

Anorganische microverontreinigingen

Inleiding gehouden tijdens het op 28 november 1978 door KIWA en VWN georganiseerde colloquium over Methodenontwikkeling ten behoeve van waterkwaliteitsmeting.

Inleiding

De werkzaamheden bij het KIWA op het gebied van de anorganische microverontreinigingen zijn in drie delen te onderscheiden. In de eerste plaats wordt van de zijde van het KIWA deelgenomen aan de activiteiten van de Subgroep Anorganische Microverontreinigingen van de RIWA. Deze activiteiten zijn deels administratief deels organisatorisch van aard. In de tweede plaats wordt het KIWA in het kader van het toxicologisch onderzoek naar de kwaliteit van chemicaliën die bij de drink-



DRS. W. VAN DE MEENT
KIWA NV

waterbereiding worden gebruikt, geconfronteerd met analytisch-chemische problemen, betreffende de analyse van zware metalen in chemicaliën. Tenslotte wordt aandacht besteed aan het vraagstuk van de aan zwevende stof gebonden zware metalen waarbij de nadruk ligt op de analytische chemische aspecten in relatie met de betekenis die de aan zwevende stof gebonden metalen hebben voor de drinkwaterkwaliteit.

In het onderstaande zal op de drie genoemde terreinen nader worden ingegaan, waarbij een overzicht zal worden gegeven van de huidige stand van zaken en tevens aangegeven zal worden in welke richting het onderzoek en de werkzaamheden voortgezet zullen worden.

Subgroep anorganische microverontreinigingen

De Subgroep Anorganische Microverontreinigingen is een aantal jaren geleden door de RIWA opgericht en opereert onder de vleugels van de Werkgroep Waterkwaliteit van de RIWA. Eén van de aanleidingen tot het oprichten van deze groep vormde destijds het feit, dat de analyse-resultaten van verschillende laboratoria nogal uiteenliepen.

Het belangrijkste doel van deze groep, waarin praktisch alle oppervlaktewater verwerkende bedrijven, alsmede Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening, Rijksinstituut voor de Volksgezondheid, Rijksinstituut voor Zuivering van Afvalwater en Energie Centrum Nederland zijn vertegenwoordigd, is dan ook harmonisatie van de resultaten van analyses, waarbij atomaire adsorptie wordt toegepast als meetmethode. De activiteiten van de groep resulteerden

in het nauwkeurig omschrijven van analysemethoden voor zware metalen in helder water. Eén van de eigenschappen van het water waar een aantal bedrijven drinkwater van moeten maken is echter, dat het beslist niet helder is. Over dat punt straks meer. Tabel I geeft een overzicht van hetgeen is gerealiseerd en waar nog aan gewerkt wordt.

TABEL I - Overzicht van opgestelde en in voorbereiding genomen referentievoorschriften.

Referentie voorschriften	
Gereed	In voorbereiding
Hg	Se (Sb, Sn, Te, B)
Cr	V, Be, Ba
Zn	
Cu	
Pb	CN- (Br-, J-)
Cd	
Ni	
Co	
As	

Wat zijn nu de criteria waaraan een meetmethode voor een element moet voldoen? Deze criteria zijn door de subgroep geformuleerd op basis van de EG-A₂ richtlijn, met betrekking tot de normen waaraan oppervlaktewater, bestemd voor de bereiding van drinkwater, moet voldoen. Op basis van de A₂ normen zijn gewenste onderste analysegrens, gewenste juistheid en gewenste reproduceerbaarheid tussen de laboratoria als volgt berekend:

— gewenste onderste analysegrens: 5 % van de norm;

— gewenste juistheid: 2,5 % van de norm;

— gewenste reproduceerbaarheid tussen laboratoria: 5 % van de norm.

Alle opgestelde en nog op te stellen referentievoorschriften moeten hieraan voldoen. Als voorbeeld hiervan kan arseen dienen.

In november 1977 is, nadat de methode voor de bepaling van arseen m.b.v. atomaire absorptie met de grafietoven zo nauwkeurig en zo juist mogelijk omschreven was, een ringonderzoek gehouden tussen 11 laboratoria.

Twee standaarden zijn onderzocht, alsmede één monster rivierwater en twee monsters rivierwater met twee verschillende toevoegingen, waarvan alleen de laagste toevoeging in de tabel II is opgenomen.

TABEL II - Resultaten van het ringonderzoek betreffende arseen (µg/l). Ringonderzoek (II Laboratoria), arseen, no. 1977.

	Standaard I	Standaard II	Monster	Monster met toevoeging	Toevoeging
Gevonden	7,9	15,2	4,2	9,7	5,5
St. dev.	1,0	1,0	2,0	2,0	1,5
% St. dev.	12	7	48	21	27
Werkelijke waarde	8,8	15	—	—	6

De voorgestelde norm van A₂ is 50 µg/l. De gewenste onderste analysegrens is 5 % van deze norm dus 2,5 µg/l. De gewenste juistheid is 1,25 µg/l (2,5 % van de norm) en de reproduceerbaarheid tussen laboratoria (5 % van de norm) bedraagt 2,5 µg/l. Als maat voor de afwijkingen is gekozen voor de standaarddeviatie. Zoals uit tabel II blijkt zijn de standaarden juist bepaald (afwijkingen < 1,25) en met een goede reproduceerbaarheid (< 2,5). Wat de reproduceerbaarheid betreft voldoet ook het monster aan de eis (< 2,5) hoewel relatief de standaarddeviatie van het monster bijna 50 % bedraagt. Verder blijkt uit de tabel dat meer dan 90 % van de toevoeging wordt teruggevonden, hetgeen op zich een goed resultaat is. Tenslotte valt op, dat de standaarddeviatie van het monsterrivierwater tweemaal zo groot is als van de standaard, hetgeen duidelijk maakt dat voorzichtigheid geboden is, als een methode uitsluitend op zijn merites t.a.v. standaarden wordt beoordeeld.

De methode is dus geaccepteerd, omdat de resultaten binnen de afgesproken grenzen vallen. De afwijkingen zijn echter in het onderstaande nader geanalyseerd, waarbij gebruik is gemaakt van de benadering van Youden, met behulp waarvan de totale fout in een systematische en een toevallige fout gesplitst kan worden.

Het bovengenoemde ringonderzoek is uitgevoerd met een monster X en een monster Y. Het verschil tussen beide monsters is

Afb. 1 - Mathematische formulering van de verwerking volgens Youden van ringonderzoeken.

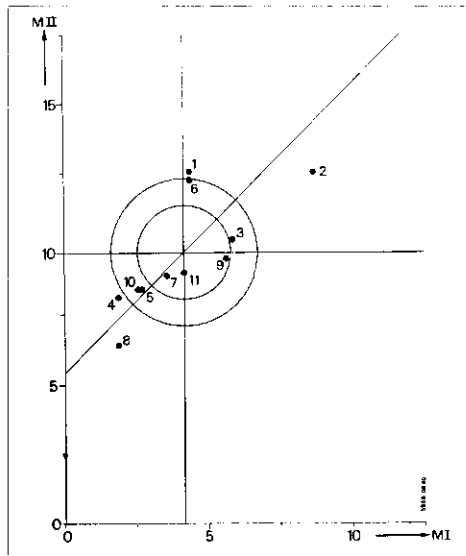
Lab.	no.	1	2	3	...	n	Totaal	Gem.
Monster	x	x ₁	x ₂	x ₃	...	x _n	Σ x	\bar{x}
Monster	y	y ₁	y ₂	y ₃	...	y _n	Σ y	\bar{y}
Verschil	(x-y)	D ₁	D ₂	D ₃	...	D _n	Σ D	\bar{D}
Som	(x+y)	T ₁	T ₂	T ₃	...	T _n	Σ T	\bar{T}

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum (T_i - \bar{T})^2}{2(n-1)}}$$

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum (D_i - \bar{D})^2}{2(n-1)}}$$

$$S_d^2 = 2 S_b^2 + S_r^2$$

S_d = standaarddeviatie van het totaal
 S_r = t.g.v. toevallige fouten
 S_b = t.g.v. systematische fouten



Afb. 2 - Grafische weergave volgens Youden van de resultaten van het ringonderzoek betreffende arseen.

dat Y iets meer van de te bepalen component bevat dan X (X = monster; Y = monster met toevoeging).

De deelnemende laboratoria produceerden resultaten die op de in afb. 1 aangegeven wijze zijn verwerkt. Uit de verschillen is de standaarddeviatie berekend, die het gevolg is van de toevallige fout volgens de formule S_r (zie afb. 1).

De standaarddeviatie die het gevolg is van het totaal aan fouten volgt uit de formule S_d (zie afb. 1).

Terwijl de standaarddeviatie die het gevolg is van de systematische fout (S_b) gevonden wordt uit

$$S_d^2 = 2 S_b^2 + S_r^2$$

De resultaten van X en Y zijn tegen elkaar uitgezet in afb. 2.

Het snijpunt van het assenstelsel wordt gegeven door de gemiddelden van X en Y. De beide cirkels hebben een straal van resp. $1,552 S_r$ en $2,448 S_r$. Wanneer 70 % van de waarden binnen de 1e cirkel en 95 % van de waarden binnen de 2e cirkel zouden liggen dan zouden uitsluitend toevallige fouten de resultaten beïnvloeden. Uit afb. 2 is duidelijk, dat dit niet het geval is. Uit de ligging van de punten in het 1e en 3e kwadrant valt op te maken dat er naast toevallige ook systematische fouten voorkomen.

In het 1e kwadrant liggen daarbij de resultaten die systematisch verhoogd zijn en in het 3e kwadrant de resultaten die systematisch verlaagd zijn.

Gezien het bovenstaande lijkt het mogelijk de resultaten van de getoetste methode verder te verbeteren als vooral de systematische fouten kunnen worden beperkt.

Zware metalen in chemicaliën

Het is duidelijk, dat het voor de toe

passen analysemethode verschil maakt of het gehalte aan lood, cadmium of kwik in zuiver water bepaald wordt of in een 30 of 40 % oplossing van een zout in water. De neiging bestaat om ook voor dit soort monsters de toepasbaarheid van atomaire absorptie spectrofometrie te toetsen. Desalniettemin is dit zonder meer niet mogelijk aangezien de niet-specifieke achtergrondsignalen van het zout dat in hoge concentratie aanwezig is, niet meer zijn te compenseren tijdens de meting. Het gebruik van de atomaire absorptie lijkt alleen nog in die gevallen mogelijk, waar het te bepalen element voorafgaande aan de meting gescheiden wordt van de moederoplossing.

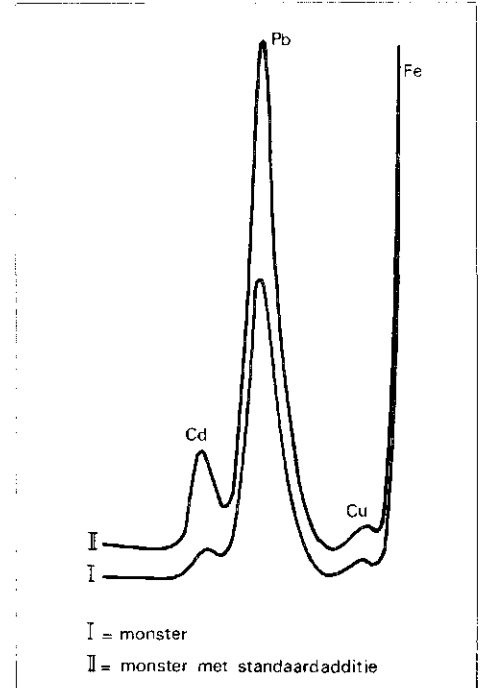
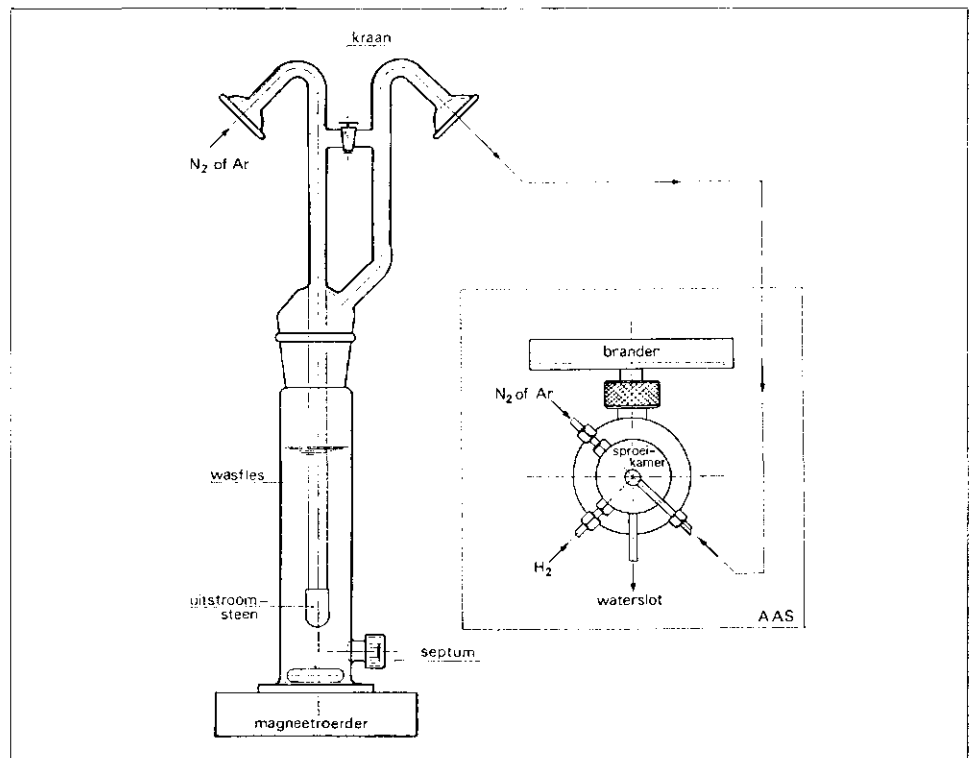
Daarvoor bestaan in de praktijk bekende mogelijkheden, t.w.:

kwik — vlamloze atomaire absorptie; arseen — arinevorming gevolgd door meting van atomaire absorptie met de zgn. koude vlam.

Naar onze eigen ervaring is de bepaling van arseen in een oplossing van een aluminiumzout goed uitvoerbaar via de arsinegenerering.

Het arsine wordt gemaakt d.m.v. toevoegen van natriumborohydride in loog, dat via het septum (zie afb. 3) in de oplossing wordt geïnjecteerd. Door middel van roeren wordt een goede menging en daarmee optimale reactie van het arseen verkregen. Dit laatste is niet het geval als men gebruik maakt van de zgn. natriumborohydride-pil, die immers langs een volstrekt willekeurig tracé de

Afb. 3 - Analysesysteem voor arseen.



Afb. 4 - Recordersignaal van de meting van lood, koper en cadmium in ferri-chloride met behulp van anodische stripping voltammetrie.

oplossing doorkruist, waardoor van een homogene reactie geen sprake kan zijn. Naast het toepassen van een uitdrijfmethode kan in principe ook worden gedacht aan scheiding door middel van extractie of ionenuitwisseling.

Polarografie kan voor een aantal elementen als meetmethode een uitstekend alternatief

voor atomaire absorptie zijn. Metingen van lood en cadmium in 40 % ferrichloride gaven op dit gebied hoopgevende resultaten (zie afb. 4).

Zwevende stofgebonden zware metalen

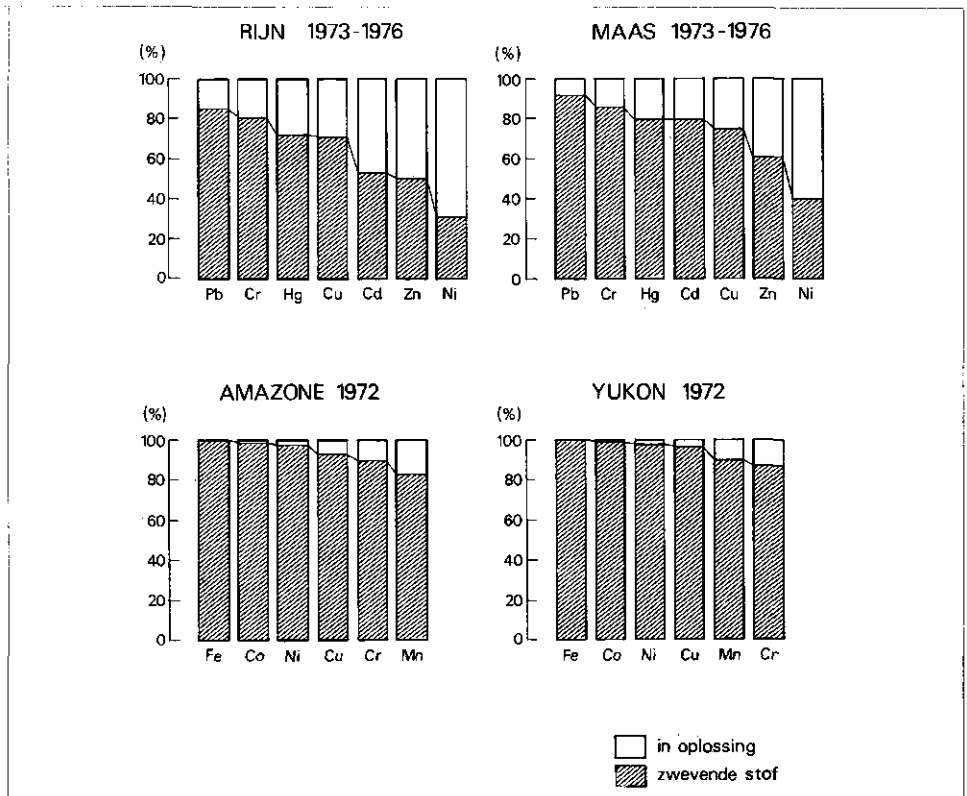
De genoemde referentievoorschriften zijn geschikt voor het bepalen van zware metalen in helder water en zoals reeds gesteld: oppervlaktewater is niet helder. Uit oogpunt van de berekening van de belasting van de rivieren met zware metalen en het vaststellen van de kwaliteit is het echter noodzakelijk te beschikken over goede en reproduceerbare methoden om zware metalen, die aan zwevende stof zijn gebonden, te kunnen bepalen. Ook komt zwevende stof niet uitsluitend in de bron (rivier- en oppervlaktewater) voor, maar ook in diverse stadia van de drinkwaterbereiding vindt de vorming en verwijdering van vaste deeltjes, waaraan zware metalen geabsorbeerd zijn, plaats. Ook de retentie van zware metalen in het watervoerende pakket van infiltratiegebieden kan pas goed worden vastgesteld, als betrouwbare methoden voor metalen aan zwevende stof (of in slib) operationeel zijn. Teneinde het inzicht in deze problematiek te verdiepen is onder auspiciën van de genoemde subgroep bij het KIWA een literatuurstudie uitgevoerd waarin verschillende aspecten van de problematiek van aan zwevende stof gebonden zware metalen aan de orde komen, zoals vóórkomen en transport in oppervlaktewater, fysisch chemisch onderzoek aan slib, invloed van spore-elementen op biochemische processen, richtlijnen etc. en de prestaties van de zuivering ten aanzien van zware metalen. Twee aspecten verdienen in dit kader de aandacht.

1e. Het verschil tussen verontreinigde en niet-verontreinigde rivieren.

In afb. 5 is van een aantal rivieren de verdeling van verschillende metalen over het slib en de opgeloste fase aangegeven, waarbij helaas niet te achterhalen was, hoe deze gehalten zijn bepaald. Niettemin valt op dat ruwweg de fractie die aan zwevende stof gebonden is afneemt naarmate de rivier naar de algemeen geldende opvatting meer kunstmatig vervuild is.

2e. Het tweede punt dat de aandacht vraagt is de relatie tussen de grootte van het slibdeeltje en de bijdrage tot het gehalte aan zware metalen.

Uit het werk van de groep van De Groot van het Instituut voor Bodemvruchtbaarheid te Haren (Gr.) blijkt dat de bijdrage van de kleinste deeltjes relatief hoger is. Uit afb. 6 blijkt, dat het gehalte aan zware

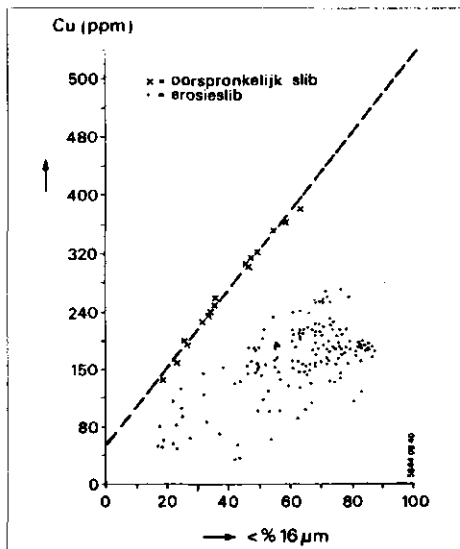


Afb. 5 - De gemiddelde verdeling van zware metalen over de opgeloste en vaste fase in Rijn, Maas, Amazone en Yukon.

metalen stijgt, naarmate de fractie $< 16 \mu\text{m}$ in het slib toeneemt.

In de afbeelding wordt onderscheid gemaakt tussen oorspronkelijk slib en erosieslib. Hierbij wordt onder oorspronkelijk slib verstaan het slib dat bij normale afvoer wordt meegevoerd, en hoofdzakelijk afkomstig is uit de brongebieden van de rivier, terwijl onder erosieslib het slib wordt verstaan, dat bij hoge afvoer wordt meegevoerd en zich afzet in uiterwaarden

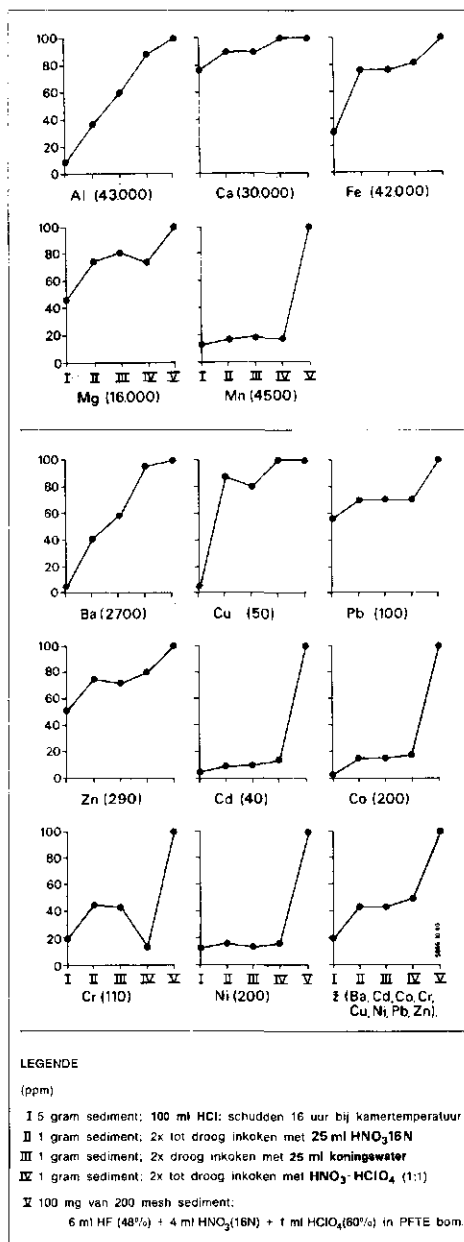
Afb. 6 - Verband tussen het kopergehalte en het percentage van de fractie met deeltjesgrootte kleiner dan 16 micron.



etc. Bij snelfiltratie wordt de zwevende stof verwijderd en daarmee ook de aan de zwevende stof gebonden zware metalen. Het lijkt van belang vast te stellen welke fractie van de zwevende stof verwijderd wordt zodat de betekenis daarvan voor het gehalte aan zware metalen nader gepreciseerd kan worden.

In de literatuur worden een beperkt aantal resultaten vermeld van onderzoeken, waarbij getracht is een aantal analysemethoden voor zware metalen in slib te vergelijken. Eén van de belangrijkste onderzoeken op dit gebied is verricht door Agemiam en Chau, die sediment van Lake Ontario hebben onderzocht, waarbij verschillende analysemethoden (I t/m V) zijn toegepast. In afb. 7 zijn een aantal resultaten van dit werk samengevat, waarbij de opbrengst van methode V steeds op 100 % is gesteld. Het valt op, dat de verschillende elementen zich verschillend gedragen. Wat de zware metalen betreft kan onderscheid gemaakt worden tussen enerzijds de groep Ba, Pb en Zn en anderzijds Cd, Co, Cr en Ni. Voor deze laatste groep geldt dat er een groot verschil is tussen de opbrengst van methode IV en V, terwijl dat bij de eerstgenoemde groep veel minder het geval is.

Een dergelijk onderzoek, met het doel om een voor de waterleidinglaboratoria goed bruikbare analysemethode vast te stellen, zal in 1979 worden uitgevoerd aan zwevende stof



Afb. 7 - Totaalgehalten van metalen in sediment van Lake Ontario, alsmede opbrengst-percentages bij verschillende extractie methoden (naar Agemian en Chau, 1976).

dat uit rivierwater zal worden geïsoleerd, alsmede zwevende stof zoals zich dat in het zuiveringsproces van de Duinwaterleiding van 's-Gravenhage voordoet. De laboratoria van DWL Den Haag en het KIWA zullen zich ieder met een deel van dit onderzoek belasten.

Literatuur

Agemian, H.; Chau, A. S. Y. *Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments.* The Analyst, 101 (1976) 1207.
 Groot, A. J. de; Zschuppe, K. H. *Koper in de Nederlandse Delta.* TNO-nieuws, september 1972.
 Meent, W. van de; Dibbets, G. *Voorkomen en gedrag van zwevende stof gebonden metalen in relatie tot de drinkwatervoorziening.* KIWA, Rijswijk ZH, in voorbereiding.
 Gibbs, R. J., Science, 180 (1973), 71.



Nederlandse Vereniging voor Afvalwaterbehandeling en Waterkwaliteitsbeheer

Vergaderschema 1979

- 15 maart, Lelystad: Workshop voor laboratoriumpersoneel (IV).
- 6 april, Utrecht: Zuiveringsmogelijkheden voor de industrie (III).
- 25 april, Utrecht: Rioleringsstelsels, aantasting en stankproblemen (II).
- 16 mei, Utrecht: Voorjaarsvergadering. Beleidsinstrumenten in het waterbeheer (I - IV).
- 15 juni, DSM-Limburg: Bezoek nieuwe DSM-afvalwaterzuiveringsinstallatie (III).
- 23 september/7 oktober, USA: Buitenlandse excursie (Bestuur).
- 10 oktober, Delft: Najaarsvergadering. Programma van onderzoek aan TH en TNO (I).
- 26 oktober, Apeldoorn: Veiligheid en Arbeidshygiëne (III).
- 28 november, Utrecht: Beheer en onderhoud van rioolstelsels (II).

Beleidsinstrumenten in het waterbeheer

De voorjaarsvergadering op 16 mei 1979 te Utrecht heeft als thema 'Beleidsinstrumenten in het waterbeheer'. Sprekers zijn ir. F. C. Prillewitz, Hoofd van de Directie Natuurbehoud en Openlucht-recreatie van het ministerie van CRM over 'Doelstellingen van het waterbeheer vanuit natuurbehoud en openlucht-recreatie'; dr. J. H. Dewaide, Hoofd van de Sector Water, Directie Milieuhygiëne van het Ministerie van VOMIL over 'Waterkwaliteitsbeheer nieuwe stijl' en ir. M. A. van Weel, Hoofd van de afdeling Waterhuishouding — 'Nu en morgen'.



Vereniging van Exploitanten van Waterleidingbedrijven in Nederland

Vergaderingen

- 17 april 1979, 10.00 uur: Werkgroep Herziening Aanbevelingen,

- Jaarbeurs, Utrecht.
- 19 april 1979, 10.15 uur: Commissie Regeling voor de Erkenning van Watertechnische Installateurs, VEWIN-kantoor.
- 23 april 1979, 10.30 uur: Speurwerkcommissie, VEWIN-kantoor.
- 24 april 1979, 10.15 uur: RIG Noord, NV Waterleiding Friesland, Leeuwarden.
- 26 april 1979, 10.30 uur: Dagelijks Bestuur, VEWIN-kantoor.
- 3 mei 1979, 10.15 uur: College van Bedrijfsdirecteuren, VEWIN-kantoor.
- 4 mei 1979, 10.00 uur: RIG Oost, WMG, Velp.
- 9 mei 1979, 10.30 uur: Commissie Werkbladen Drinkwaterinstallaties, Jaarbeurs, Utrecht.
- 11 mei 1979, 16.00 uur: Commissie voor de Examens in de Waterleidingstechniek, Chalet Royal, Den Bosch.
- 15 mei 1979, 9.50 uur: Commissie Leerprogramma's Waterleidingstechniek, WMN, Utrecht.
- 16 mei 1979, 13.00 uur: Dagelijks Bestuur, Waterleidingbedrijf Midden-Nederland, Utrecht.
- 16 mei 1979, 14.00 uur: Bestuur, Waterleidingbedrijf Midden-Nederland, Utrecht.
- 17 mei 1979, 10.00 uur: Orgaan van Overleg Inspectie van de Volksgezondheid-VEWIN, VEWIN-kantoor.

Ter inzage gelegde octrooiaanvragen

- Nadere inlichtingen zijn verkrijgbaar bij de Octrooiraad, Patentlaan 2, Rijswijk, tel. 070 - 907616.
- 7710010b - Inrichting voor het distilleren van water uit waterige oplossingen, zoals zeewater. Esmil BV, Stationsstraat 48 te Amersfoort.
- 7809229 - Werkwijze voor het zuiveren van afvalwater. National Tax Administration Agency en Toho Zinc Company Limited beide te Tokio en The Hokuren Federation of agricultural cooperative associations te Hokkaido, Japan.
- 7808963 - Automatische klepinrichting voor sanitaire leidingen voor het afvoeren van gebruikt water. Sture Ericson te Wilrijk, België.
- 7808964 - Sanitaire installatie voor het afvoeren van gebruikt water met sifon. Sture Ericson te Wilrijk, België.
- 7808867 - Tapkraan. Friedrich Grohe Armaturenfabrik GmbH & Co. te Hemer, BRD.
- 7808868 - Tweewegkraan. Friedrich Grohe Armaturenfabrik GmbH & Co. te Hemer, BRD.
- 7806994 - Orgaan voor het tegengaan van terugstromen. Firma Alfred Weletzko Apparatebau te Gevelsberg, BRD.