

Continue meting van kwaliteitsparameters van water

1. De samenstelling van zoet water

In de hydrologie worden vanouds de kwantitatieve aspecten van de waterhuishouding bestudeerd, pas in de laatste jaren bleek het noodzakelijk om ook de kwaliteit van het water in de beschouwingen te betrekken. De waterkwaliteit hangt echter af van de kwantiteit van de verontreinigingen en kwantitatieve analyses zijn nodig om die waterkwaliteit te bepalen.

Vaak zijn er discrepanties tussen de uitdrukkingwijzen van de beoefenaren van beide disciplines. De hydroloog spreekt



H. F. W. KLEIJN
Docent Technische
Hogeschool Delft

over de alkaliteit van een water dat volgens de chemicus niet alkalisch is. En voor de chemicus klinkt het vreemd dat een water tegelijkertijd een alkaliteit en een aciditeit kan bezitten. Wat de maateenheden betreft leven we in een overgangstijd. Hydroloog en civielingenieur houden vast aan mg per liter en de chemicus rekent met mmolen per liter en ook nog met milli-equivalenten per liter en zo wordt het calcium- en magnesiumgehalte opgegeven in mg l^{-1} , maar de hardheid in mmol l^{-1} en tot voor kort in meq l^{-1} .

De eigenschappen van aluminium- en staallegeringen zijn sterk afhankelijk van geringe bijmengselen van andere bestanddelen, maar een gehalte van $10^{-3} \%$ van een vreemde stof is nog maar juist aan te tonen. In oppervlaktewater daarentegen is bijv. 1 mg l^{-1} van een zwaar metaal, $0,01 \text{ mg l}^{-1}$ van fenolen of $0,001 \text{ mg l}^{-1}$ van een pesticide aanwezig. Dit komt overeen met gehalten van resp. 10^{-4} , 10^{-6} en $10^{-7} \%$. De analytische chemie is in staat deze uiterst geringe verontreinigingen niet alleen aan te tonen, maar ook kwantitatief te bepalen, zij het in sommige gevallen met vrij grote fouten.

Tussen zuiver en verontreinigd zoet water in de natuur is maar weinig onderscheid wat het watergehalte betreft: dit is altijd groter dan of gelijk aan 99,9 % (tabel I). De meeste zuivere chemicaliën halen dit percentage niet.

De gemiddelde samenstelling van zoet water, die sterk wordt bepaald door de grote meren op de grens van Canada en de Verenigde Staten, is gegeven in tabel II [1]. Zeven ionen vormen de hoofdbestanddelen nl. de positieve ionen natrium, kalium, calcium en magnesium en de negatieve

TABEL I - Samenstelling en verontreiniging van water.

	mg l^{-1}	% H_2O
grondwater Veluwe	50	99,995
hard grondwater Zuid-Holland	900	99,81
Rijnwater (slib)	500 - 900 20 - 65	99,95 - 99,91
afvalwater	—	97 - 99,9
	mg l^{-1}	% verontreiniging
zware metalen	1	10^{-4}
fenolen	0,01	10^{-6}
pesticiden	0,001	10^{-7}

TABEL II - Gemiddelde samenstelling van zoet water.

	mg l^{-1}	mmol l^{-1}
Na^+	8,4	0,36
K^+	3,1	0,08
Ca^{2+}	29,8	0,74
Mg^{2+}	5,0	0,21
HCO_3^-	104	1,71
Cl^-	8,2	0,23
SO_4^{2-}	35,5	0,18
NO_3^-	1,2	0,02
SiO_2	17,1	0,28
PO_4^*	0,33	0,0035
O_2	11	0,34
N_2	18,5	0,66
CO_2	0,7	0,016
A	0,8	0,020
totaal	ca. 257	
		0,026 %

* aanwezig als HPO_4^{2-} en H_2PO_4^-

TABEL III - Indeling van de chemische bestanddelen van water.

Hoofdbestanddelen (major constituents) groter dan 3 mg l^{-1} of $0,05 \text{ mmol l}^{-1}$					
Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	K^+		
HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-			
H_4SiO_4	O_2	N_2	(humuszuren)		
Overige bestanddelen (minor constituents) $0,1 - 3 \text{ mg l}^{-1}$					
NO_3^-	Fe	Mn^{2+}	NH_4^+	CO_2	PO_4
Sporen (spore-elementen en overige organische stoffen) (trace constituents) kleiner dan $0,1 \text{ mg l}^{-1}$					
zware metalen aminozuren suikers vitaminen enz.					

ionen waterstofcarbonaat, chloride en sulfaat. Het meest voorkomende negatieve ion is waterstofcarbonaat, terwijl een bijna equivalente hoeveelheid calcium het belangrijkste positieve ion vormt. Daarnaast is veel silicumdioxide aanwezig, waarschijnlijk als H_4SiO_4 .

Tenslotte lost in oppervlaktewater een belangrijke hoeveelheid stikstof- en zuurstofgas op en behoort humuszuur — een

groep van stoffen waar betrekkelijk weinig van bekend is — in de meeste watersoorten ook tot de hoofdbestanddelen. De grenzen tussen hoofdbestanddelen, nevenbestanddelen en sporen (zie tabel III) zijn natuurlijk willekeurig gekozen, maar de indeling is belangrijk omdat de aandacht tegenwoordig voornamelijk gericht is op sporen en enkele nevenbestanddelen zoals fosfaat en stikstofverbindingen, maar de eigenschappen van het water en ook de analyse van de sporen beïnvloed worden door de variaties in de hoofdbestanddelen.

2. Indeling van de analyses

De bepalingen van de bestanddelen van water zijn te verdelen in een aantal categorieën, die sterk verschillen wat de bereikbare nauwkeurigheid en juistheid van de uitkomsten betreft.

A. Standaardmonsters zijn makkelijk te bereiden en zijn stabiel. Tot deze categorie behoren ionen als calcium en chloride. De interpretatie van de resultaten biedt geen moeilijkheden. Als het om sporen van zware metalen gaat, worden de fouten uiteraard groter doordat het gehalte in veel gevallen niet ver van de grens van aantoonbaarheid ligt.

B. De bereiding van standaardmonsters is moeilijk en de monsters zijn niet stabiel. Opgeloste zuurstof en kooldioxide zijn hiervan voorbeelden. Bij de calibratie van een zuurstofmeter behelpt men zich met oplossingen die bij een bepaalde temperatuur verzadigd zijn t.o.v. lucht of iijkt men standaardmonsters met de methode van Winkler. Een oplossing die een bepaalde concentratie kooldioxide bevat is moeilijk op betrouwbare wijze te bereiden en te bewaren.

C. Er wordt een groep van stoffen bepaald, bijv. fenolen of aniondetergenten. De bijdrage per mol van elke stof van de groep kan dan verschillen. De mogelijkheid bestaat dat tot de groep behorende stoffen geen bijdrage leveren en dat stoffen die niet tot de groep gerekend kunnen worden toch het resultaat beïnvloeden. Een dergelijke bepaling kan alleen een globale indruk geven van het gehalte van water aan deze stoffen.

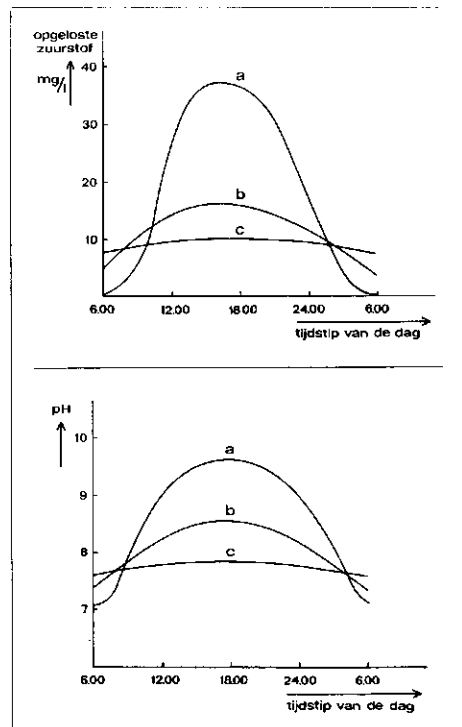
Bij de kleurreactie met amino-antipyrine op fenolen geven chloorfenolen een kleine bijdrage, sommige op de paraplats in de benzeenkern gesubstitueerde fenolen geen kleur en aromatische aminen wel een kleur. Een andere kleurreactie op fenolen, berustend op een ander mechanisme zal sterk afwijkende uitkomsten geven. De uitkomst van de analyse zal ook sterk afhangen van de keuze van de samenstelling

van het standaardmonster. Bij de bepaling van fenolen wordt veelal fenol zelf als standaard gekozen maar voor die gevallen waarin de samenstelling van de groep van stoffen bij benadering bekend is, verdient het aanbeveling een mengsel van stoffen als standaardmonster te kiezen waarvan de samenstelling overeenkomt met die van de watermonsters.

D. Water bevat ook groepen van stoffen die onvoldoende kunnen worden gekarakteriseerd, bijv. lignine, humuszuren, aardoliemengsels. Het is dan geboden een bepaalde methode zeer nauwkeurig vast te leggen daar de hoeveelheid die geïsoleerd en bepaald wordt, sterk afhankelijk is van de wijze van werken. De keuze van standaardmengsels is hier uiteraard arbitrair. Tot deze categorie behoort ook de bepaling van een groep van stoffen die zo omvangrijk is dat een gezamenlijke isolatie of bepaling op bezwaren stuit door de uiteenlopende eigenschappen van de stoffen. Daarom hebben de bepaling van de organische stoffen en die van de opgeloste stoffen slechts waarde als voorlopige oriëntatie. Wel kunnen zij de graad van verwijdering bij een zuiveringsproces vastleggen en de verhouding van de parameters onderling bij gebruik van verschillende methoden zegt iets over de aard van de stoffen in de groep.

E. Bij het onderzoek van water worden criteria gemeten zoals kleur en troebelingsgraad die geen evenredigheid en nauwelijks een correlatie vertonen met de verontreiniging van het water. Dergelijke criteria kunnen alleen gebruikt worden om te controleren of het eindproduct van de zuivering aan minimumeisen t.o.v. kleur of troebelingsgraad volgens een gestandaardiseerde bepalingmethode voldoet. Uiteraard geeft hier een ander voorschrift voor de bepaling andere uitkomsten bij verschillende soorten water.

F. Bij sommige bepalingen komt het voor dat de reactie traag verloopt en wel steeds langzamer naarmate het proces voortschrijdt. Storingen bij lange reaktietijden zijn dikwijls zo hinderlijk dat het gewenst is de reactie af te breken. De analyse levert dan een waarde die met een gedeeltelijk verloop van de reactie overeenkomt, een punt van de kromme die verkregen wordt bij het uitzetten van de hoeveelheid gevormd product of de hoeveelheid verbruikt reagens tegen de tijd. De krommen die het reactieverloop weergeven behoeven in het geheel niet gelijkvormig te zijn bij verschillende soorten water, zodat een vergelijking van uitkomsten alleen zin heeft als het een zelfde watersoort op verschil-



Afb. 1 - Dagelijks verloop van zuurstofgehalte en pH.

- oxidatievrij water met afvalwater
- voedselrijk water
- voedselarm water

lende tijdstippen betreft. Bepalingen van dit type zijn de kaliumpermanganaatproef en de vaststelling van het biochemisch zuurstofverbruik.

G. Organoleptische bepalingen, dus de bepaling van smaak- en reukgetal, zijn bijzonder onzeker. Uitgebreide voorzorgsmaatregelen en een grote groep van goed geselecteerde personen zijn nodig om tot enigszins betrouwbare resultaten te komen.

De bepaling van een chemische parameter kan volgens verschillende methoden gebeuren die zich onderscheiden zowel wat toepassingsgebied als wat nauwkeurigheid en juistheid betreft.

I. De veldmethode heeft het bezwaar dat volstaan moet worden met eenvoudige, makkelijk te vervoeren apparatuur, maar het grote voordeel dat monstervervoer en dikwijls monsterneming overbodig is. Veel grondwater is oververzadigd aan kooldioxide t.o.v. de lucht en bevat weinig of geen zuurstof. Meting ter plaatse van pH, opgeloste zuurstof en ijzer (II) biedt dan grote voordelen.

II. Verreweg de meeste parameters worden volgens een routinemethode in het laboratorium bepaald. Zo'n methode moet snel uitgevoerd kunnen worden en redelijk nauwkeurige en juiste resultaten geven.

III. Een researchmethode dient om geregeld de routinebepalingen te toetsen. Zo'n methode moet zeer nauwkeurige en juiste uitkomsten opleveren, maar mag daarentegen wel bewerkelijk zijn en uitvoering door een ervaren analist vereisen.

IV. Wanneer een researchmethode nauwkeurig is vastgelegd in een genormaliseerd voorschrift kan hij gebruikt worden als referentiemethode, d.w.z. de uitkomsten van de analyses van tevoren gedeponeerde monsters kunnen als bewijsmateriaal dienen bij geschillen.

V. Naast de gewone met de hand uitgevoerde routinemethode in het laboratorium komt de gemechaniseerde routinemethode (dikwijls geautomatiseerd genoemd) steeds meer in zwang vanwege de besparing van tijd en personeel waartegenover echter hoge aanschaffingskosten van de apparatuur staan. Een voorbeeld zijn fosfaat-, ammonium-, ijzerbepalingen enz. met de auto-analyser.

VI. Plaatsing van de apparatuur op de monsterplaats maakt monstervervoer overbodig en monsterneming eenvoudiger. Intermittierend worden monsters genomen en bepaald of elektrodes meten continu in de monsterstroom.

VII. Sporen kunnen ook bepaald worden volgens de cumulatieve methode. Een monsterstroom van 1 of 10 m³ wordt gedurende een tijdsverloop van ongeveer een week door een kolom met actieve kool, door een apparaat voor continue extractie of door een kolom met ionenwisselaar gevoerd. Daarna vindt in het laboratorium het verwerken en bepalen plaats.

3. Monsterneming

Bij de analyse van oppervlaktewater met zijn wisselende samenstelling is de bemonstering de zwakste schakel in de ketting. Hierbij kunnen zulke grote fouten optreden dat een nauwkeurige chemische analyse van het monster geen zin meer heeft. Tot voor kort was iedereen tevreden met veertiendaagse of wekelijkse bemonstering van de Rijn op ongeveer tien punten verdeeld over de gehele loop van de rivier. Maar één monster van één liter, elke week genomen bij Lobith, verhoudt zich tot de wekelijkse gemiddelde afvoer als 1 : 10¹² en kan onmogelijk representatief zijn. Bij oppervlaktewater en vooral bij rivieren zijn er grote variaties van de parameters afhankelijk van de volgende factoren.

1. De plaats van bemonstering bijv. bij het oppervlak of dicht bij de bodem, bij een rivier middenin of dicht bij de oever,

aan de linker- of aan de rechteroever van een rivier, is van invloed [2].

2. Het monster kan een afwijkende samenstelling hebben als het water zwevende stof bevat of bedekt is met een olielamelle of als twee verschillende waterstromen op de monsterplaats nog onvolledig gemengd zijn.

3. De tijd en frekwentie van de monsterneming zijn van belang. Parameters kunnen af- of toenemen met de tijd en soms is er een dagelijks verloop zoals bij zuurstofgehalte en pH (afb. 1) [3]. Toppen van zeldzaam voorkomende stootbelastingen worden niet gevonden bij wekelijkse of dagelijkse monsterneming.

4. In sommige gevallen zal er een variatie van de parameter zijn met de afvoer van de rivier en in geval van sterk wisselende afvoeren is het trekken van een samengesteld monster op zijn plaats. Proportionele monsterneming is wenselijk om de totaal afgevoerde verontreiniging te schatten.

5. Het materiaal van het monstervat mag geen veranderingen in het monster teweeg brengen. Adsorptie van metaalionen kan voorkomen worden door de pH van het monster op 1,5 te brengen. Voor een analyse van metaalionen zijn kunststofvaten geschikt maar voor de bepaling van sporen organische stoffen zal een glazen vat kunnen dienen.

6. Het transport en de bewaring van monsters vereist vele voorzorgen afhankelijk van de te bepalen bestanddelen, afkoeling in een vrieskast, aanzuren, toevoeging van een inhibitor die oxidatie of biologische omzettingen belet.

4. Continue metingen op de plaats van bemonstering

Vele foutbronnen die optreden bij het nemen van monsters kunnen vermeden worden door continue eventueel intermitterende metingen ter plaatse. Er is geen transport en geen kans op bederf bij het bewaren. Het materiaal van het meetvat zal de samenstelling van het erlangs stromende water maar weinig beïnvloeden. Variaties in de afvoer kunnen gelijktijdig gemeten worden. De frekwentie van de metingen kan makkelijk opgevoerd worden, zodat zeldzaam voorkomende stootbelastingen e.d. niet over het hoofd gezien worden. Het dagelijks verloop van sommige parameters is eenvoudig te volgen. De plaats waar het water voor de continue meting wordt onttrokken moet zorgvuldig worden uitgekozen om representatieve metingen te krijgen. Het aantal meetpunten

zal altijd vrij beperkt blijven en is afhankelijk van de kostprijs van de apparatuur die op de meetpunten staat opgesteld. Is één meetpunt voldoende bijv. bij een grensovergang dan kan een klein laboratorium ter plaatse worden gebouwd en ingericht. Maar als een vrij groot aantal meetpunten nodig is zal de opstelling eenvoudig en het aantal parameters dat gemeten wordt beperkt moeten zijn.

Het onderbrengen van de apparatuur in een wagen of boot biedt enerzijds het voordeel dat op verschillende plaatsen afhankelijk van de behoefte metingen uitgevoerd kunnen worden met een vrij uitgebreide apparatuur, maar anderzijds moet eigen krachtopwekking mogelijk zijn en behoren toestellen bestand te zijn tegen schokken en trillingen.

Gemechaniseerde metingen in het laboratorium zijn veel makkelijker uit te voeren dan gemechaniseerde en geautomatiseerde metingen 'on line' in een fabrieksruimte en soortgelijke metingen in het veld blijken nog een stap moeilijker.

Bij een eenvoudige opstelling moet de apparatuur goede metingen leveren bij wisselende temperatuur (bijv. van -10° tot 55° C) en bij veranderlijke vochtigheid (bijv. van 10 % tot 90 % relatief) gepaard gaande met condensatie. Mist, druipend of opspattend water mag geen storing veroorzaken. Zand, stof, zout, schadelijke gassen en dampen mogen de apparatuur niet bereiken. Een zekere ventilatie zal nodig zijn, maar de snelheid van de omringende lucht mag ook bij grote windkracht een waarde van 0,5 m/s niet overschrijden.

Belangrijk is dat de drift zowel van de meting zelf als van de nulwaarde of de referentiewaarde gedurende één of meer weken binnen bepaalde grenzen blijft. Wanneer correctie door middel van ijking plaats vindt mag hierdoor het meetbereik niet in belangrijke mate verkleind worden. Geregelde ijking van de apparatuur is trouwens onontbeerlijk en het is gewenst dat vanuit een centraal regelcentrum de ijking, bijv. bij een vermoedelijke storing, in werking gesteld kan worden. In verband met calamiteiten van kleine omvang moet gezorgd worden voor een voldoende groot meetbereik.

Veelal zal een vaste meetpost aangesloten zijn op het elektriciteitsnet, maar als dit niet het geval is zal de spanning van de voeding over het traject van -12% tot $+10\%$ van de effectieve waarde mogen afwijken zonder dat dit een vergroting van de meetfout geeft. De elektrische en magnetische velden van de stroombron mogen evenmin storingen teweeg brengen [4]. Vuilafzettingen op elektrodes of op cuvetwanden moeten met behulp van ultrasone

trillingen, door periodieke mechanische verwijdering of op andere wijze bestreden worden.

De apparatuur moet zo gebouwd worden dat lekkages, verstoppingen in leidingen en gasvorming in een buisje of aan een elektrode vrijwel uitgesloten zijn daar anders het toestel uitvalt en tussentijdse controle noodzakelijk is. Het is verder zaak de toestellen goed te beschermen tegen baldadigheid van de jeugd, sabotage van kwaadwillenden en vernieling door dieren. De apparatuur moet eenvoudig gehouden worden om storingen te beperken. Methoden waarbij het chemicaliënverbruik gering of nihil is verdienen de voorkeur.

Na deze lange opsomming van mogelijke storingen is het niet te verwonderen dat bij de installatie van nieuwe apparatuur voor continue metingen een lange inwerkperiode met vele kinderziekten regel is. Uiteraard is het verstandig bij het opzetten van een nieuw meetnet te beginnen met één proefinstallatie, waar enkele parameters gemeten worden waarmee reeds elders ervaring is opgedaan (pH, geleidingsvermogen) en pas later over te gaan tot de inrichting van meer meetstations en meting van moeilijker toegankelijke parameters zoals zware metalen en chloor bevattende pesticiden. Aanvankelijk overheerste de mening dat bij de in gebruikneming van een meetnet de analyses in het laboratorium sterk beperkt konden worden. Dit blijkt in de praktijk niet op te gaan, integendeel, als aanvulling van de continue metingen is het interessant andere parameters frekwenter te meten. Het aantal belangrijke parameters en de tijdsintervallen tussen de metingen zal voor elk oppervlaktewater verschillend zijn. Uitgangspunt kan een tabel van Ciaccio zijn (tabel IV) [5]. Om het verloop van de kwaliteit van een weinig verontreinigd water te bestuderen zijn voor 6 of 8

TABEL IV - *Meting van de waterkwaliteit.*

Belangrijke organische bestanddelen	C	en	M
Geleidingsvermogen	C		
Zware metalen			M
Hardheid			W
Vormen van stikstof		D	
Fosfaat en totale fosfor		D	
Opgeloste zuurstof	C	en	M
pH	C	en	M
Totale organische stof			M
Pesticiden			M
Troebelheid	C of D		
Temperatuur	C		
Kleur, reuk			M
Biochemisch zuurstofverbruik			W
Water- en bodemorganismen			M
Micro-organismen (coli)			W
Radio-activiteit			3M

C: continu
D: dagelijks
W: wekelijks
M: maandelijks
3M: driemaandelijks

parameters metingen nodig. Voor de overige grootheden zijn dagelijkse, wekelijkse of maandelijkse metingen voldoende.

Is het water daarentegen sterk verontreinigd en zijn calamiteiten te vrezen dan moet gestreefd worden naar de voortdurende meting van die verontreinigingen (bijv. olie, kwik, cadmium, lood, organische chloorverbindingen). In afhankelijkheid van de concentratie en de categorie van de analyse (verg. hoofdstuk 2) zijn de mogelijkheden van juiste, weinig spreiding vertonende continue metingen nogal beperkt.

5. Toepassing van continue metingen

Continue metingen worden toegepast bij de bereiding van drinkwater en de zuivering van afvalwater voor controle en eventueel voor regeling van het proces. Er is dan geregeld toezicht op de juiste werking van de apparatuur. Dit is niet het geval wanneer oppervlaktewater continu wordt gecontroleerd. Toch is de voortdurende meting van verontreinigd rivierwater al zestig jaar geleden begonnen.

In 1913 en 1914 werden op vijf plaatsen aan de Werra — een riviertje in midden Duitsland dat sterk verontreinigd afvalwater van de kalimijnen afvoert — toestellen voor de meting van het geleidingsvermogen opgesteld. De meetcel had kool-elektroden en de waarnemingen werden door schrijvers vastgelegd. Automatische monsterneming vond plaats aan de Werra en andere riviertjes vanaf 1926 en 1927. Tegenwoordig is er een meetnet met 38 monsterplaatsen voor de verontreinigde zijrivieren van Weser en Elbe op de grens van West- en Oost-Duitsland. De meeste metingen vinden dagelijks plaats maar bij twee stuwen wordt een aantal parameters continu gemeten.

Sinds 1955 worden in de Verenigde Staten aan de Delaware een aantal parameters continu gemeten. Meer bekend is het meetnet voor de Ohio [6]. De Ohio heeft een lengte van 1370 km. Het stroomgebied strekt zich uit over acht staten en is even groot als Nederland en West-Duitsland samen. Er wonen 19 miljoen mensen. Daar de Ohio een regenrivier is varieert de afvoer sterk, de maximale afvoer is 90 maal de minimale. In de bovenloop van de rivier bevindt zich in de streek van Pittsburgh drie vierde van de staal- en kolenindustrie van de Verenigde Staten. Bij Cincinnati is staal-, olie- en chemische industrie. In veel opzichten is de Ohio dus vergelijkbaar met de Rijn. De Ohio River Valley Water Sanitation Compact (Orsanco) installeerde in 1960 een prototype voor continue meting van zeven parameters. In 1965 waren 13 vaste meetstations en één mobiel geïnstalleerd. Zes van de zeven parameters worden

TABEL V - Continue meting van parameters in de Verenigde Staten (juli 1968).

	aantal stations
Temperatuur	871
Geleidingsvermogen	241
Opgeloste stoffen	42
Zuurstof	85
pH	77+16*
Troebelheid	31
Zwevende stoffen (sediment)	25
Fosfor	23
Radio-activiteit	21

* Meting in het veld resp. in het laboratorium.

langs elektrische weg gemeten. De zeven parameters zijn temperatuur, geleidingsvermogen, pH, opgeloste zuurstof, chloride, zonnestraling en redoxpotentiaal. De gegevens worden ontvangen en verwerkt in een centrale post, die zich in Cincinnati bevindt. Ook bij andere rivieren in de Verenigde Staten zijn continue meetstations ingericht: Patuxent (1963, 8 parameters), Potomac (1966), Hudson (sinds 1967 - 1968) enz. Vele stations meten één of twee parameters. Tabel V [7] geeft een overzicht.

Om het grote aantal gegevens te kunnen hanteren worden de metingen van alle 24.000 bemonsteringsplaatsen in de Verenigde Staten opgeslagen in een computer van de Environmental Protection Agency in Washington (Storet system of data). Europa is achtergebleven met de opstelling van apparatuur voor continue metingen. Een uitzondering vormt de Trent in Engeland waar sinds 1964 zes parameters continue worden bepaald. In 1971 is aan de Rijn bij Bimmen in West-Duitsland tegenover Lobith een laboratorium geopend waar ook continue metingen worden uitgevoerd. Frankrijk meet sinds 1972 in Boran sur Oise zes parameters continu. In Nederland is een opstelling voor continue metingen vanaf 1972 in Jutfaas in werking en er worden twee drijvende laboratoria ingericht o.a. voor continue metingen die bij Lobith en Eijsden gestationeerd zullen worden. Ten slotte wordt een proefmeetstation in de Maas bij Lith gebouwd. Naast deze monsterplaatsen waar een aantal parameters voortdurend gevolgd worden, zijn er in Europa vele meetstations waar één of twee parameters continu geanalyseerd worden. Zo meet Rijkswaterstaat op daarvoor in aanmerking komende plaatsen het geleidingsvermogen om de menging van zoet en zout water onder invloed van de getijden na te gaan.

6. Continue metingen langs optische weg

De bepaling van de meeste parameters voor de waterkwaliteit gebeurt in het laboratorium langs spectrofotometrische weg. Toevoeging van een aantal reagentia geeft een gekleurde oplossing als de te bepalen component in

het water aanwezig is. De absorptie van monochromatisch licht wordt gemeten en de hoeveelheid geabsorbeerd licht is een maat voor de concentratie van die component. De uitvoering van deze nat-chemische methode kan gebeuren in geheel gemechaniseerde apparatuur. Het eerste toestel van die aard, de Auto-Analyzer kwam in 1957 in de handel. Aanvankelijk lag het voornaamste toepassingsgebied op het terrein van de klinische chemie waar de media waarin gemeten wordt — bloedserum, urine — een vrijwel constante samenstelling hebben en storingen betrekkelijk makkelijk opgeheven kunnen worden. Geleidelijk is het terrein van toepassing uitgebreid tot allerlei analyses in het laboratorium. In 1967 - 1968 is het toestel gebruikt voor continue metingen bij de Hudson en wel voor twaalf parameters: ammoniumion, nitrietion, nitraation, COD, fenol, aniondetergenten, sulfaat, fluoride, ijzer, fosfaat, titratie tot pH 8,3 en titratie tot pH 4,6 [8].

Uit dit uitgebreide en flexibele programma blijkt hoeveel analyses langs optische weg mogelijk zijn. Maar sommige van de parameters, COD, fenol en aniondetergenten behoren tot categorieën van analyses die betrekking hebben op componenten die slecht gedefinieerd zijn (verg. hoofdstuk 2). Gehaltes van andere componenten zoals nitrietion en ook fenol en aniondetergent kunnen heel klein zijn en zijn daardoor moeilijk met een behoorlijke nauwkeurigheid te bepalen. De bepaling van kool-dioxide door titratie tot pH 8,3 is in het laboratorium onder ideale omstandigheden al een uiterst moeilijke bepaling met veel storingsbronnen. Bezwaarlijk is ook dat veel oplossingen van chemicaliën nodig zijn en dat het toestel erg ingewikkeld is. Bij de eerste proefnemingen ontstonden grote afwijkingen [8]. De basislijn was maar gedurende enkele uren constant en gedestilleerd water moest gedurende een uur door de cellen stromen voordat met zekerheid kon worden aangenomen dat werkelijk de basislijn gemeten werd. De oorzaak hiervan was waarschijnlijk groei van algen en slijm afzettende organismen op de cuvetwand. In de buisjes en slangetjes gaf deze groei een vermindering van de stroomsnelheid en geregeld liet het afgezette materiaal los en gaf storing van de metingen. Een wekelijkse schoonmaak met hypochloriet hielp, maar 's zomers begon aangroeiing alweer na enkele uren. Zwevende stof werd tegengehouden door een glaswol-filter. Dit bleek onvoldoende te zijn, wisselende troebelheid beïnvloedde de metingen en de kleur van het water stoorde eveneens. Verder waren er kinderziekten zoals lekkages en aantasting van glas door hete basische vloeistoffen. De apparatuur was dertig procent van de tijd buiten

werking en de resultaten weken af van de in het laboratorium verrichte analyses van hetzelfde water.

Sindsdien zijn verbeteringen in de apparatuur aangebracht waarbij veel aandacht is geschonken aan de verwijdering van troebelheid. De bij deze apparaten gebruikelijke dialysestap waarbij zowel gesuspendeerde als colloïdale deeltjes verwijderd worden, geeft bij de wateranalyses een te grote teruggang in de concentratie waardoor veel analyses niet meer mogelijk zijn. Beter is een centrifuge met doorstroming, monstername via een continue bewegende filterband of filtratie door twee achter elkaar geschakelde filterpatronen met poriën van resp. 5 en 0,45 μm .

7. Selectieve ionelektroden

Lang is de glaselektrode voor pH-metingen de enige elektrode geweest waarmee een ionconcentratie met behulp van een membraan gemeten kon worden. Sinds 1957 is hierin verandering gekomen en zijn elektroden voor de meting van een vrij groot aantal ionen ontwikkeld. Deze elektroden zijn selectief voor het ion in kwestie, d.w.z. dat andere ionen de meting wel beïnvloeden, maar in geringe mate. De invloed van andere ionen is soms te verwaarlozen. Dit is het geval bij de pH-glaselektrode in verdunde oplossingen tussen pH 2 en 10 en bij de fluoride-elektrode in het gebied van pH 5 en 8.

Het verband tussen het gemeten potentiaalverschil E en de concentratie van het ion c is

$$E = p + q \ln c$$

Hierin zijn p en q constanten (q is afhankelijk van de lading van het ion, de temperatuur en de veroudering van de elektrode). Als een tweede ion (met gelijke lading) de meting beïnvloedt, wordt de formule

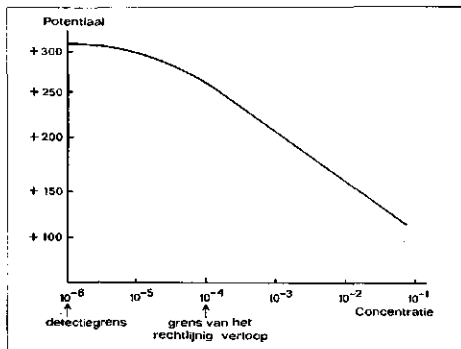
$$E = p + q \ln (c + K c_m)$$

waarin c_m de concentratie van het storende ion is en K de selectiviteitsconstante.

Tabel VI geeft een indruk van de grootte van de selectiviteitsconstante voor twee ionelektroden. Uit de tabel volgt dat zilverion bij metingen met deze natrium-

TABEL VI - Voorbeelden van selectiviteitsconstanten bij ionelektroden.

Natriumelektrode	
K ⁺	0,001
NH ₄ ⁺	0,00003
Ag ⁺	350
H ₃ O ⁺	100
Nitratelektrode	
Cl ⁻	0,004
SO ₄ ²⁻	0,00003
CO ₃ ²⁻	0,002
NO ₂ ⁻	0,04
ClO ₄ ⁻	1000



Afb. 2 - De ijkcurve van een nitratelektrode (potentiaal in mV, concentratie in mol/l).

elektrode afwezig moet zijn en dat gemeten moet worden bij constante pH. De nitratelektrode is eigenlijk van perchloratelektrode die gebruikt kan worden als nitratelektrode wanneer perchloratelektrode afwezig is.

Bijna alle ionelektroden bevatten een vrij dik membraan (0,1 - 5 mm), dat bekende en onbekende oplossing scheidt. Er zijn drie types.

Bij glaselektrodes zorgt een positief ion voor de geleiding door het glasmembraan.

Voorbeelden: H⁺ bij de pH elektrode, Na⁺ bij de natriumelektrode.

De 'solid state' elektrode bevat een kristal of een geperste schijf van een zeer slecht oplosbare ionenverbinding die de elektrische stroom geleidt door verplaatsing van één der ionen. Voorbeelden: de fluoride-elektrode met een kristal van lanthaanfluoride (LaF₃) en de sulfide-elektrode met een schijf van zilver sulfide (Ag₂S).

Bij de derde soort elektroden scheidt een vloeistofmembraan de onbekende oplossing van de bekende. De organische vloeistof kan het ion waar het om gaat uitwisselen.

De nitrate- en de calciumelektrode zijn zo opgebouwd.

pH-meting met een glaselektrode is uitermate geschikt voor continue meting omdat de elektrode specifiek is. Weliswaar is de concentratie van de waterstofionen (eigenlijk hydroniumionen, H₃O⁺) meestal klein, 10⁻⁷ of 10⁻⁸ maar de oplossing is enigszins gebufferd d.w.z. de veel grotere concentraties van kooldioxide en waterstofcarbonaat leggen door een snelle evenwichtsinstelling de waterstofionconcentratie goed vast.

Bij meting van kleine concentraties van metaalionen zal er geen buffering van de metaalionconcentratie zijn, wat de potentiaalinstelling minder stabiel maakt. Dan is er de invloed van andere ionen, waarvoor gecorrigeerd moet worden. Dit kan gebeuren met een computer als de variaties in concentratie van die andere ionen eveneens gemeten worden of door twee of meer elektroden met verschillende selectiviteits-

constanten naast elkaar te gebruiken, maar dit geeft een verlies van nauwkeurigheid als de correctie groot is.

Van belang is de gevoeligheid, de helling van de calibratie- of ijklijn: $\frac{dE}{dc}$ of $\frac{dE}{d \log c}$.

Voor éénwaardige ionen of bij een overgang van één elektron luidt de formule:

$$E = p + 0,06 \log c$$

en voor tweewaardige ionen of bij een overgang van twee elektronen geldt:

$$E = p + 0,03 \log c$$

Dit betekent dat de metingen in het laatste geval onnauwkeuriger zijn en dat driewaardige ionen direct niet goed meetbaar zijn. De responsietijd — de tijd die nodig is om bij concentratieverandering weer een juiste aanwijzing te bereiken — is voor continue metingen voldoende snel, want hij is van de grootte-orde van 3 of 30 seconden.

Behalve door de aanwezigheid van storende ionen kan de juistheid van de meting nadelig beïnvloed worden door de concentratie van alle andere aanwezige ionen. Voor goede metingen moet de ionensterkte van de onbekende oplossing en van de referentievloeistof gelijk zijn.

Complexvorming verlaagt de concentratie van de vrije ionen en kan op een gelijk niveau gebracht worden door aan alle te meten oplossing overmaat complexvormer toe te voegen, maar dit geeft een verschuiving van het meetbereik naar hogere concentratie.

In veel gevallen is het potentiaalverschil ook afhankelijk van de pH. Buffering van de oplossing is dan noodzakelijk.

Een stromende vloeistof vertoont soms een potentiaal verschil t.o.v. de wand. Die stromingspotentiaal ter grootte van enkele mV hangt af van de stroomsnelheid.

Het is dus zaak de stroomsnelheid van de vloeistof ten naastbij constant te houden bij alle metingen.

De detektieregens is bij metingen met ionelektroden van minder belang daar meestal niet beneden de hoger liggende grens van het lineair verloop gemeten wordt. Zo ligt bij de nitratelektrode de onderste grens van het rechtlijnig verloop bij 10⁻⁴ M (6 mg/l) en de detektieregens in de buurt van 10⁻⁶ M (0,06 mg/l) (zie afb. 2).

Indien nodig kan het verloop met de temperatuur gecompenseerd worden, maar bij een symmetrische keten met aan weerszijden van het membraan zoveel mogelijk identieke oplossingen is dit overbodig.

Bij gebruik van een referentie-elektrode moet de monsterstroom door middel van een proportionele pomp gemengd worden met een oplossing die overmaat elektrolyt, overmaat complexvormer en een buffer bevat (afb. 3) [9, 10].

Bij menging met behulp van een proportionele pomp van het monster en een oplossing van bekende sterkte zijn twee ionelektroden nodig (verg. afb. 4). Zijn de elektroden in in de posities S en R geplaatst dan wordt het monster direkt vergeleken met een bekende oplossing. In de posities T en S wordt aan het monster een bekende hoeveelheid van het ion toegevoegd en zijn de elektroden op T en R geplaatst dan kan een ion indirekt worden gemeten. Zo kan voor de meting van sulfaat in het monster gebruik worden gemaakt van twee lood-ionelektroden en loodperchloraatoplossing. De vorming van het slecht oplosbare loodsulfaat geeft een verschil in loodionconcentratie tussen R en T.

In gunstige omstandigheden kan de nauwkeurigheid van de metingen 5 à 10 % bedragen.

Een continue meting van de ionen van zware metalen zal bijzonder moeilijk zijn. Weliswaar lijkt de last uitgedrukt in tonnen per jaar bijzonder groot [11], maar de bijbehorende concentratie in mg/l bij een gemiddelde afvoer is uitermate klein (tabel VII). De bepaling wordt nog bemoei-

TABEL VII - Zware metalen in de Rijn. Gemiddelde jaarlijkse afvoer 70 x 10¹² l.

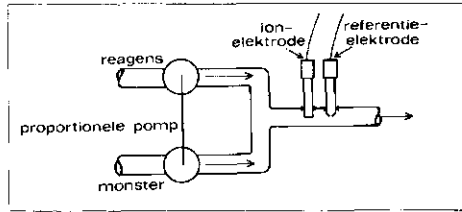
metaal	last in tonnen/jaar	concentratie in mg/l
cadmium	200	0,0029
koper	2000	0,029
kwik	90	0,0013
nikkel	800	0,011
lood	2000	0,029
zink	12500	0,18

lijkt doordat sommige van deze metaalionen voor een groot deel aan het slib geadsorbeerd zijn en doordat bij deze geringe concentraties de complexvorming met de anionen die tot de hoofdbestanddelen behoren en met humuszuur sterk is.

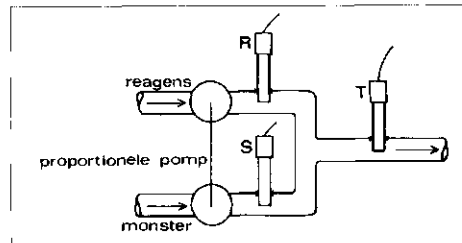
8. Continue metingen met heroplossingsvoltage

Voor het continue meten van kleine concentraties van metaalionen in drinkwater en misschien ook in oppervlaktewater is de anodische heroplossingsvoltage waarschijnlijk meer geschikt [12, 13, 14]. Hierbij worden de te bepalen ionen eerst geconcentreerd door hen neer te slaan als metaal bij een constant potentiaalverschil tussen elektrode en oplossing op een speciale grafiëlelektrode met kwikdruppeltjes op het oppervlak.

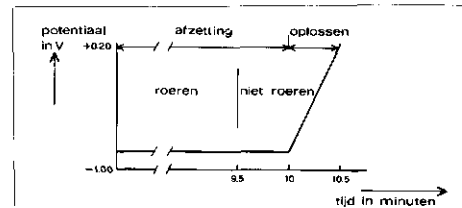
Na een bepaalde tijd wordt de elektrodepotentiaal gelijkmatig verhoogd (afb. 5). De metalen gaan na elkaar in oplossing wat tot uiting komt in het verloop van de stroom (afb. 6). De hoogte van een piek is evenredig aan de metaalionconcentratie.



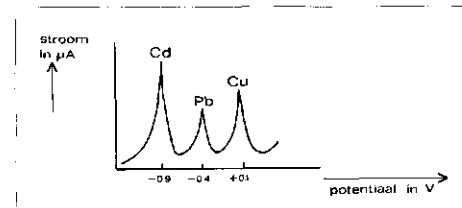
Afb. 3 - Continue meting met een ionelektrode na toevoeging van een oplossing die overmaat elektrolyt, overmaat complexvormer en een buffer bevat.



Afb. 4 - Continue meting met twee ionelektroden.
 $E_S - E_R$ direkte meting
 $E_T - E_S$ bekende toevoeging
 $E_T - E_R$ indirekte meting van een ander ion



Afb. 5 - Heroplossingsvoltage. Potentiaal tegen tijd.



Afb. 6 - Heroplossingsvoltage. Stroom tegen potentiaal.

In het water opgeloste zuurstof geeft ook een stroom. Deze wordt gemeten in een tweede cel waarin zich water zonder metaalionen bevindt. De elektrische schakeling is zo, dat de stroom veroorzaakt door de zuurstof voortdurend wordt afgetrokken (differential anodic stripping voltametry). Op deze wijze is het mogelijk 1 µg/l cadmium-, lood- en koperion te meten (ca. 10⁻⁸ M).

Continue meting van sporen metaalion in drinkwater is realiseerbaar. De pH van het water moet met behulp van salpeterzuur op 2 gebracht worden om complexen te ontleden. De apparatuur wordt geregeld geijkt met een zure oplossing die 10⁻⁸M cadmium, lood en koper bevat. Op deze wijze is de variatie van het lood- en kopergehalte

met de grootte van het waterverbruik goed te meten.

9. Vooruitzichten

Er is een grote vraag naar apparatuur voor direkte voortdurende meting van allerlei verontreinigingen in het water [15]. Maar het is een lange weg van de eerste publikatie van een nieuwe analysemethode via toetsingen door andere onderzoekers, ringonderzoeken van monsters (onderzoek van een zelfde monster in een aantal laboratoria), normalisering van het analysevoorschrift, gemechaniseerde uitvoering in het laboratorium naar continue meting in het veld. En juist nu wint de mening veld dat de uitkomsten van een analyse door de onderzoeker van de optimistische kant worden bekeken [16]. Na lange oefening en veel vallen en opstaan zijn goed kloppende metingen verkregen. Deze worden gepubliceerd en afwijkende waarden worden weggelaten. Het is een wonder dat andere werkers dan minder fraaie resultaten krijgen. Vooral ringonderzoeken — zelfs bij toepassing van gerenommeerde en genormaliseerde methoden — brengen onverwacht grote afwijkingen aan het licht [17, 18]. Dit betekent dat nog veel werk verzet zal moeten worden.

September 1974.

Literatuur

- Gorham, E., *Composition of lowland lake waters*, Limnology and Oceanography, 1957, 2, 22.
- Brinkmann, F. J. J., Zoeteman, B. C. J. Piet, G. J. *Inhomogene kwaliteit van rivierwater met betrekking tot automatische meting*, Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening, Mededelingen 73-5 (1973).
- King, D. L. *Sampling in natural waters in L.L. Ciaccio, Water and water pollution handbook*, New York, 1971, Vol. 2. p. 473 en 475.
- International Electrotechnical Commission, *Expression of the functional performance of electronic measuring equipment*, Publication 359 (1971).
- Durum, W. H., *Chemical, physical and biological characteristics of water resources in L.L. Ciaccio, Water and water pollution handbook*, New York, 1971, Vol. 1, p. 42 en 43.
- Cleary, E. J., *The Orsanco Story* (1967).
- Sayers, W. T., *Water quality surveillance: the federal-state network*, Environm. Sci. Technol. 1971, 5 (2), 114-119.
- O'Brien, J. E. and Olsen, R. A. *Evaluation of an automatic chemical analysis monitor for water quality parameters*, J. Wat. Pollut. Control Fed. 1970, 42, 380-390.
- Camman, K., *Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden*, Berlin 1973, blz. 195-203.
- Orion Research, *The ABC's of monitoring*, Orion Newsletter 1970, 2 (5 en 6), 21-23.
- Tromp, D. *Vervuiling van de zee - algemene beleidsaspecten*, Projekt 1974, 2 (7/8), 291.
- McClelland, N. J. and Mancy, K. H. *Water quality monitoring in distribution systems*,

- J. Am. Water Works Assoc. 1972, 64 (12) 795-803.
13. Allen, H. E., Matson, W. R. and Mancy, K. H. *Trace metal characterization in aquatic environments by anodic stripping voltammetry*, J. Wat. Pollut. Control Fed. 1970, 42, 573-581.
 14. Haring, B. J. *Bepaling van zware metalen in water*, Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening Mededelingen 74-2 (1974).
 15. Ballinger, D. G. *Instruments for water quality monitoring*, Environm. Sci. and Techn. 1972, 6 (2), 130-133.
 16. Hume, D. N., *Pitfalls in the determination of environmental trace metals* in S. Ahuja c.s., *Chemical analysis of the environment*, New York, 1973, p. 3-16.
 17. Analytical Reference Service, Reports, Environmental Protection Agency, Water Quality Office, Cincinnati.
 18. McFarren, E. F. and Lishka, R. J. *Evaluation of laboratory methods for the analysis of water*, in R.F. Gould, *Trace organics in water*, Washington, 1968, p. 253-264.
 19. McFarren, E. F., Lishka, R. J. and Parker, J. H., *Criterion for judging the acceptability of analytical methods*, Anal. Chem. 1970, 42, 358-365.
 20. McNelis, P. J. *Monitoring of water systems* in L.L. Ciaccio, *Water and water pollution handbook*, New York, 1973, Vol. 4, 1357-1430.
 21. Ciaccio, L. L., Cadenas, R. R. and Jeris, J. S., *Automated and instrumental methods in analysis*, in L.L. Ciaccio, *Water and Water pollution handbook*, New York, 1973, Vol. 4, 1431-1555.
 22. Maylath, R. E., *Monitoring New York's waters automatically*, J. Am. Water Works Assoc. 1971, 63 (8), 517-522.

