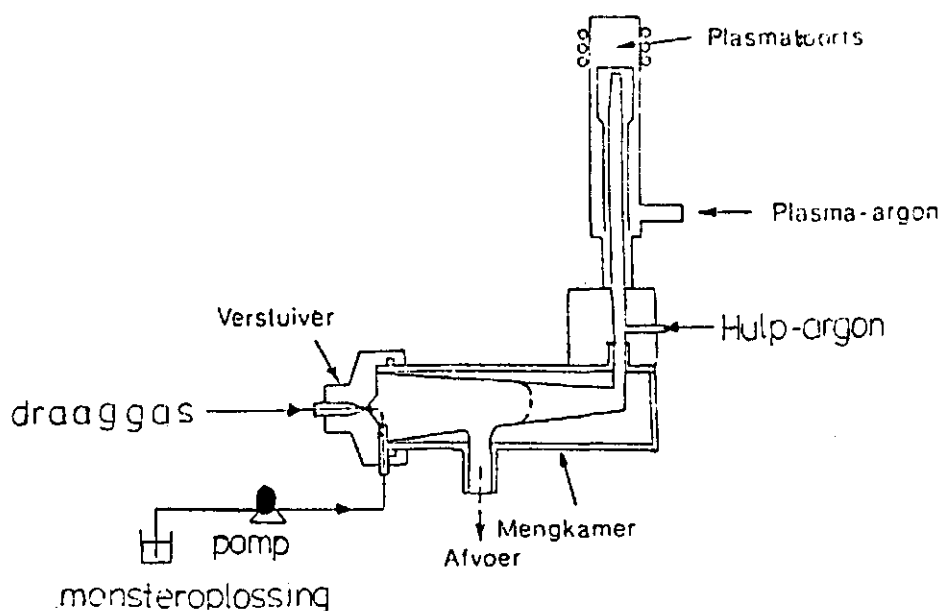
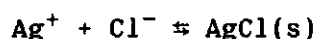


Fig. 11. Schematische voorstelling van de I.C.P.

Het monster wordt met behulp van een pomp opgezogen en naar de verstuiverskamer gebracht. Daar wordt de oplossing verstoven tot kleine druppeltjes, het zogenaamd aerosol. Via de mengkamer komt het aerosol in de toorts. De toorts bevat heet geïoniseerd argon, het plasma. Hier gaan de deeltjes over in atomen die licht emitteren. De uitgezonden emissiestraling wordt met een monochromator gescheiden en gedetecteerd met behulp van een fotomultiplicator. Met behulp van een standaardoplossing wordt de concentratie van het element in de monsteroplossing bepaald.

- e. Chloride is bepaald door potentiometrische titratie met zilvernitraat (AgNO_3).

De titratie berust op de neerslagreactie:



Het equivalentiepunt kan potentiometrisch worden bepaald met behulp van een zilverelektrode. De potentiaal van de zilverelektrode hangt af van de Ag-concentratie in de oplossing:

$$E = E_0 + 0,059 \log[\text{Ag}^+]$$

In het begin van de titratie is de Ag^+ -concentratie laag, want het Ag^+ slaat direct neer als AgCl . De potentiaal zal weinig veranderen. Vanaf het equivalentiepunt loopt de Ag-concentratie op en zal de potentiaal ook snel veranderen. Dit geeft de volgende potentiaalcurve:

In het equivalentiepunt blijkt de potentiaal altijd dezelfde waarde te hebben. Bij gebruik van een verzadigde K_2SO_4 -elektrode als referentie-elektrode is dit -120 mV. Men kan dus volstaan met te titreren tot deze potentiaal.

Er werd gebruik gemaakt van een Electrofact pH/mV-meter.

- f. Sulfaat is turbidimetrisch bepaald. Deze bepaling berust op de volgende reactie: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s})$

De extinctie van de bariumsulfaatsuspensie werd gemeten met een spectrofotometer (Perkin-Elmer 550S UV/VIS) bij een golflengte van 420 nm. De extinctie is een maat voor de hoeveelheid sulfaat. Met behulp van standaardoplossingen werd een ijkcurve gemaakt, die niet lineair bleek te zijn (zie fig.13).

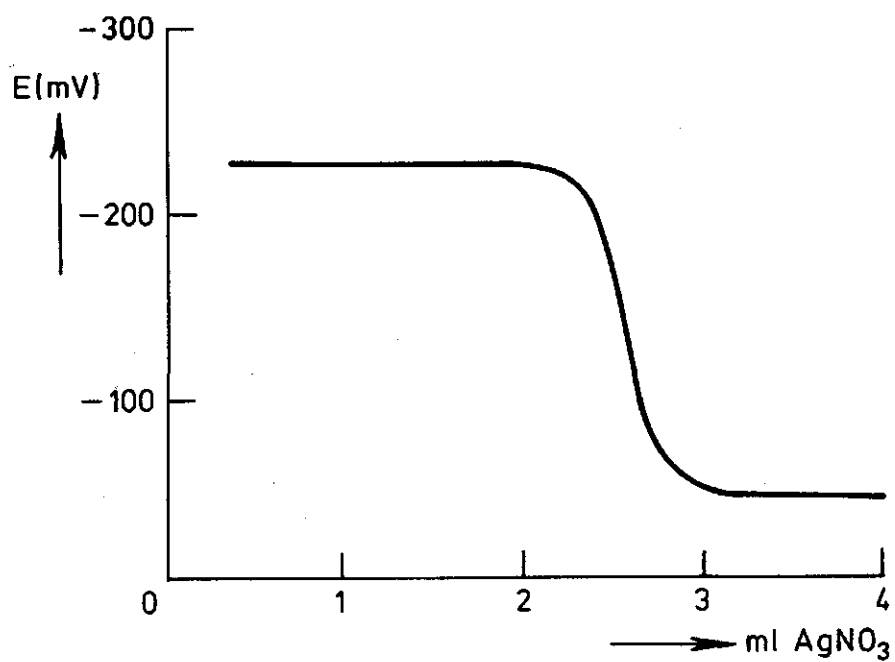


Fig. 12. Potentiaal van de zilverelektrode als functie van de toegevoegde hoeveelheid AgNO_3 .

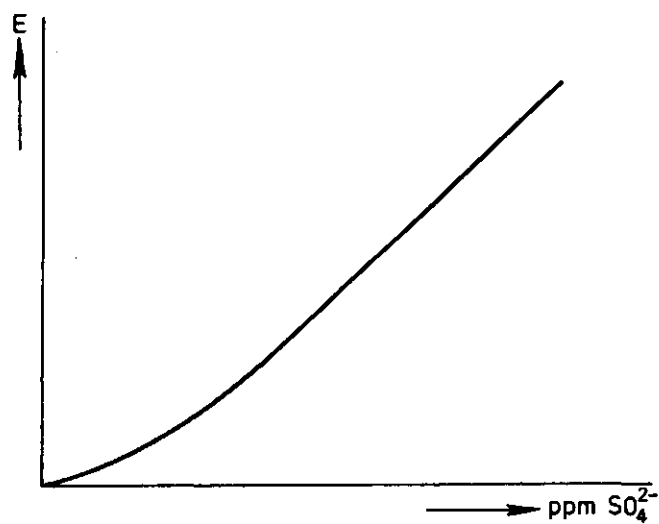


Fig. 13. IJkcurve sulfaatbepaling

3. RESULTATEN

Als voorbeeld wordt een monstername behandeld die representatief is voor de overige monsternamen.

In tabel 2 zijn de pH en het anorganisch koolstofgehalte weergegeven.

De aanduiding K(kolf) duidt op de monsters genomen met het monstername-apparaat, F (flesje) op de monsters genomen met de zuigpomp en B(buisje) op de monsters genomen met de buisjesmethode.

Tabel 2. Krimpenerwaard, 5-11-1986

nr	pH	mg C/l
K1	5.99	57.5
K2	5.98	65.3
F1	6.33	48.4
F2	5.93	49.9
F3	6.10	47.9
F4	6.25	51.4
B1	6.13	56.8
B2	5.77	54.0
B3	5.91	52.5
B4	6.11	56.9

Tabel 3. pH gemeten in
de peilbuizen

nr	pH
1	6.19
2	5.77
3	5.98
4	6.19

Tabel 4 geeft de resultaten van de Na, Mg, Ca, Cl en SO₄ bepalingen.

Tabel 4.

nr	Na	Mg	Ca	Cl	SO ₄
F1	10.8	4.6	38.1	23.2	23.0
F2	14.2	5.6	35.9	19.2	23.5
F3	13.0	6.8	35.1	18.5	24.0
F4	10.9	6.0	37.3	16.0	23.5

De verschillen tussen de waarden voor de ionen Na, Ca, Mg, Cl en SO₄ liggen in dezelfde orde van grootte als de doorgaans waargenomen fluctuaties in de samenstelling van het grondwater.

Hierom mag men stellen dat het grondwater in de vier buizen en dus ook in het monsternameapparaat hetzelfde is (zie blz. 9). Op grond hiervan mogen de overige meetresultaten (pH en anorganisch koolstofgehalte) met elkaar vergeleken worden.

Het kooldioxydegehalte berekend met behulp van model COMPLEX is gegeven in fig. 13, evenals het gemeten kooldioxydegehalte.

De gemeten en berekende waarden komen goed overeen. Hieruit kan de conclusie getrokken worden dat het monster in een evenwichtssituatie was.

Berekend met COMPLEX:	K1	9,69% CO ₂
	K2	9,76% CO ₂
Gemeten met GC	:	K1 9,28% CO ₂
		K2 8,58% CO ₂

Fig. 13.

Met behulp van COMPLEX-versie 3 kan berekend worden wat de pH zal worden indien de oplossing aan de lucht wordt blootgesteld en er zich een nieuw evenwicht instelt. Deze berekende pH-waarden zijn vergeleken met de praktijk door een aantal monsterflesjes gedurende enige dagen

open te laten staan en de pH te meten. De resultaten zijn hieronder weergegeven:

pH			
datum	F1	F2	F3
12-11	6.68	6.52	6.53
20-11	8.37	8.26	8.30
24-11	8.43	8.33	8.35
28-11	8.35	8.26	8.28
COMPLEX	8.73	8.61	8.64

De stijging van de pH kan verklaard worden door aan te nemen dat er CO₂ ontwijkt en het bicarbonaat-/carbonaatevenwicht verschuift (zie blz.6).

De daling van de pH bij de laatste meting kan veroorzaakt zijn door biologische activiteit. Micro-organismen in het water verbruiken O₂ en produceren CO₂ bij de afbraak van organisch materiaal. Hiermee is te verklaren dat de pH-waarden niet de waarden bereiken die berekend zijn met model COMPLEX. De stijging van de pH door de ontwijking van CO₂ wordt afgeremd door de daling t.g.v. biologische activiteit.

Uit de resultaten van tabel 2 blijkt dat de monsters genomen met het monsternameapparaat het hoogste totaal koolstofgehalte hebben en de laagste pH.

De monsters genomen met de zuigpomp vertonen het laagste totaal koolstofgehalte en de hoogste pH, terwijl de monsters genomen met de buisjes hier tussen in liggen.

Deze resultaten komen overeen met de theorie van het bicarbonaat-evenwicht. Bij monstername met het monsternameapparaat wordt gewerkt met een gesloten systeem, zodat het monster nauwelijks aan de lucht wordt blootgesteld. Er kan dus nauwelijks CO₂ ontsnappen. De lage totaal bicarbonaatgehalten bij de monstername met de zuigpomp kunnen verklaard worden door de onderdruk die bij het pompen wordt aangelegd. Hierdoor ontsnapt er CO₂ en verschuift het bicarbonaat-/carbonaatevenwicht. Je vindt dus een te laag totaal kool-

stofgehalte en een te hoge pH.

Terwijl bij het monsternameapparaat steeds vers water uit de omgeving wordt gepompt en er geen contact met de lucht is, is dit bij monstername met de buisjes niet het geval. Het water in de buizen staat in direct contact met de lucht, waardoor CO₂ ontwijken kan. (Dit laatste speelt ook een rol bij monstername met de zuigpomp).

Er wordt echter geen onderdruk aangelegd, zoals bij de zuigpompmethode. De totaal koolstofgehaltes en de pH liggen dan ook tussen de waarden die gevonden zijn bij de andere twee methoden in. Wordt de pH direct in de peilbuizen gemeten (tabel 3), dan blijken deze waarden dicht in de buurt te liggen van de pH's gemeten in de buisjes. De pH-waarden zijn lager dan die gemeten bij de zuigpompmethode, maar gemiddeld hoger dan de pH gemeten bij de methode met het monsternameapparaat. Dit is als volgt te verklaren: het water in de buizen staat in open verbinding met de buitenlucht zodat CO₂ hieruit kan ontsnappen. Er wordt echter geen onderdruk aangelegd zodat de pH-waarden niet zo hoog zijn als bij de zuigpompmethode.

4. EEN VARIATIE OP DE BUISJESMETHODE

4.1. Principe

Uit de metingen blijkt dat de buisjesmethode een redelijk resultaat oplevert wat betreft pH en bicarbonaatgehalte, maar niet zo goed als bij een gesloten systeem zoals het monsternamapparaat. Om tot een beter resultaat te komen met deze methode is een variatie hierop bedacht waarbij het te bemonsteren water korter aan de lucht wordt blootgesteld.

Bij de eerder besproken methode was het water in de peilbuizen geruime tijd aan de lucht blootgesteld geweest, voordat tot bemonsteren werd overgegaan. Hierdoor kon er CO₂ ontwijken en werden foutieve bicarbonaatgehalten en pH gemeten. Er wordt nu de volgende werkwijze toegepast: er wordt met behulp van de zuigpomp een bepaalde hoeveelheid water uit de buis gepompt. Dit heeft tot gevolg dat vers water uit de omgeving in de buis stroomt. Als het water weer op het beginniveau gekomen is, wordt bemonsterd met de buisjes. Het monster dat nu genomen wordt bestaat uit vers aangevoerd grondwater, dat niet lang in contact is geweest met de lucht. Er kan ook nog gekeken worden naar het effect van het aantal keren leegpompen van de peilbuis op de resultaten.

4.2. Uitvoering

Deze methode bleek niet uitvoerbaar te zijn op elke locatie. Op locatie Veerstablok liep het water na leegpompen van de buizen te langzaam toe. Dit tengevolge van de zeer fijn verdeelde gronddeeltjes die het filter verstopten. Hierdoor wordt ten eerste het effect van vers watertoevoer teniet-gedaan doordat het water nu toch lang aan de lucht wordt blootgesteld. Ten tweede kost het teveel tijd om op deze wijze te bemonsteren.

Op Groot-Zandbrink was de toeloopsnelheid wel voldoende. Hier is steeds 100 ml water uit de peilbuis gepompt. Op het moment dat het water weer op het beginniveau was, werd een monster genomen met de buisjes. Dit werd voor elke buis drie maal achter elkaar gedaan. Van de monsters werd de pH gemeten en het totaal anorganisch koolstofgehalte. Tabel 5 geeft de resultaten van de metingen. (Zie volgende blz.).

Tabel 5. Resultaten van bemonstering met
behulp van aangepaste buisjes-
methode (Groot-Zandbrink, 9-12-1986)

nr buis	aantal keer pompen	pH	mg C/l
B1	0	6.46	64.9
	1	6.50	64.2
	2	6.49	64.9
	3	6.48	65.7

B2	0	6.40	60.0
	1	6.44	56.4
	2	6.45	58.4
	3	6.44	58.7

B3	0	6.43	56.2
	1	6.40	57.8
	2	6.46	58.1
	3	6.43	56.8

B4	0	6.47	63.9
	1	6.53	64.4
	2	6.54	62.5
	3	6.51	60.7

Het volgens de theorie te verwachten patroon zou zijn dat het T.A.C.-gehalte zou toenemen met het aantal keren leegpompen en dat de pH zou dalen. Dit is echter niet het geval. Er is geen regelmatige tendens af te leiden uit de resultaten.

Twee op dezelfde manier uitgevoerde experimenten leidden tot hetzelfde resultaat.

Hieruit kan geconcludeerd worden dat deze methode geen verbetering is ten opzichte van de gewone buisjesmethode.

5. STATISTISCHE VERWERKING VAN DE RESULTATEN

Wanneer het totaal anorganisch koolstofgehalte wordt uitgezet tegen de tijd, levert dit een dalende curve. Dit is gedaan per peilbuis voor zowel de locatie Veerstalblok als de locatie Groot-Zandbrink (zie fig. 14).

Deze curven zijn te verklaren door de temperatuursinvloed op de biologische activiteit in het grondwater. Bij hogere temperatuur is er een grotere biologische activiteit. Hierdoor wordt er meer CO₂ geproduceerd. De kooldioxidespanning in het grondwater wordt hierdoor groter en ook het totaal koolstofgehalte. Tevens zal de pH hierdoor veranderen. Aangezien de temperatuur 's zomers hoger is dan 's winters varieert het totaal koolstofgehalte met de tijd. Voor locatie Groot-Zandbrink is dit effect minder duidelijk omdat hier pas later in het jaar begonnen is met bemonsteren en gedurende een kortere periode (let op de verschillende schaalverdeling langs de assen in fig. 14).

Het bovenstaande heeft tot gevolg dat de resultaten van de metingen op verschillende tijdstippen niet zonder meer met elkaar vergeleken kunnen worden. Vergelijken van de resultaten kan wel als deze relatief genomen worden ten opzichte van een bepaalde waarde. Hiervoor is bij elke meting de gemiddelde waarde voor K (= resultaten met het monsternameapparaat) op 100% gesteld. De F- en B-waarden zijn relatief ten opzichte van de K-waarde berekend.

Op de resultaten is enige statistiek toegepast. Met behulp van een t-toets is gekeken of er een significant verschil bestaat tussen de verschillende bemonsteringsmethoden. Hierbij is een betrouwbaarheid van 95% in acht genomen (BUIJS, 1984).

Allereerst is het verschil tussen de relatieve totaal anorganisch koolstofgehalten voor de zuigpompmethode en de buisjesmethode eenzijdig getoetst. Als alternatieve hypothese kiezen we de theoretisch te verwachten resultaten die in par. 8 zijn besproken. Er is uitgegaan van de volgende hypothesen:

H₀: er is geen verschil ($\mu_B = \mu_F$)

H₁: er is wel verschil ($\mu_B > \mu_F$)

In tabel 6 zijn de relatieve F- en B-waarden weergegeven en het verschil tussen deze waarden. Omdat de buisjesmethode pas in een later stadium van het onderzoek is toegevoegd, zijn voor de eerste serie metingen geen resultaten van deze methode. De data in tabel 6 zijn

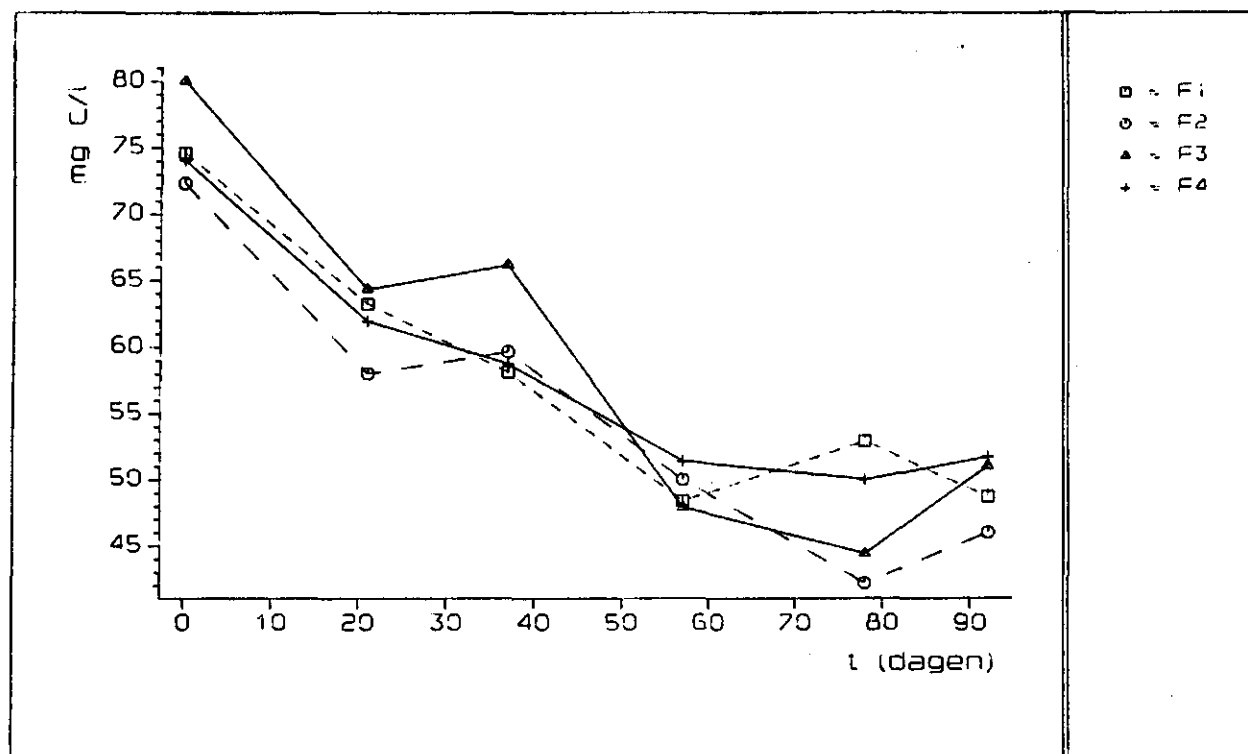


Fig. 14a. Veerstaalblok, T.A.C.-gehalte voor de periode 9-9 tot en met 10-12-1986

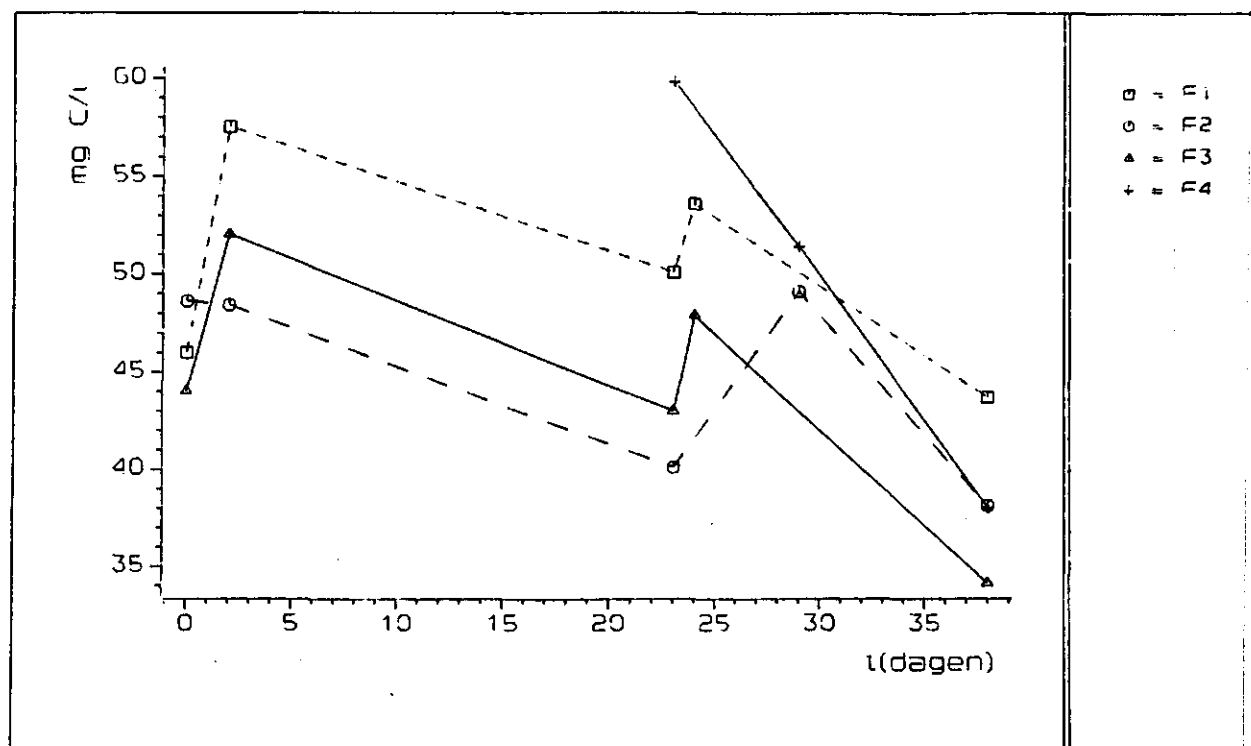


Fig. 14b. Groot-Zandbrink, T.A.C.-gehalte voor de periode 10-11 tot en met 18-12-1986.

Tabel 6. Relatieve F- en B-waarden

	5-11	10-11	12-11	26-11	4-12	9-12	10-12	18-12
B	89,7	89,2	94,3	104,2	101,8	99,9	97,2	86,1
F	80,5	80,5	91,5	84,1	84,1	82,0	84,4	77,5
v	9,2	8,7	2,8	20,1	9,8	17,9	12,8	8,6

dus maar een gedeelte van het totale aantal dagen waarop bemonsterd is (in totaal ca. 12 maal).

De toetsingsgrootte is $\bar{v}$: het gemiddelde verschil. Berekend wordt

$\bar{v} = 11,2$. De spreiding in de individuele verschillen is: $s = 5,56$.

Het kritieke gebied wordt als volgt bepaald:

$$g = t * s/\sqrt{n}$$

Het aantal waarnemingen $n = 8$.

In een tabel voor de t-verdeling wordt t opgezocht voor $n - 1 = 7$ vrijheidsgraden. Dit levert: $t = 1,895$.

Het kritieke gebied (dat is gebied waarbinnen H_0 verworpen wordt) is:

$$Z = \{x | x > 3,73\}$$

v ligt in het kritieke gebied, dus H_0 wordt verworpen.

Conclusie: er is een significant verschil tussen de waarden voor F en B. De waarden voor B zijn significant hoger dan de waarden voor F.

Dezelfde werkwijze wordt gevolgd voor het toetsen van de K- en B-waarden. In tabel 7 staan deze waarden gegeven. de toetsing zal hier niet in zijn geheel uitgewerkt worden. Als kritiek gebied wordt gevonden:

$$Z = \{x | x > 4,39\}$$

$\bar{v} = 4,7$ ligt in het kritieke gebied, dus H_0 wordt verworpen.

Tabel 7. K-waarden en relatieve B-waarden

	5-11	10-11	12-11	26-11	4-12	9-12	10-12	18-12
K	100	100	100	100	100	100	100	100
B	89,7	89,2	94,3	104,2	101,8	99,9	97,2	86,1
v	10,3	10,8	5,7	-4,2	-1,8	0,1	2,8	13,9

De conclusie is dat er significant verschil is tussen de K- en de B-waarden, dat wil zeggen $K > B$.

Uit de twee bovenstaande toetsen volgt ook dat de waarden voor K significant hoger zijn dan de waarden voor F.

Ook voor de pH kan gekeken worden of de verschillen tussen de verschillende bemonsteringsmethoden significant zijn. Getoetst wordt het verschil in pH-waarden tussen de bemonsteringsmethoden. Er wordt eenzijdig getoets met een betrouwbaarheid van 95%.

Het verschil tussen de buisjesmethode en de zuigpompmethode wordt als volgt getoetst:

De hypothesen zijn weer: H_0 : er is geen verschil ($\mu_B = \mu_F$)

H_1 : er is wel verschil ($\mu_F > \mu_B$)

In tabel 8 zijn de pH-waarden voor de twee methoden weergegeven en het verschil tussen deze waarden v.

Het gemiddelde verschil $\bar{v} = 0,0837$ met $s = 0,049$.

Dit levert het kritieke gebied: $Z = \{x | x > 0,0403\}$

$\bar{v}$ ligt in het kritieke gebied, dus H_0 wordt verworpen.

Conclusie: pH-F is significant hoger dan pH-B.

Tabel 8. pH-waarden voor F en B.

	5-11	10-11	12-11	4-12	9-12	18-12
pH-F	6.097	6.62	6.58	6.60	6.565	6.48
pH-B	5.98	6.57	6.52	6.465	6.44	6.465
v	0.117	0.05	0.06	0.135	0.125	0.015

Dezelfde berekeningen worden uitgevoerd voor de buisjesmethode en de methode met het monsternameapparaat. Zie tabel 9.

H0: er is geen verschil ($\mu_K = \mu_B$)

H1: er is wel verschil ($\mu_B > \mu_K$)

Het gemiddelde verschil $v = 0,015$ met $s = 0,074$.

Dit levert het kritieke gebied: $Z = \{x | x > 0,061\}$.

v ligt niet in het kritieke gebied, dus H0 wordt geaccepteerd. Hieruit volgt dat de pH-waarden niet significant verschillen. Bij deze laatste conclusie moet volledigheidshalve vermeld worden dat de pH in de buisjes moeilijker te bepalen was gezien de kleine hoeveelheid monster in de buisjes.

Als laatste kunnen de verschillen tussen de zuigpompmethode en de methode met het monsternameapparaat nog getoetst worden. Zie tabel 10.

Tabel 9. pH-waarden voor K en B

	5-11	10-11	12-11	4-12	9-12	18-12
pH-B	5.98	6.57	6.52	6.465	6.44	6.465
pH-K	5.985	6.49	6.42	6.50	6.535	6.42
v	-0.005	0.08	0.10	-0.035	-0.095	0.045

Tabel 10. pH-waarden voor K en F

	30-9	5-11	10-11	12-11	3-12	4-12	9-12	10-12	18-12
pH-F	6.798	6.097	6.62	6.58	6.58	6.60	6.565	6.243	6.48
pH-K	6.46	5.985	6.49	6.42	6.495	6.50	6.535	5.99	6.42
v	0.338	0.112	0.13	0.16	0.085	0.10	0.03	0.253	0.06

Een indicatie van de ruimtelijke variabiliteit kan als volgt worden gegeven:

Voor de vier buizen wordt het gemiddelde berekend van de B-waarden en de standaardafwijking. Dit gebeurt voor elke bemonstering. Vervolgens worden de zo verkregen standaardafwijkingen gemiddeld. Dit levert:

$s = 3,4 \text{ mg C/l.}$

Omerekend naar relatieve waarden wordt dit: $s = 6\%$.

N.B. In deze waarde zit ook de fout in de meting zelf besloten. De berekende spreiding ligt in dezelfde orde van grootte als de 5% verschil in T.A.C.-gehalte tussen de buisjesmethode en de methode met het monsternameapparaat. Deze laatste fout is echter een systematische fout, terwijl de fout tengevolge van de ruimtelijke spreiding een toevallige fout is. Beide fouten mogen niet zonder meer opgeteld worden.

6. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

Bij een juiste bemonsteringsmethode van grondwater voor de bepaling van bicarbonaat, moet het bicarbonaatgehalte van het monster gelijk zijn aan dat van het grondwater. Aangezien het werkelijke bicarbonaatgehalte in het grondwater nooit exact te bepalen is, wordt er vanuit gegaan dat de beste bemonsteringsmethode die methode is, die het hoogste bicarbonaatgehalte oplevert en de laagste pH.

Bij bemonstering en meting zal namelijk altijd wat CO₂ ontwijken tengevolge van het verschil in CO₂-spanning tussen de buitenlucht en het grondwater.

Een hoog bicarbonaatgehalte zal leiden tot een hoog T.A.C.-gehalte.

Er zijn drie methoden onderzocht, namelijk:

- de zuigpompmethode
- de buisjesmethode
- de methode met het monsternameapparaat

De resultaten van alle metingen blijken na statistische verwerking het volgende op te leveren:

1. Het totaal anorganisch koolstofgehalte is het hoogst bij de methode met het monsternameapparaat en het laagst bij de zuigpomp-methode. Het T.A.C.-gehalte voor de buisjesmethode ligt dicht onder het gehalte dat gevonden wordt met het monsternameapparaat.
2. De pH van het monster is het hoogst bij de zuigpompmethode. De pH-waarden voor de buisjesmethode blijken niet significant te verschillen van de pH-waarden voor de methode met het monstername-apparaat.

De methode met het monsternameapparaat is de beste methode, want deze levert het hoogste T.A.C.-gehalte alhoewel de pH niet significant verschilt met die bij de buisjesmethode. Het verschil tussen de T.A.C.-gehalten voor de zuigpompmethode en die voor de methode met het monsternameapparaat is zo groot (nl. gemiddeld 15% minder mg C/l) dat geconcludeerd mag worden dat deze methode niet voldoet. Ook de pH is significant hoger dan bij de methode met het monsternameapparaat. De buisjesmethode volgt vlak na de methode met het monsternameapparaat wat betreft de juistheid van de methode. Het verschil in T.A.C.-gehalte met de methode met het monsternameapparaat is gemiddeld slechts 5%, terwijl de pH's niet significant verschillen. Het voordeel van deze methode is dat zij erg eenvoudig is uit te voeren. Dit in tegenstelling tot de methode met het monsternameapparaat, waarvoor op elke bemonsteringsplaats een apparaat ingegraven moet worden. Dit zou, als op veel plaatsen bemonsterd moet worden, ook te kostbaar zijn. Ook is deze methode niet geschikt voor bemonstering op grote diepte.

Worden deze twee aspecten, juistheid en uitvoerbaarheid, samengenomen dan komt de buisjesmethode als meest geschikte methode uit de bus. Wil men een betere methode dan zou een tussenoplossing gevonden moeten worden tussen de juistheid van de methode met het monsternameapparaat en de eenvoud van de buisjesmethode. Hierbij kan gedacht worden aan een systeem dat in een peilbuis neergelaten kan worden en waar via op afstand bedienbare kleppen water in kan stromen. Gezocht moet worden naar een systeem waarbij het grondwater zo weinig mogelijk aan de lucht wordt blootgesteld, aangezien dit verschuiving van evenwichten tot gevolg heeft.

LITERATUUR

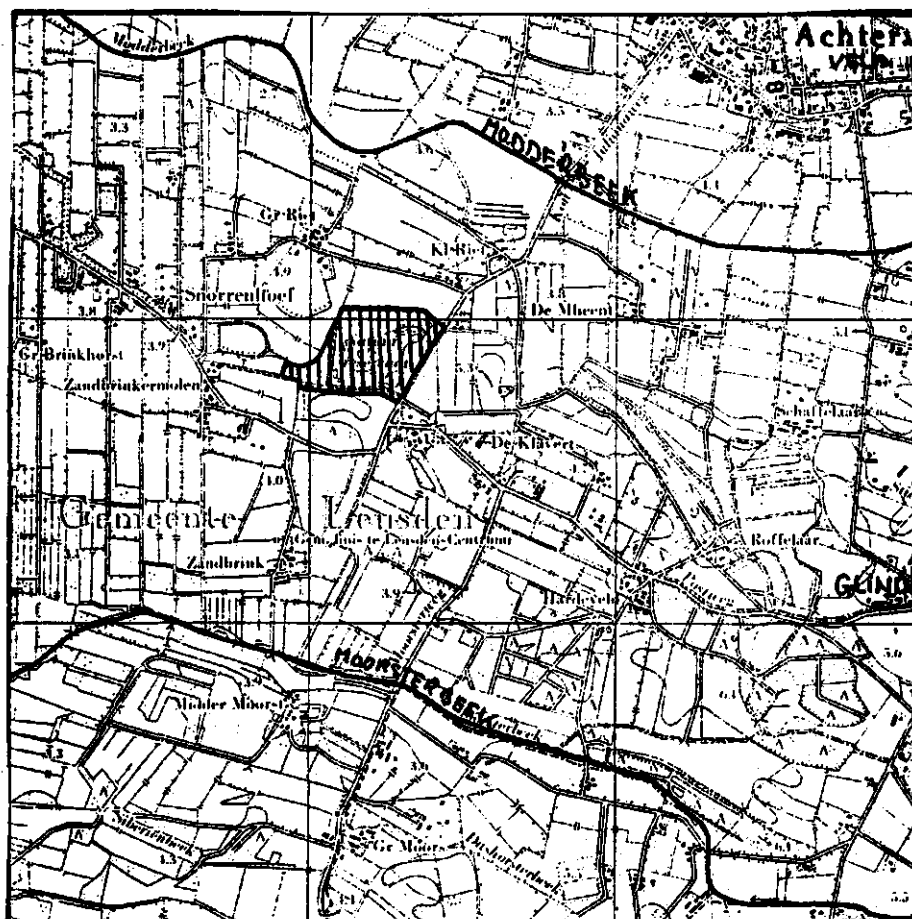
- ABDEL KHALIK, M.A. and F. BLÖMER. F.Complex, a chemical equilibria computer model, Reuse of drainagewater project I.C.W.,GIZA, 1984, Report 2.
- BOLT, G.H. and M.G.M. BRUGGENWERT. Soil Chemistry Basic Elements, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.
- BUIJS, A. Statistiek om mee te werken, Stenfert Kroese b.v., Leiden/Antwerpen, 1984, 2e druk.
- HAMMINGA, W. Het inductief gekoppeld plasma/ atomaire emissie-spectrofotometer (ICP/AES). De meting van natrium, kalium, calcium en magnesium, I.C.W.-nota 1621, Wageningen, 1985.
- HARMSSEN, J., H. VAN DRUMPT, J.M. MUYLAERT. Een snelle methode voor de bepaling van bicarbonaat in grond- oppervlakte- en afvalwater, H2O 25, 1979, blz. 585-586.
- RIEMSDIJK, W.H. VAN, M.G. KEIJZER. Chemische evenwichten in Bodem-Water-Sediment, Vakgroep bodemkunde en plantenvoeding, LH, Wageningen, 1984.
- SCHUURKES, J.A.A.R., R.S.E.W. LEUVEN, J.H.D. VANGENECHTEN. Natuur en techniek, 1985, 53, nr.11, blz. 841-855.

DE GEGEVENS DIE GEBRUIKT ZIJN VOOR HET ONDERZOEK ZIJN
OMLIJND

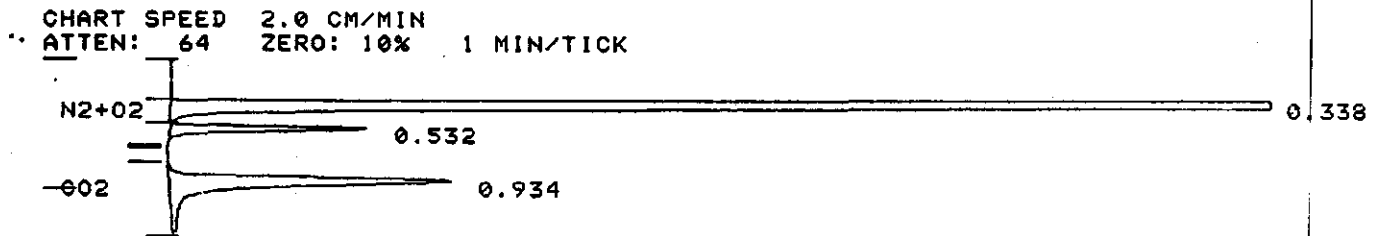
۴

BIJLAGE II (vervolg).

LOCATIE GROOT-ZANDBRINK. HET NATUURRESERVAAT, WAAR DE MEETOPSTELLING GEPLAATST IS, IS GEARCEERD WEERGEGEVEN.



BIJLAGE III. COMPUTERUITDRAAI VAN DE CO₂-BEPALING MET BEHULP VAN DE GASCHROMATOOGRAAF. DE EERSTE PIEK IS DE LUCHTPIEK (N₂+O₂), DE TWEEDE PIEK KOMT VAN HET WATER DAT IN HET MONSTER AANWEZIG WAS EN DE DERDE PIEK IS DE CO₂-PIEK



TITLE: CO₂ MONSTERNAME

0:40 8 OCT 86

CHANNEL NO: 2

SAMPLE: MONSTER 2

METHOD: CO₂

PEAK NO	PEAK NAME	RESULT %	TIME (MIN)	AREA COUNTS	SEP CODE
1	N ₂ +O ₂	1840.310	0.338	741827	BV
2	H ₂ O	0.0000	0.532	28954	T
3	CO ₂	8.5810	0.934	86982	BV

TOTALS: 1848.890

857763

DIVISOR: 250.000

MULTIPLIER: 1.00000

SAVED FILE: EL1046

