

RIJKSINSTITUUT VOOR  
VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU  
BILTHOVEN

Rapport nr. 712601002

**Houdbaarheid en conservering van grond-  
watermonsters voor anorganische analyses**

R.F.M.J. Cleven, L.F.L. Gast,

M.E. Boshuis-Hilverdink

December 1995

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van de Directie van het RIVM in het kader van project nr. 712601

This investigation has been performed in order and for the account of the Board of directors of RIVM within the framework of project 712601

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven

tel. 030-2749111, fax 030-272971

## VERZENDLIJST

- 1 Directie RIVM
- 2 Dr. H.A. van 't Klooster
- 3 Dr. ir. A. de Jong
- 4 Ir. R. van den Berg
- 5 Dr. H.F.R. Reijnders
- 6 D. Wever
- 7 Ir. W. van Duijvenbooden
- 8 Dr. H. Eijsackers
- 9 Ir. A.H.M. Bresser
- 10 W. H. Willemsen
- 11 Ir. H.J. van de Wiel
- 12 Drs. R. Ritsema
- 13 Dr. J.L.M. de Boer
- 14 Dr. ir. M.A.G.T. van den Hoop
- 15 Mw. E. Smit
- 16 F.G van Esseveld
- 17 P. Wolfs
- 18 Mw. G.W.M. Nagtegaal-Wouterse
- 19 J. Neele
- 20 J.J. van Staden
- 21-23 Auteurs
- 24 Hoofd Bureau Voorlichting en Public Relations
- 25 Bureau Projecten- en Rapportenregistratie
- 26-27 Bibliotheek RIVM
- 28-48 Reserve-exemplaren t.b.v. Bureau Rapportenbeheer
- 49-55 Secretariaat LAC

Mede ter informatie aan:

- 56 Depot Nederlandse Publikaties en Nederlandse Bibliografie

**INHOUDSOPGAVE**

	Blz.
Verzendlijst	2
Inhoudsopgave	3
Abstract	4
Samenvatting	5
1. Inleiding	6
1.1 Doel	7
1.2 Literatuurgegevens	7
1.3 Methodische aanpak	10
2. Monsterneming en analysemethoden	12
2.1 Monsterneming	12
2.2 Analysemethoden	13
2.2.1 Opgelost organisch koolstof	14
2.2.2 Ammonium	14
2.2.3 Totaal-fosfor	14
2.2.4 Chloride, nitraat, sulfaat	14
3. Resultaten en discussie	15
3.1 Opgelost organisch koolstof	17
3.2 Ammonium	20
3.3 Totaal-fosfor	23
3.4 Chloride	26
3.5 Nitraat	29
3.6 Sulfaat	32
3.7 Concentratie-afhankelijkheid conservering	35
3.8 Herhaalbaarheid monsterneming	36
4. Conclusies en aanbevelingen	37
Dankwoord	39
Literatuur	40

## ABSTRACT

The tenability and the possibilities for preservation of inorganic analyses of groundwater samples have been investigated. Groundwater samples, with and without preservation with acid, from four locations in the Netherlands have been analysed ten times over a period of three months on six components, viz. dissolved organic carbon (DOC), ammonium (NH<sub>4</sub>), total-phosphorus (Total-P), chloride (Cl), nitrate (NO<sub>3</sub>) and sulphate (SO<sub>4</sub>). It appears that, under the regular conditions for storage of samples, only for low concentrations of nitrate a significant decrease with time in the nitrate content occurs.

For the samples with added preservation acid, differences between 'preserved' and 'not preserved' are only absent for chloride. In all other cases differences between 'preserved' and 'not preserved' are small, except for nitrate, and predominantly located in the range of very low concentrations. The magnitudes of the differences between 'preserved' and 'not preserved' are strongly matrix dependent.

## SAMENVATTING

Houdbaarheid en conserveringsmogelijkheden voor anorganische analyses van grondwater zijn onderzocht. Grondwatermonsters, wel en niet geconserveerd met zuur, van vier meetpunten uit het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit zijn daartoe tien keer in de loop van drie maanden geanalyseerd op een zestal componenten, te weten opgelost organisch koolstof (DOC), ammonium (NH<sub>4</sub>), totaal-fosfor (Totaal-P), chloride (Cl), nitraat (NO<sub>3</sub>) en sulfaat (SO<sub>4</sub>). Alleen voor lage concentraties nitraat in de niet geconserveerde monsters wordt een significante vermindering van het gehalte in de tijd gekonstateerd.

Alleen voor chloride zijn verschillen tussen 'geconserveerd' en 'niet-geconserveerd' geheel afwezig.

Voor ammonium, totaal-fosfor en sulfaat zijn verschillen tussen 'geconserveerd' en 'niet geconserveerd' vrijwel afwezig, behalve bij zeer lage concentraties, rondom de desbetreffende aantoonbaarheidsgrenzen, waar geringe verschillen waarneembaar zijn. Ook voor nitraat is het verschil tussen 'geconserveerd' en 'niet-geconserveerd' afwezig bij de gemeten concentratie van 1.2 mmol/l, maar substantieel bij concentratienivo's lager dan ca. 60 µmol/l.

Bij de monsters van een meetpunt traden voor DOC verliezen op bij conserveren, gemiddeld 10%. Bij sulfaat trad in de geconserveerde monsters van een sulfide-rijk meetpunt een toename in de tijd op, wellicht als gevolg van oxidatie van sulfide.

De kwaliteit van de meetresultaten is over het algemeen goed: RSD-waarden voor duplobepalingen zijn vrij algemeen < 10%, behalve voor de gemeten nitraat- en sulfaat-concentraties in het gebied rondom de betreffende aantoonbaarheidsgrenzen. De grotere spreiding wordt in deze gevallen mede toegeschreven aan matrix-effecten.

Algemeen wordt gekonkludeerd dat het effect van de toegepaste zuur-conserveringen sterk matrix- en component-concentratie-afhankelijk is.

De eindkonklusie is dat aanzuren van het monster het meest zinvol lijkt voor monsters met een lage nitraat concentratie. Omdat chloride, nitraat en sulfaat in de huidige praktijk in één analysegang worden gemeten, wordt aanzuren voor dit trio componenten niet aanbevolen. Het nadeel van niet-aanzuren nl., dat er twijfel kan bestaan aan de betrouwbaarheid van de metingen in het lage concentratiebereik van nitraat, kan ondervangen worden door zo spoedig mogelijk na monsterneming te meten, en extra meting(en) met aangezuurd monstermateriaal uit de fles voor de DOC-bepaling uit te voeren. De beste manier om betrouwbare resultaten van de onderzochte componenten te verkrijgen blijft (zoals nu al wordt gepraktiseerd) zo spoedig mogelijk na monsterneming meten, voornamelijk met het oog op eventuele effecten in de lage concentratiebereiken voor de componenten, in het bijzonder voor nitraat.

## 1. INLEIDING

Chemische analyses komen in de praktijk neer op het doorlopen van een keten van beslissingen, handelingen en processen (1). Een met de opdrachtgever vastgesteld uitgangsprobleem moet worden vertaald in een analyseprobleem. Dan kunnen meetobjecten worden geselecteerd, en de monsterneming- en meetstrategieën worden gepland. De vervolgens uit te voeren monsterneming vindt in het veld plaats, en vaak ook een deel van de monstervoorbehandeling. De daaropvolgende scheiding en detektie van de meetcomponenten, wordt meestal in het laboratorium uitgevoerd. Daaruit resulteren analyse-data die verwerkt, geïnterpreteerd en geëvalueerd worden. Dit proces kan leiden tot een aanpassing van het eerdere uitgangsprobleem. Algemeen wordt erkend dat in deze analyseketen monsterneming en monsterbehandeling vaak zwakke schakels vormen. Het gebied tussen het veld en de laboratoriumkoelcel zit vol angels en klemmen. Mogelijke foutenbronnen zoals communicatiestoringen, flesverwisselingen en kontaminaties kunnen door goede procedures beheerst worden. Matrixveranderingsprocessen echter, die inzetten op het moment van monsterneming, zijn veel moeilijker onder controle te krijgen. De tijdsperiode tussen monsterneming en daadwerkelijke analyse kan daardoor van essentieel belang zijn voor de representativiteit van het analyseresultaat. Bepaalde componenten en parameters, zoals pH en elektrische geleidbaarheid, zijn zo gevoelig dat ze in het veld gemeten dienen te worden. Voor andere geldt dat het toevoegen van een conserveringsmiddel gewenst kan zijn om de representativiteit van het monster voor een of meer componenten tot aan de analyse op het laboratorium te waarborgen. Omdat meerdere factoren in dit proces een rol spelen, zoals bijvoorbeeld analysestrategieën, gewenste meetnauwkeurigheden en matrixverwachtingen, bestaan er geen eensluitende conserveringsrecepten voor diverse componenten, behalve waar het metalen betreft (2). De twee aspecten, houdbaarheid van monsters, en de conserverings-mogelijkheden ervan, zijn onderwerp van het hier gerapporteerde onderzoek. Dit onderzoek is toegespitst op grondwater-matrices die voorkomen op een diepte van globaal 10 meter onder de grondwaterspiegel.

In het kader van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit (LMG) en het Provinciaal Meetnet Grondwaterkwaliteit (PMG) worden grondwatermonsters van in totaal ca. 800 meetpunten verspreid over Nederland genomen en naar het RIVM getransporteerd waar ze in het Laboratorium voor Anorganische Chemie (LAC) op een groot aantal (anorganische) componenten worden geanalyseerd. In 1994 omvatte het meetprogramma: dertien metalen en een zestal niet-metalen. Voor de analyses van metalen is de houdbaarheid over vele maanden

voldoende gegarandeerd door aanzuren van het monster met HNO<sub>3</sub> tot pH≤2. Voor de niet-metalen bestaan zoals al gezegd, niet zo'n eensluidende voorschriften. Om de kwaliteit van analysedata binnen het LMG en PMG te handhaven en zo mogelijk te verbeteren, is binnen het project Veldmeetmethoden een onderzoek geëntameerd naar houdbaarheidstermijnen en conserveringsmogelijkheden van de betrokken grondwatermonsters. Voor de analyse van een zestal niet-metalen, te weten opgelost organische koolstof (DOC), ammonium (NH<sub>4</sub>), totaal-fosfor (Totaal-P), chloride (Cl), nitraat (NO<sub>3</sub>) en sulfaat (SO<sub>4</sub>), zijn de veranderingen van een selectie van zowel geconserveerde als niet behandelde grondwatermonsters over een langere periode getest. Van de betrokken componenten zijn met betrekking tot de analyse in het LAC recent studies verricht naar de performance karakteristieken van de gebruikte analysemethoden (3,4), in het streven naar voortdurende kwaliteitsoptimalisering (5).

### 1.1 Doel

Doel van het onderzoek is de vaststelling van de houdbaarheid over maximaal drie maanden na monsterneming van een aantal grondwatermonsters mét en zonder toevoeging van een geselecteerd conserverend zuur, voor de analyse van DOC, NH<sub>4</sub>, Totaal-P, Cl, NO<sub>3</sub> en SO<sub>4</sub>. De gehalten van deze analieten zijn binnen (koepel)project nr. 714801 'Monitoring grondwater' of in daaronder ressorterende deelprojecten, ook regulier gemeten. De doelstelling is conform onderzoeksplan 94/LAC/712601/Conservering/00 van het deelproject 'Methodenontwikkeling met betrekking tot monsterneming en in situ metingen' van project nr. 712601 'Veldmeetmethoden'. Tussentijdse aanpassingen in het onderzoeksplan, voornamelijk van technische aard, zijn genoteerd in de labjournaals 94/LAC/712601/LACAI volgnummers 1 en 2.

### 1.2 Literatuurgegevens

Recente ontwikkelingen op het gebied van conservering van (grond)watermonsters hebben hun weerslag gevonden in een ISO-norm (2). Deze norm zal waarschijnlijk de Nederlandse Praktijkrichtlijn NPR 6601 gaan vervangen (6). Gegevens uit ISO 5667:3 betreffende de in dit rapport behandelde componenten zijn bijeengebracht in tabel 1. Voor vijf van de zes componenten worden richtlijnen gegeven, chloride wordt voldoende stabiel geacht voor zeker een maand. De achtergronden van de bestaande richtlijnen zijn de mogelijke veranderingen die een monster ondergaat vanaf het moment van monsterneming.

Belangrijke veranderingsreacties, in relatie tot de componenten in dit onderzoek, zijn daarbij:

1. Konsumptie van analieten door bacteriën, algen en andere organismen, met name voor stikstof- en fosfor-houdende componenten. Hun activiteiten kunnen soms ook een analietproductie tot gevolg hebben;

2. Sommige componenten, zoals sulfides, kunnen geoxideerd worden als het monster in aerobe omstandigheden komt;
3. Adsorptie kan optreden, soms irreversibel, van bijvoorbeeld organische componenten (DOC) aan de wand van het monstervat of aan vaste deeltjes in het monster;
4. De pH, en daarmee pH-gevoelige evenwichten, kunnen veranderen door opname van kooldioxide uit de omgevingslucht;
5. Precipitaties, bijvoorbeeld van fosfaten, en coprecipitaties kunnen optreden en tot verliezen leiden.

Deze processen, waarvan de reikwijdte afhankelijk is van de chemische en biologische aard van het monster, zijn voorts afhankelijk van de temperatuurhistorie, blootstelling aan licht, het materiaal van de monstercontainer en de transporttijd (met name als schudden optreedt en als het koelregime niet goed beheerst wordt). Veel reacties treden op in de loop van enkele uren (2). Steeds blijft daarom het devies, om het monster, geconserveerd of niet, 'zo spoedig mogelijk' te analyseren.

In een eerder verschenen literatuuroverzicht (7) zijn conserveringsrichtlijnen uit diverse eerder verschenen normen vergeleken. Verschillende maximale bewaartijden (bij de passende bewaarstechniek) die in de vergeleken normen worden genoemd, variëren voor ammonium: van 6 uren tot 3 weken, totaal-fosfor: 48 uren tot 4 weken, chloride: 4 tot 12 weken, nitraat: 24 uren tot 8 weken en sulfaat: 24 uren tot 4 weken. Voor DOC wordt in dit overzicht, anders dan in de ISO-norm, voor alle geraadpleegde richtlijnen steeds een maximum van 24 uur genoemd. De bewaarstechnieken omvatten steeds één of een combinatie van de volgende acties: koelen, invriezen, filtreren, aanzuren en toevoegen van bacteriewerkingremmende stoffen als kwikchloride of chloroform. Het hanteren van milieubelastende stoffen, zeker onder vaak sterk wisselende omstandigheden in het veld waar de conservering dient plaats te vinden, is echter ongewenst. Acties als koelen, filtreren en aanzuren moeten sporen met de analysemethode, en met de doelstellingen van de metingen. Vandaar dat geen eensluidende richtlijnen bestaan, maar van geval tot geval het monster-opslagregime kritisch moet worden overwogen. Een voorzorgsmaatregel die voor de onderzochte componenten steeds behoort te worden genomen is het volledig vullen van de monsterflessen. Dit geldt niet als 'invriezen' is gekozen als conserveeractie.

Harmsen en van Drumpt (8) hebben er in een studie naar de conservering van watermonsters al eerder op gewezen dat filtreren een belangrijke rol kan spelen bij de noodzaak en wijze van conserveren. Bij de bepaling van ammonium en totaal-fosfor in grondwater bijvoorbeeld kan



bij aanzuren ammonium van gronddeeltjes vrijkomen, uit kationcomplexen en geadsorbeerde fosfaten. In zulke gevallen is een korrekte vraagstelling aan het begin van de analyseketen van belang. Zij hebben ook geconstateerd dat onder meer voor de componenten ammonium, totaal-fosfor en nitraat, de bewaartemperatuur niet zo'n belangrijke rol speelt.

Tabel 1. ISO-aanbevelingen voor type container, conserveringsmethode en maximale conserveringsperiode bij analyse van grondwatermonsters in het laboratorium

Parameter	Type container	Conserveringsmethode	Aanbevolen (max.) conserveringsperiode
DOC	Glas	Aanzuren tot pH<2 met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , koelen: 2° tot 5 °C, in donker opslaan	1 week
Ammonium	Kunststof of Glas	Aanzuren tot pH<2 met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , koelen: 2° tot 5 °C	24 h
		Alleen koelen: 2° tot 5 °C	6 h
Totaal-fosfor	Glas of Borosilicaatglas	Koelen: 2° tot 5 °C	24 h, bij voorkeur korter
Chloride	Kunststof of Glas	-	1 maand
Nitraat	Kunststof	Filtreren op lokatie (0.45 µm) en koelen: 2° tot 5 °C	48 h
Sulfaat	Kunststof of Glas	Koelen: 2° tot 5 °C	1 week

### 1.3 Methodische aanpak

Er is gekozen voor monsters uit waarnemingsputten die onderling van matrix verschillen waar het betreft DOC, ijzer, aluminium, waterstofcarbonaat en veld-pH. Op praktische gronden is de selectie beperkt tot de provincies Noord- en Zuid-Holland. Desbetreffende data van de meetpunten zoals in 1993 gemeten, zijn door LACLIMS gescreend op gehalten aan de genoemde componenten en via de LBG-archieven op veld-pH-waarde. De uiteindelijke keuze is door LBG gemaakt en resulteerde in de filters op globaal tien meter diepte van de meetpunten 0077, 0093, 0276 en 1238. Bij de selectie is geen rekening gehouden met de overige matrix-componenten van het desbetreffende grondwater. Meetwaarden van de in dit onderzoek bestudeerde en van een aantal andere componenten zoals gemeten in de reguliere grondwatermeetnetten in 1994, zijn gegeven in tabel 2 (LACLIMS data uit analyseprogramma's GW94LM en PMG\_ZH94). N.B. Het betreft andere monsters die separaat en mogelijk op andere dagen zijn bemonsterd dan de onderzochte monsters in deze studie.

Er is voor gekozen dat de conservering met zuren direkt na monsterneming in het veld plaats zou vinden. In elk van de vier meetpunten is een gefiltreerd monster van vijf-en-een-halve liter genomen. Zonder toetreding van lucht is dit monster gemengd. Uit dit uniforme monster zijn tien grondwater(deel)monsters (in duplo) genomen zonder conservering en tien grondwater(deel)-monsters (in duplo) mét conservering, alle in glazen flessen. Eén meetpunt (0077) is echter dubbel bemonsterd, omdat het zowel op criteria betreffende de pH-criteria als het DOC-gehalte geselecteerd was. Het conserveren van elk monster is op twee wijzen uitgevoerd: een met pH-aanpassing tot ~ pH 2 met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> voor 'DOC', 'NH<sub>4</sub>' en 'Totaal-P', en een met pH-aanpassing tot ~ pH 3 met fosforzuur voor de 'IC' (met ionchromatografie te meten) componenten 'Cl', 'NO<sub>3</sub>' en 'SO<sub>4</sub>'. De keuze voor fosforzuur is tot stand gekomen na de vaststelling dat de ionchromatografische retentietijd van dit zuur, in tegenstellingen tot die van het als alternatief overwogen oxaalzuur, niet negatief te interfereert met die voor de te onderzoeken componenten.

Alle monsters zijn onmiddellijk na monsterneming, die op tevoren bij de analytische afdeling bekende tijdstippen zijn uitgevoerd, naar het LAC getransporteerd, en zijn daar gekoeld (bij een temperatuur van 5°C ± 4 °C) opgeslagen totdat ze, kort voor analyse op omgevings-temperatuur konden komen.

De analyses zijn in elk van de duplo's in enkelvoud uitgevoerd gedurende een periode van ca. drie maanden. Het meetschema voor de tien metingen per component was globaal als volgt

gepland: de eerste twee weken wordt tweemaal per week geanalyseerd, en vervolgens twee weken eenmaal per week en daarna eenmaal per twee weken, totdat de periode van drie maanden is verstreken.

Bij elke monsterneming hebben, per waarnemingsput-lokatie, zes glazen flessen gevuld met demi-water als blanco gefunctioneerd, om de kwaliteit van de addities i.v.m. mogelijke kontaminatie te beheersen en om verwisselingen van zuren of flessen gemakkelijker te kunnen traceren. Aan vier flessen is de betrokken hoeveelheid conserverend zuur toegevoegd, te weten twee flessen met toegevoegd fosforzuur en twee flessen met toegevoegd zwavelzuur. Hoewel alle analyses volgens de Standard Operating Procedures zijn uitgevoerd, is als de vereiste kwaliteitscriteria niet zijn gehaald, toch doorgegaan met de analyses onder aangeven van de overschrijdingen. Herhalingen passen niet in doel en organisatie van het onderzoek.

Tabel 2. Meetwaarden (in  $\mu\text{mol/l}$ ) van diverse componenten en veld-pH waarden, in 1994, voor de onderzochte meetpunten

Monsternamedatum	94-11-30	94-12-01	94-12-07	94-12-08
Komponent	Put 0077(f1)	Put 0093(f1)	Put 0276(f1)	Put 1238(f2)
DOC	4665	1549	201	3529
Ammonium	231.6	2990.7	0.6	5464.3
Totaal fosfor	220.7	87.5	1.2	614.5
Chloride	49350	28589	693	40024
Nitraat	5.1	358.2	1283.8	6.4
Sulfaat	39.7	3.4	720.6	1.4
pH(veld)	7.6	6.6	4.4	7.2
Aluminium	1.4	1.5	200.0	1.9
Barium	0.2	5.6	0.5	2.3
Calcium	1348	5625	635	4698
IJzer	1.9	721.2	0.3	413.2
Kalium	1394	646	184	1139
Magnesium	3508	3487	355	8373
Mangaan	4.6	19.6	2.2	86.8
Natrium	65986	28798	736	41298
Strontium	5.9	15.7	2.0	21.9
Zink	0.1	0.8	0.0	0.8

## 2. MONSTERNEMING EN ANALYSEMETHODEN

### 2.1 Monsterneming

De monsternemingen zijn uitgevoerd door het Laboratorium voor Bodem en Grondwater (LBG), volgens het opgestelde protocol LBG/P054/00 (9). Op vier lokaties zijn op verschillende dagen monsters genomen volgens de geplande strategie. Een overzicht van gegevens betreffende de monsternemingen, en de component waarvan de concentratie beslissend was voor keuze van het meetpunt, is gegeven in tabel 3. Bij put 1238 is filter 2 bemonsterd, bij de andere putten op nivo filter 1.

Tabel 3. Monsterneminggegevens: datum, putnummer, filter, lokatie, en keuzecriterium

Monsterdatum (1994)	Putnummer	Filter	Lokatie	Kriteirum
30 november	0077	1	Rockanje	DOC, pH
1 december	0093	1	Delft	Fe
7 december	0276	1	Hilversum	Al
12 december	1238	2	Schiedam	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

De bemonstering is als volgt uitgevoerd: M.b.v. een onderwaterpomp (behalve bij put 1238 waar een vacuümpomp is gebruikt) wordt grondwater door een membraanfilter van 0.45 µm geperst en opgevangen in een 5-literfles. Deze fles wordt onder stikstof gevuld. Vóór het vullen wordt een stikstofatmosfeer in de fles aangebracht. Er wordt dus in lijn gefiltreerd. Nadat de fles geheel gevuld is wordt de inhoud gemengd en worden, parallel, gevuld:

Serie A: 10 flesjes (250 ml) gefiltreerd monster, niet aangezuurd;

1 flesje (250 ml) demi-water, niet aangezuurd;

10 flesjes (250 ml) gefiltreerd monster, aangezuurd tot pH 2 (zwavelzuur);

1 flesje demi-water gefiltreerd monster, aangezuurd tot pH 2 (zwavelzuur);

10 flesjes (100 ml) gefiltreerd monster, aangezuurd tot max. pH 3 (fosforzuur);

1 flesje (100 ml) demi-water, aangezuurd tot max. pH 3 (fosforzuur).

Serie B: Duplo bemonstering van serie A.

Voor put 0077 (Rockanje) gelden ook nog de bemonsteringen Serie C en Serie D, eveneens identiek aan Serie A. De flesjes van een bepaalde Serie bevatten dus deelmonsters van het oorspronkelijke monster.

## 2.2 Analysemethoden

De analyses zijn uitgevoerd door medewerkers Operationeel Onderzoek van het LAC, in de periode oktober 1994 t/m februari 1995. Ruwe en bewerkte data en andere relevante analysegegevens zijn gearchiveerd volgens LAC-SOP/P119, de ruwe data in archiefkasten, en de overige gegevens in het dossier 94/LAC/712601/Conservering.

De analyses van de zes componenten zijn primair uitgevoerd volgens de betrokken *standard operating procedures* (SOPs) die in het LAC operationeel zijn (10 t/m 13). De meetprincipes die aan de uitvoering ten grondslag liggen worden kort beschreven in § 2.2.1 t/m § 2.2.4. De vigerende waarden van de onderste analysegrens (aantoonbaarheidsgrens,  $3s_{\text{blanco}}$ ), de bovenste analysegrens en de 1s-precisie (als standaarddeviatie van de *LAC-binnenlaboratorium-reproduceerbaarheid*) op controlestandaardnivo, zijn verzameld in onderstaande tabel 4. Het controlestandaardnivo ligt op ca. 75% van het meetbereik van de desbetreffende methode.

Tabel 4. Voor de onderzochte analieten: Aantoonbaarheidsgrens ( $3s_{\text{blanco}}$ ) in  $\mu\text{mol/l}$ , Bovenste analysegrens, in  $\text{mmol/l}$ , en Precisie (1s, in % betrokken op controlestandaardnivo)

Analiët	Aantoonbaarheidsgrens	Bovenste analysegrens	Precisie
DOC	24	1.2	2
Ammonia	1	3	1
Totaal-fosfor	2	0.032	2
Chloride	3	12	1.5
Nitraat	2	12	1.5
Sulfaat	1	6	1.5

Formuleringen voor de concentratieafhankelijkheid van de precisie, met name van belang dichtbij de aantoonbaarheidsgrens, zijn opgenomen in de betrokken SOPs.

Alle toegepaste chemicaliën zijn in het monsternemingprotocol en in de SOPs vermeld (9 t/m 13). Opgemerkt wordt dat in afwijking van het protocol, bij het conserveren met fosforzuur van monster uit de putten 0077 en 0093 niet de 3 M-oplossing maar een 85%-ige oplossing fosforzuur is gebruikt. Daardoor lagen de pH-waarden van de monsters voor de IC-komponenten niet bij ca. 3, maar in het traject 1.5 - 2.3.

### **2.2.1 Opgelost organisch koolstof**

Aan de monsterstroom wordt verdund zwavelzuur toegevoegd, waarna koolstofdioxide verwijderd wordt door de vloeistofstroom samen met een stikstofstroom door een glazen spiraal te leiden. Na ontluften wordt een peroxodisulfaatoplossing bij de stroom gevoegd die daarna in een UV-digestor wordt geleid. Vervolgens wordt eventueel gevormd chloor gereduceerd door toevoeging van een iso-ascorbinezuuroplossing. De vloeistofstroom wordt daarna langs een siliconen-membraan geleid, waarbij het uit organische koolstof gevormde koolstofdioxide gedeeltelijk diffundeert in een zwak gebufferde oplossing met fenolftaleïne als indikator. Na ontluftung wordt de extinctie van fenolftaleïne fotometrisch bepaald bij 550 nm. De afname van de extinctie is een maat voor de hoeveelheid opgelost organisch koolstof in het monster. De bepalingsmethode, met inbegrip van gebruikte chemicaliën, hulpmaterialen en apparatuur, is beschreven in SOP LAC/M049.

### **2.2.2 Ammonium**

Bij een pH van 12.8 - 13.0 vormt ammoniak uit ammonium met hypochloriet en salicylaat in aanwezigheid van nitroprusside een blauwgekleurd indofenol-complex. De absorptie van het blauwgekleurde complex wordt fotometrisch bepaald bij 650 nm en is een maat voor de hoeveelheid ammonium in het monster. De bepalingsmethode, met inbegrip van gebruikte chemicaliën, hulpmaterialen en apparatuur, is beschreven in SOP LAC/M041.

### **2.2.3 Totaal-fosfor**

Door verhitting met zwavelzuur worden fosforverbindingen omgezet in orthofosfaationen. Met molybdaat vormen de orthofosfaationen na reductie met ascorbinezuur een blauwgekleurd complex. De absorptie wordt fotometrisch bepaald bij 838 nm en is een maat voor de hoeveelheid totaal-fosfor in het monster. De bepalingsmethode, met inbegrip van gebruikte chemicaliën, hulpmaterialen en apparatuur, is beschreven in LAC-SOP/M046.

### **2.2.4 Chloride, nitraat, sulfaat**

De bepaling van chloride, nitraat en sulfaat wordt ionchromatografisch uitgevoerd. Het principe van de ionchromatografie berust op het verschil in de affiniteit van de te scheiden anionen tot de uitwisselingsplaatsen van een ionwisselaar. De anionen worden gescheiden door de testvloeistof op te nemen in een eluens (loopvloeistofstroom) en deze te leiden door een ionwisselaarkolom. De te bepalen ionen worden gemeten met geleidbaarheidsdetectie na chemische suppressie. De bepalingsmethode, met inbegrip van gebruikte chemicaliën, hulpmaterialen en apparatuur, is beschreven in SOP LAC/M302.

### 3. RESULTATEN EN DISCUSSIE

De resultaten zijn in de figuren 1 t/m 24 op een standaardwijze gevisualiseerd. De X-as vermeldt de dagen tussen monsterneming en analyse van de betrokken component. In de Y-as-richting is de meetwaarde in  $\mu\text{mol/l}$  van de betrokken component uitgezet. Op deze as is ook de relatieve standaarddeviatie (RSD, in %) weergegeven van elke set geslaagde meervoudige bepalingen. De meetwaarden zijn weergegeven met ‘ ’ (niet geconserveerd), ‘—’ (wel gevuld: wel geconserveerd), de RSD-waarden in ‘ $\Delta$ ’ (niet geconserveerd) en ‘—’ (wel geconserveerd). De Y-as vermeldt geen percentages RSD, de onderste horizontale hulplijn vertegenwoordigt de lijn  $\text{RSD} = 10\%$ . De Y-as-waarde van elke ‘ $\Delta$ ’ kan lineair t.o.v deze hulplijn kan worden geïnterpreteerd. De bovenste horizontale hulplijn in elk van de figuren 1 t/m 24 heeft een Y-as-waarde die 10% lager ligt dan de gemiddelde waarde van al de meervoudige metingen van de betrokken component (gemiddeld over niet én wel geconserveerd) van de eerste analysedag voor het desbetreffende waarnemingspunt. De beide hulplijnen zijn bedoeld om het zicht op de beweging de data in de tijd te vergemakkelijken.

Daar waar duidelijk fysisch-chemische onwaarschijnlijkheden aan de dag zijn getreden, of waar de betrokken RSD-waarde groter is dan 100%, zijn de overeenkomstige data niet opgenomen in deze presentatie. Al deze gevallen zijn gedocumenteerd in het labjournaal.

De resultaten zullen per component worden besproken. Een algemeen beeld dat naar voren komt bij het vergelijken van de figuren, met betrekking tot wel/niet geconserveerd, is dat alleen voor chloride verschillen tussen ‘geconserveerd’ en ‘niet geconserveerd’ voor alle vier de waarnemingspunten, zoals verwacht, geheel afwezig zijn. Voor de andere componenten zijn alleen geringe verschillen waarneembaar bij concentratienivo's in de buurt van de betrokken aantoonbaarheidsgrens, behalve in het geval van nitraat waar het effect bij lagere concentraties substantieel is. Voor een aantal componenten heeft conserveren niet steeds het gewenste resultaat: zowel verlies (bij DOC, put 0077) als een sterke toename in de tijd (bij sulfaat, ook put 0077) wordt gesignaleerd. Algemeen lijkt ook dat de effecten put- (en dus matrix)-afhankelijk zijn, en sterk afhangen van het concentratienivo van de betrokken component.

De RSD-waarden liggen na verwijderen van de uitbijters (RSD boven 100%), vrijwel steeds onder het 10%-nivo, behalve daar waar het concentratienivo van de onderzochte componenten dichtbij bij de aantoonbaarheidsgrens ligt. Bij de blanco-waarden, zie tabel 5, valt op dat bij de putten 0077 en 0093 de waarden voor (geconserveerd) chloride, en bij put 0077 één waarde voor DOC duidelijk te hoog zijn. De effecten ervan zullen worden besproken.

Tabel 5. Blankowaarden in ( $\mu\text{mol/l}$ ) voor de diverse componenten in de flessen met demi-water waaraan Wel/Niet het betrokken conserveermiddel is toegevoegd. A,B, C en D: resultaten van meervoudige monsters. Deze bepalingen zijn alle binnen vijf dagen na monsterneming uitgevoerd

Komponent		Put 0077(f1)		Put 0093(f1)		Put 0276(f1)		Put 1238(f2)	
		Niet	Wel	Niet	Wel	Niet	Wel	Niet	Wel
DOC	A	14	13	12	14	5	28	8	12
	B	23	204	10	9	53	1	3	4
	C	37	15						
	D	15	4						
Ammonium	A	0.5	0.4	0.4	0.2	0.1	1.5	0.1	1.9
	B	0.3	0.3	0.2	0.3	0.1	1.2	0.0	2.2
	C	-0.1	0.3						
	D	0.0	0.4						
Totaal-fosfor	A	0.1	0.2	0.1	0.3	0.0	0.1	0.1	0.1
	B	0.2	0.2	0.0	0.5	0.0	0.1	0.0	0.0
	C	0.1	1.9						
	D	0.2	0.2						
Chloride	A	2.2	494	3.7	512	8.4	12.2	1.8	5.2
	B	3.2	155	2.8	645	4.9	4.1	2.9	2.7
	C	2.2	508						
	D	2.1	625						
Nitraat	A	0.0	0.7	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0
	B	0.2	0.0	0.0	0.6	0.6	0.0	0.0	0.0
	C	0.0	1.1						
	D	0.0	1.6						
Sulfaat	A	0.0	0.0	0.0	1.9	0.9	0.6	0.0	0.5
	B	0.2	2.8	0.0	2.4	0.2	0.3	0.0	0.0
	C	0.0	1.3						
	D	0.0	2.7						

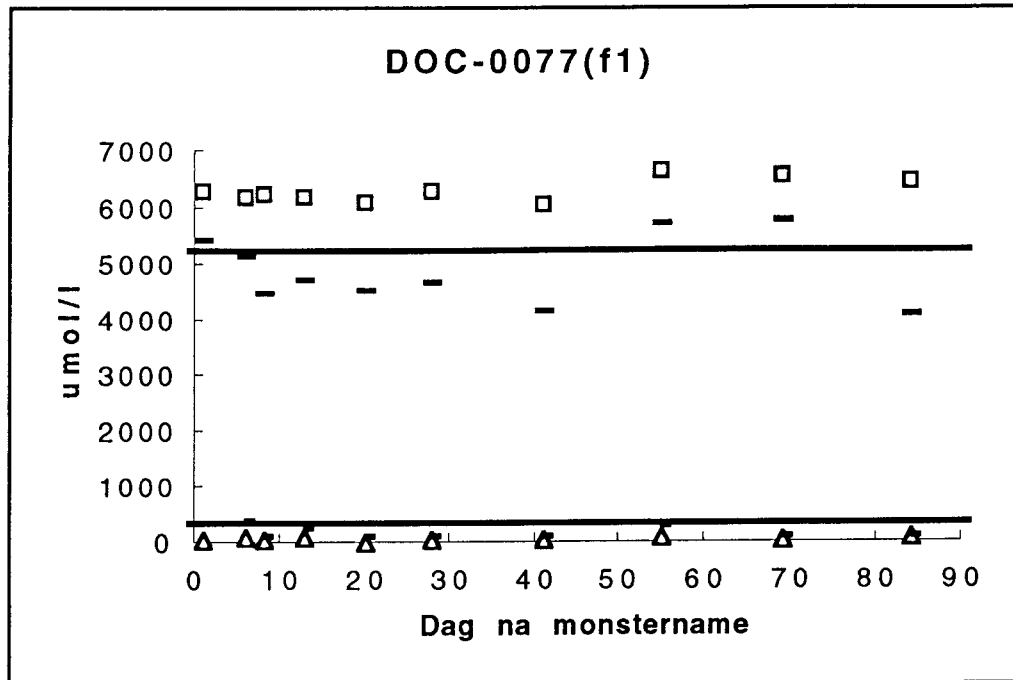


### 3.1 Opgelost Organisch Koolstof

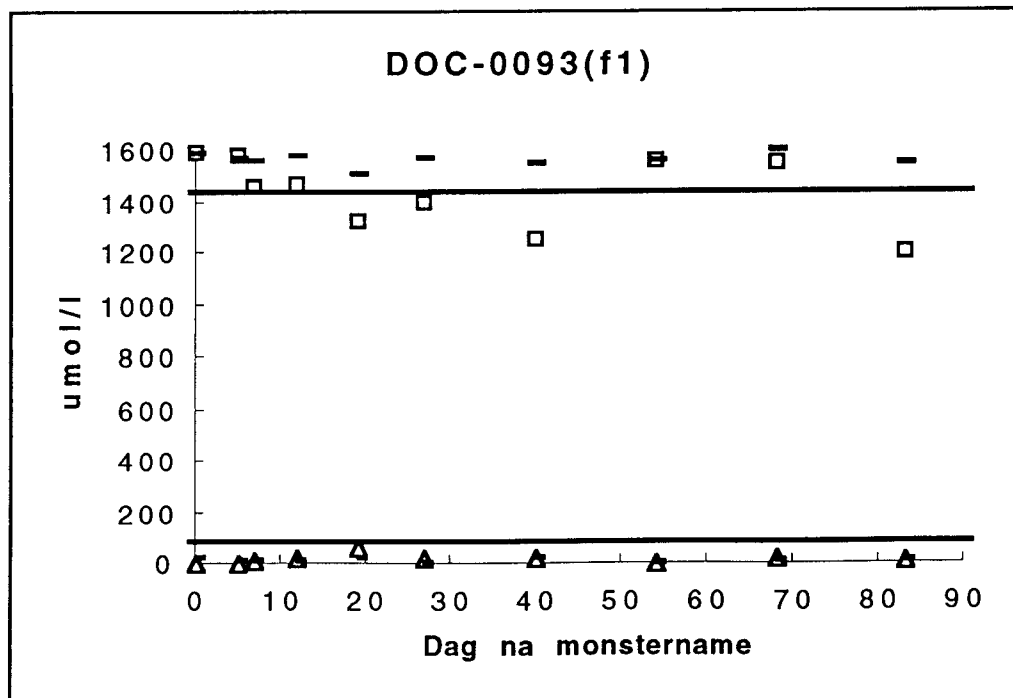
Opgelost organisch koolstof (DOC) is een som-parameter. Het geeft geen informatie over de samenstellende componenten. Uit de DOC-resultaten, gepresenteerd in figuren 1 t/m 4, blijkt, noch voor 'geconserveerd' noch voor 'niet-geconserveerd', een duidelijke afname in de tijd van het DOC-gehalte. Omdat in ISO5667 (2) wel aanzuren, koelen, in donker bewaren en meten binnen maximaal een week worden aanbevolen, is een mogelijke verklaring van het nu waargenomen gedrag dat het organische materiaal in deze monsters samengesteld is uit stabiele verbindingen. Voor grondwater is dat ook eerder te verwachten dan bijvoorbeeld voor oppervlaktewater waarin de afbraak van organisch materiaal nog in een vroege fase verkeert. Omdat kennelijk ook geen adsorptie-verliezen optreden is het organisch materiaal waarschijnlijk ook niet zeer hoog-moleculair. Een nader onderzoek van de samenstelling van het organisch materiaal zou uitsluitsel kunnen geven over deze hypothesen.

Het gedrag van DOC in de monsters van put 0077 is bijzonder: de geconserveerde monsters hebben gemiddeld, tegen verwachting in, een ruim 20% lager DOC-gehalte dan de niet-geconserveerde. Alle monsters van put 0077 vielen op door een bruine kleur en een sterke 'H<sub>2</sub>S-geur'. Met de gegevens dat het DOC-gehalte relatief hoog is, het monster een bruine kleur toonde, en het conserverend zuur oxiderend van karakter is, kan als een mogelijke verklaring voor de lagere waarden gelden dat een deel van het organisch materiaal door het zwavelzuur is geoxideerd (tot kooldioxide). De hoge blanco-waarde vastgesteld in één van de demi-waterflessen die de monsterneming van monsterpunt 0077 begeleidde, lijkt een incident, en tast de hypothese van de mogelijke oxidatie niet aan. Omdat het gemeten DOC-gehalte in de geconserveerde monsters van put 0077 alleen de eerste paar weken nog iets afneemt, is aannemelijk dat het verlies plaats heeft gevonden als gevolg van de conservering. De DOC-data zijn, behalve enkele van de data uit put 0077, goed van kwaliteit te noemen: in het algemeen zijn de RSD-waarden << 10%. Omdat in het geval van put 0077 de gemiddelden van de DOC-waarden gebaseerd zijn op metingen in vier monsters, met bijbehorende RSD-waarden die steeds < 12%, is het konstatering dat het DOC-gehalte door conserveren vermindert, betrouwbaar.

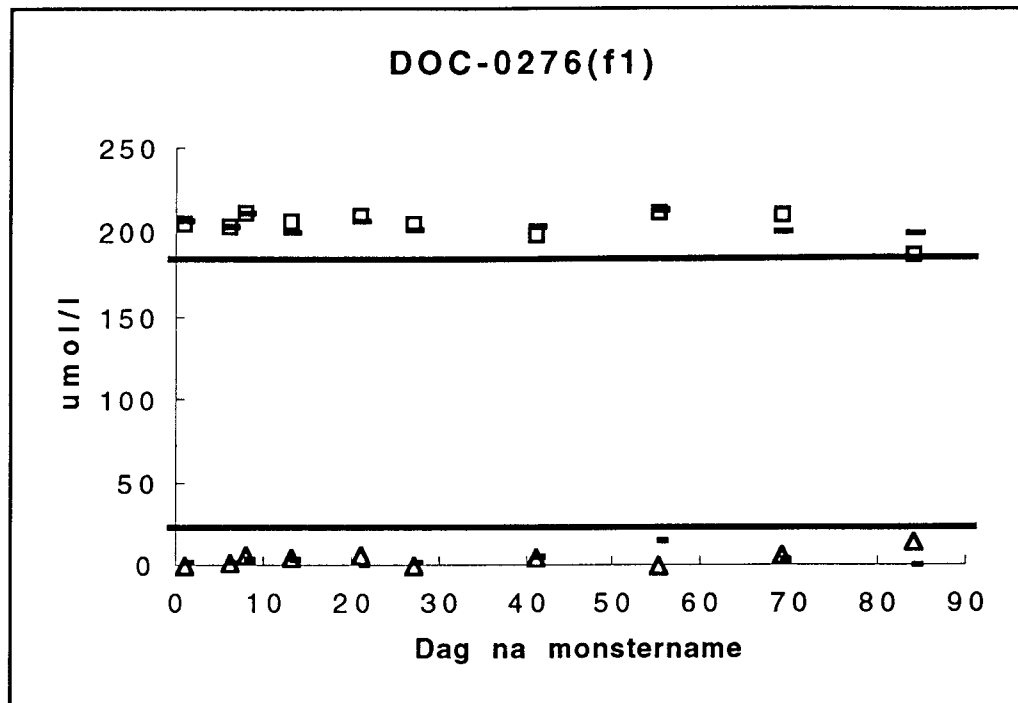
Op grond van de DOC-resultaten lijkt het niet noodzakelijk om wijzigingen aan te brengen in de voor 'DOC' momenteel gehanteerde procedures binnen de meetnetten grondwaterkwaliteit, met de aantekening dat voor put 0077 een nader onderzoek zinvol wordt geacht naar het ongunstige effect van conserveren met zwavelzuur. Aanbevolen wordt ook andere putten met een hoog DOC-gehalte (boven 4000 µmol/l, in 1993), zoals 0177(f1), 0342(f1), 0337(f1), 0373(f1), 1217(f2), 2610(f1) en 1466(f1) in een eventueel nader onderzoek te betrekken.



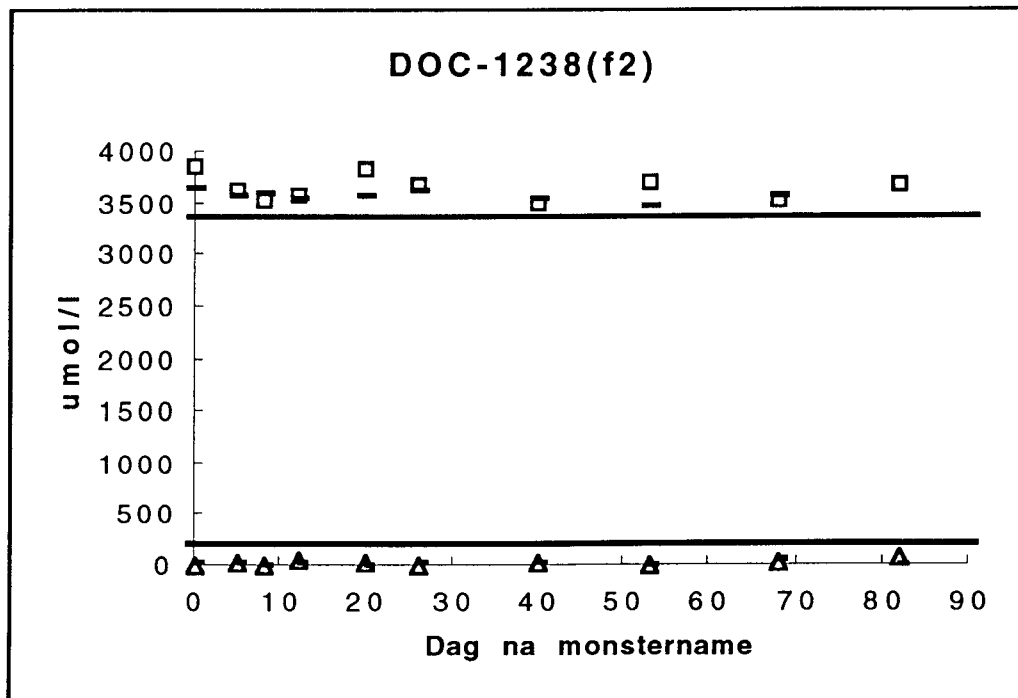
Figuur 1. Resultaten voor DOC, Putnr. 0077(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 2. Resultaten voor DOC, Putnr. 0093(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 3. Resultaten voor DOC, Putnr. 0276(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 4. Resultaten voor DOC, Putnr. 1238(f2). Verklaring tekens: zie pag. 15.

### 3.2 Ammonium

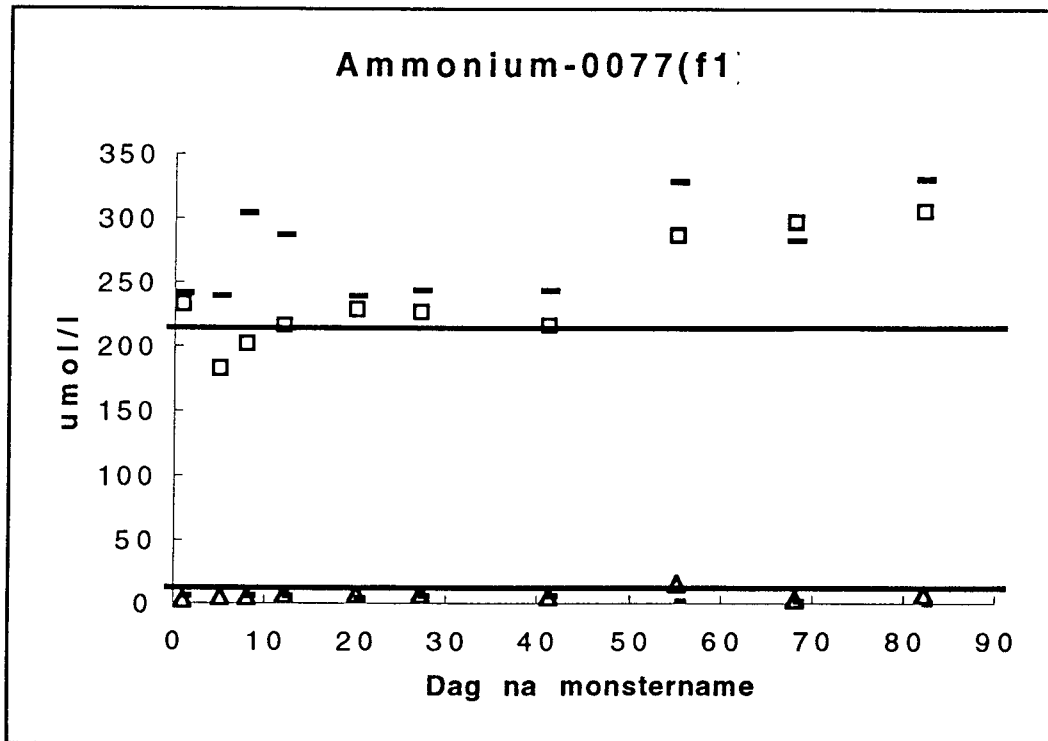
In de twee putten (0093 en 1238), waarbij het ammoniumgehalte relatief hoog is ( $>2500 \mu\text{mol/l}$ ), is zowel voor 'geconserveerd' als voor 'niet-geconserveerd' géén afname van het  $\text{NH}_4$ -gehalte in de tijd te constateren, zie figuren 6 en 8.

Bij de niet-geconserveerde monsters van put 0077 (zie figuur 5) lijkt er een toename van het  $\text{NH}_4$ -gehalte voor te komen in de tijd. Algemeen doet zo'n gestage produktie van  $\text{NH}_4$  een bacteriële activiteit vermoeden, temeer daar ze in het geval van de geconserveerde monsters afwezig lijkt, in ieder geval substantieel minder is. Overigens worden bij de monsters van put 0077 matrix-storingen waargenomen, hetgeen geïllustreerd wordt door het 'dubbel-klappen' van meetsignalen in het onverdunde monster. Dit duidt meestal duidend op gasbellen. Verdunnen van de monsters is daarbij vaak een passende remedie.

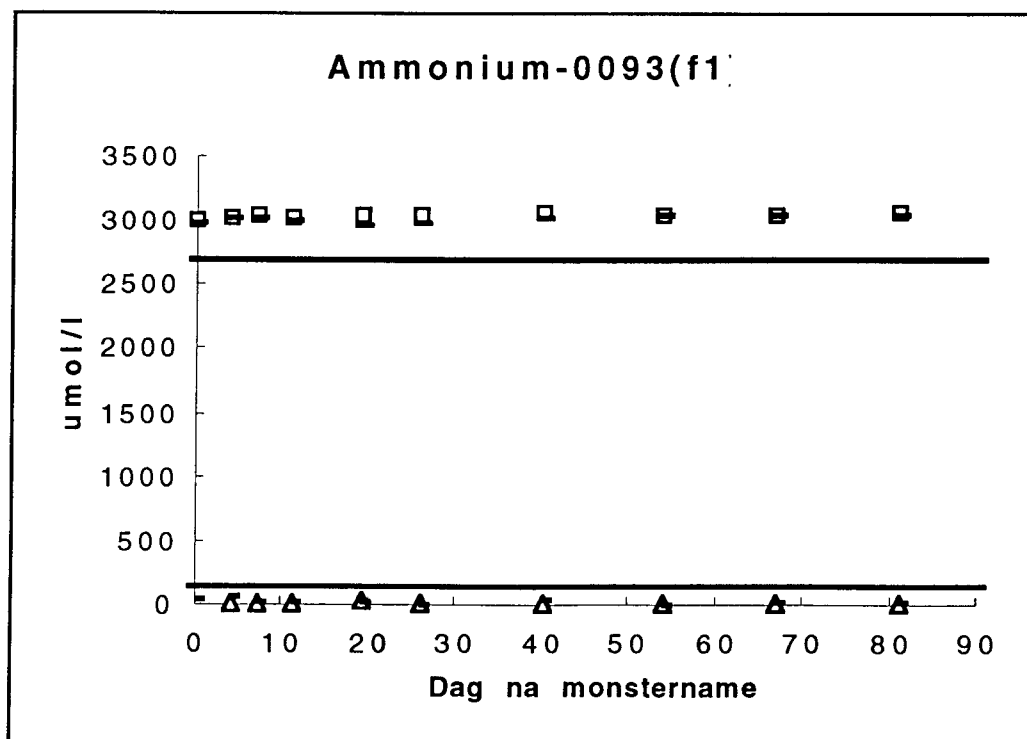
In het geval van een zeer laag  $\text{NH}_4$ -gehalte, zoals bij put 0276 (gemiddeld ca.  $0.5 \mu\text{mol/l}$ , dus onder de aantoonbaarheidsgrens, zie figuur 7) is het beeld minder goed te duiden. Voor de niet-geconserveerde monsters is, met name tijdens de eerste weken, de spreiding in de resultaten voor duplo's zeer groot (tussen 50 en 100%), waar deze voor de geconserveerde monsters minder is. Hoewel er een afname lijkt op te treden in de  $\text{NH}_4$ -gehaltenes (wel en niet geconserveerd) is de significantie van deze waarnemingen, door de hoge s-waarden, gering. Wel zijn de waarden voor de niet-geconserveerde monsters gemiddeld 27% lager dan die voor de geconserveerde. Omdat het nivo voor niet-geconserveerd vrij stabiel is, met name voor de duplowaarnemingen met een kleine spreiding, lijkt hier eerder sprake van een mogelijk vrijmaken van  $\text{NH}_4$  door aanzuren (8), dan op verlies door niet-conserveren. In absolute gehalten beschouwd, is overigens het verschil van 27% rondom de aantoonbaarheidsgrens zeer gering.

De kwaliteit van de  $\text{NH}_4$ -data is, op en enkele uitzondering na (niet inbegrepen die van put 0276) bevredigend, op basis van de RSD-data voor meervoudige monsteranalyses. Op dag '0' wordt voor de monsters van put 0093 de duplo-bepaling 'niet-geconserveerd', gemist.

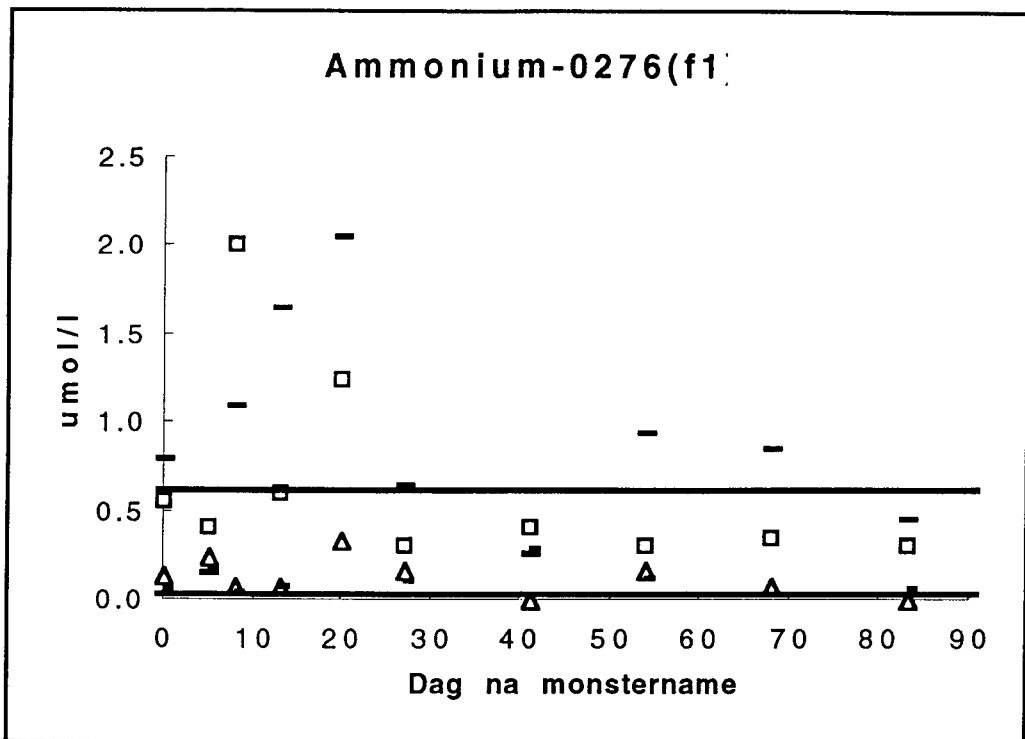
Voor een aanbeveling om monsters voor de bepaling van  $\text{NH}_4$  te conserveren als de gehalten niet hoog zijn, kan pas sprake zijn nadat de oorzaak van de verschillen tussen 'geconserveerd' en 'niet-geconserveerd' op dat lage nivo is opgehelderd.



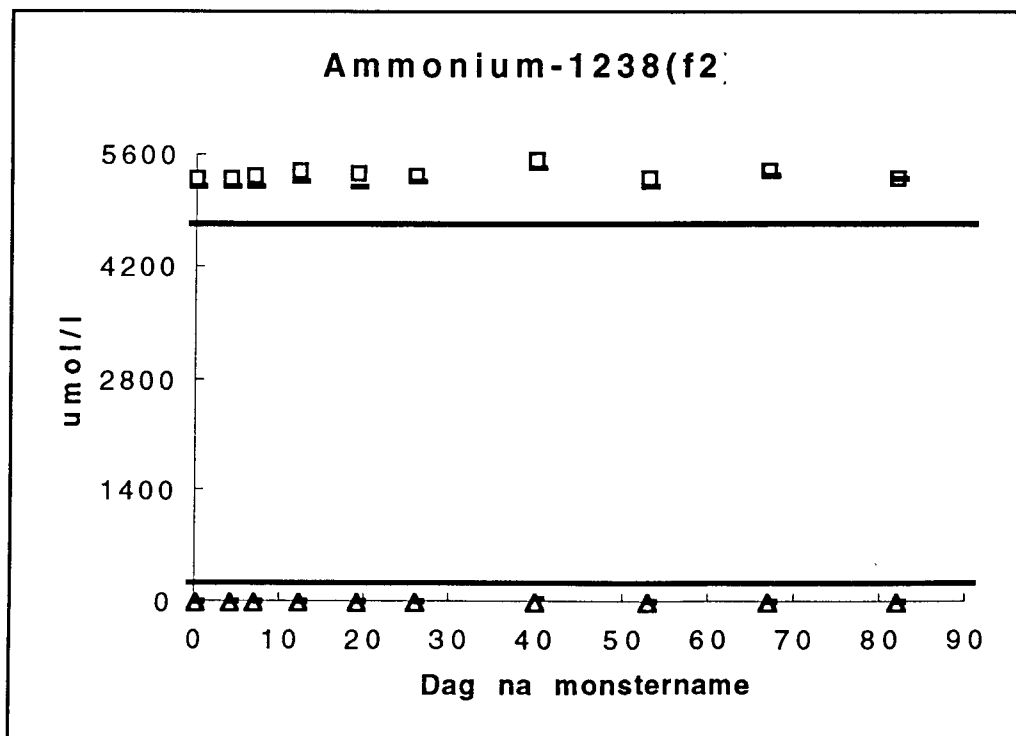
Figuur 5. Resultaten voor ammonium, Putnr. 0077(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 6. Resultaten voor ammonium, Putnr. 0093(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 7. Resultaten voor ammonium, Putnr. 0276(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 8. Resultaten voor ammonium, Putnr. 1238(f2). Verklaring tekens: zie pag. 15.

### 3.3 Totaal-fosfor

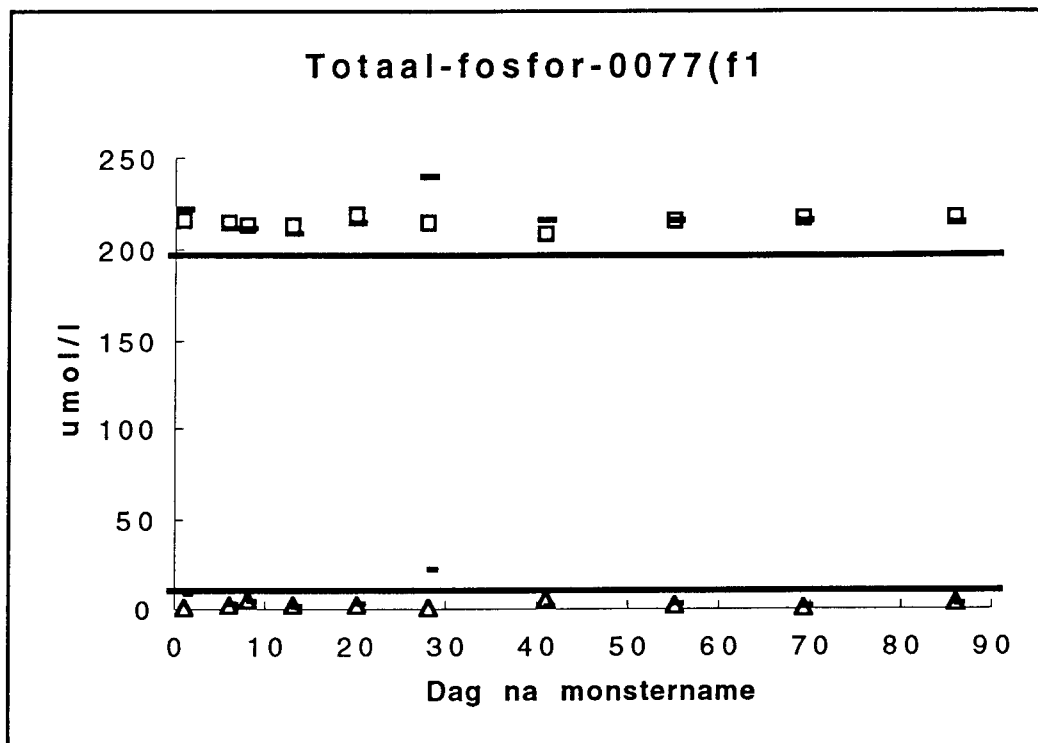
De niet-geconserveerde monsters laten voor alle vier de waarnemingspunten géén afname in de tijd zien. De gemiddelden bij de laatste meting in de tijdreeks voor de putten 0276 en 1238 (resp. dag 84 en 83 na monsterneming) zijn weliswaar beide relatief laag, maar de spreiding is voor de betrokken waarden is in beide gevallen hoog (RSD van resp. 32 % en 33 %) De afwezigheid van een afname lijkt niet te sporen met de ISO-richtlijn (2) die analyse binnen 24 uur aanbeveelt. In aanmerking moet worden genomen dat de monsters zijn gefiltreerd en dat dus het gevaar van vrijmaken van deeltjes-gebonden fosfaten door aanzuren gereduceerd is (8).

Verschillen in resultaten tussen ‘geconserveerd’ en ‘niet-geconserveerd’ zijn voor de drie waarnemingsputten, te weten de putten 0077, 0093 en 1238 (zie fig. 9, 10 en 12) waarbij de concentratie totaal-P boven de aantoonbaarheidsgrens liggen, niet waarneembaar.

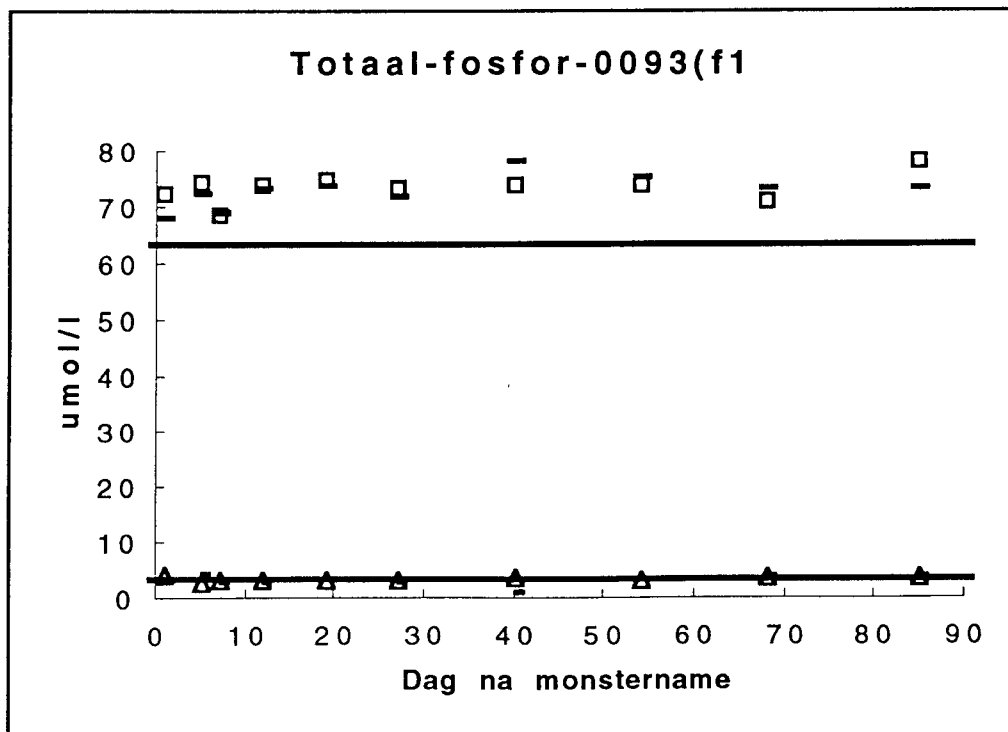
In het geval van put 0276, waarbij de gemeten concentraties alle kleiner zijn dan de aantoonbaarheidsgrens, is er wel een systematisch maar gering verschil tussen ‘geconserveerd’ en ‘niet-geconserveerd’. Het gemiddelde over drie maanden voor ‘niet-geconserveerd’ ligt 13 % lager ( $\approx 0.2 \mu\text{mol/l}$ ) dan het gemiddelde voor ‘geconserveerd’.

De kwaliteit van de metingen is zeer goed voor alle putten behalve put 0093: alle RSD-waarden voor duplobepalingen zijn, op een enkele uitzondering na, veel lager dan 7%. Voor put 0093 zijn de RSD-waarden over de hele linie enigszins verhoogd voor de duplo's van beide series: gemiddeld (alle duplo's) 9.6%. De matrix van put 0093 onderscheidt zich van de andere putmatrices door een relatief hoog ijzergehalte (zie tabel 2), dat de hogere RSD's zou kunnen verklaren (14). Overigens is hiervan geen effect terug te vinden in de verschillen tussen resultaten voor ‘geconserveerd’ en ‘niet-geconserveerd’. Dat was ook niet verwacht omdat de toegepaste analyse-procedure om totaal-P te meten een destructie met zuur bevat (12). Door waarschijnlijk een verdunningsfout is de waarde ‘geconserveerd’ op dag 1, voor put 0093 komen te vervallen.

Het kleine verschil tussen ‘geconserveerd’ en ‘niet-geconserveerd’ dat is gekonstateerd voor de monsters van put 0267, lijkt het aangaan van risico's verbonden aan conserveren met zuur in het veld bij de grondwatermonitoring niet te wettigen, temeer daar het verschil in de eerste week na monsterneming zeer gering is.

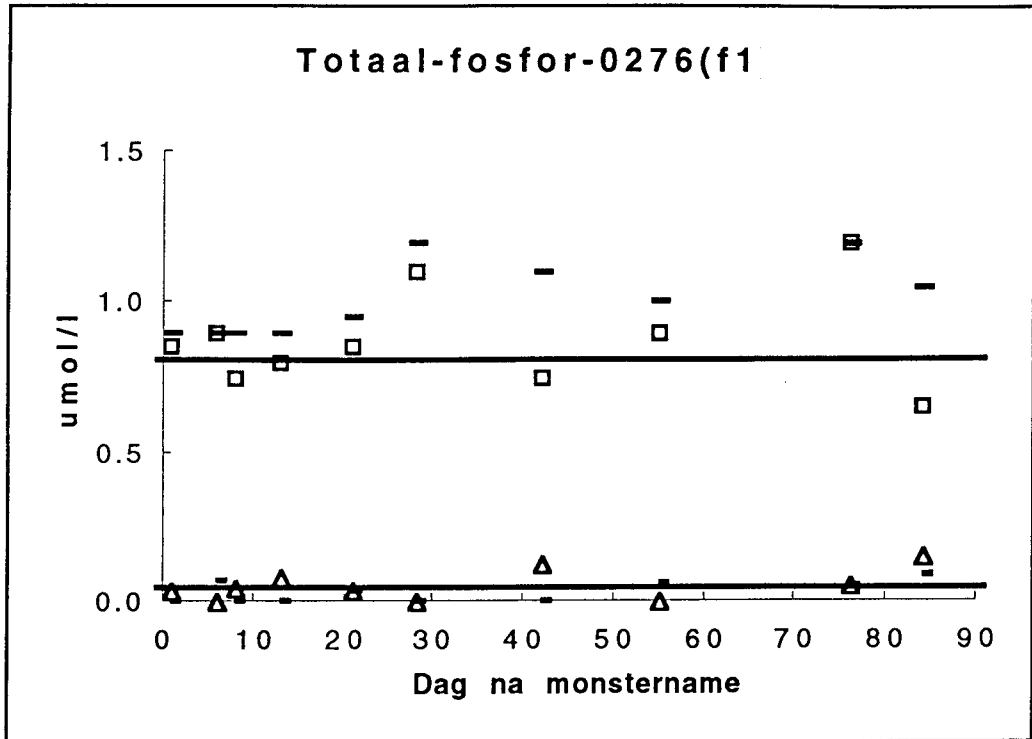


Figuur 9. Resultaten voor totaal-fosfor, Putnr. 0077(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.

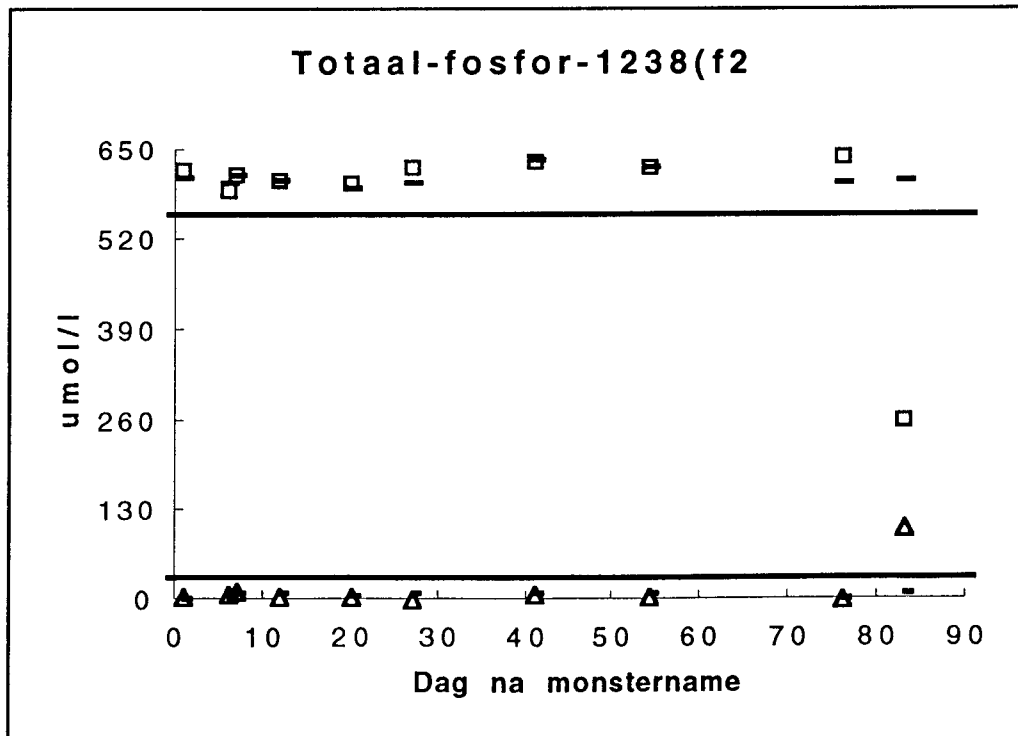


Figuur 10. Resultaten voor totaal-fosfor, Putnr. 0093(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.





Figuur 11. Resultaten voor totaal-fosfor, Putnr. 0276(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 12. Resultaten voor totaal-fosfor, Putnr. 1238(f2). Verklaring tekens: zie pag. 15.

### 3.4 Chloride

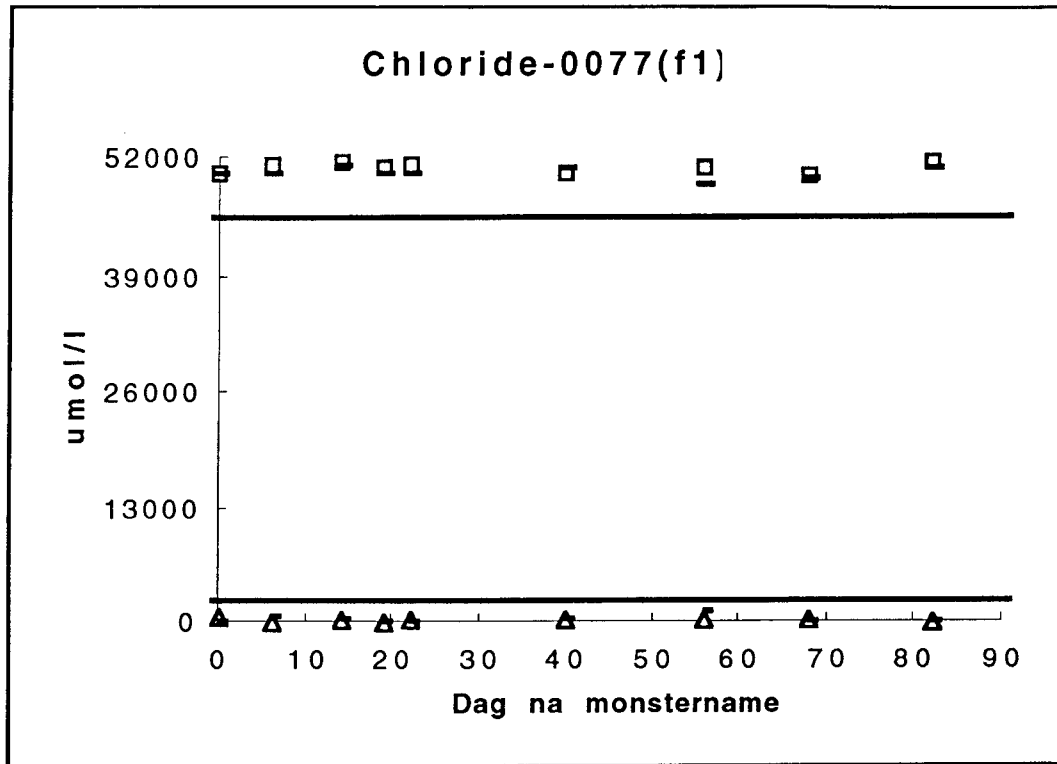
De niet-geconserveerde monsters laten voor alle vier de waarnemingspunten géén afname in de tijd zien. Voor drie putlokaties, 0077, 0276 en 1238 (zie fig. 13, 15 en 16) zijn de gemeten waarden zeer stabiel van nivo.

Verschillen in resultaten tussen 'geconserveerd' en 'niet-geconserveerd' zijn voor drie waarnemingsputten, eveneens de putten 0077, 00276 en 1238, niet waarneembaar. Het grootste verschil tussen 'geconserveerd' en 'niet-geconserveerd', voor deze drie putten, bedraagt slechts 1%.

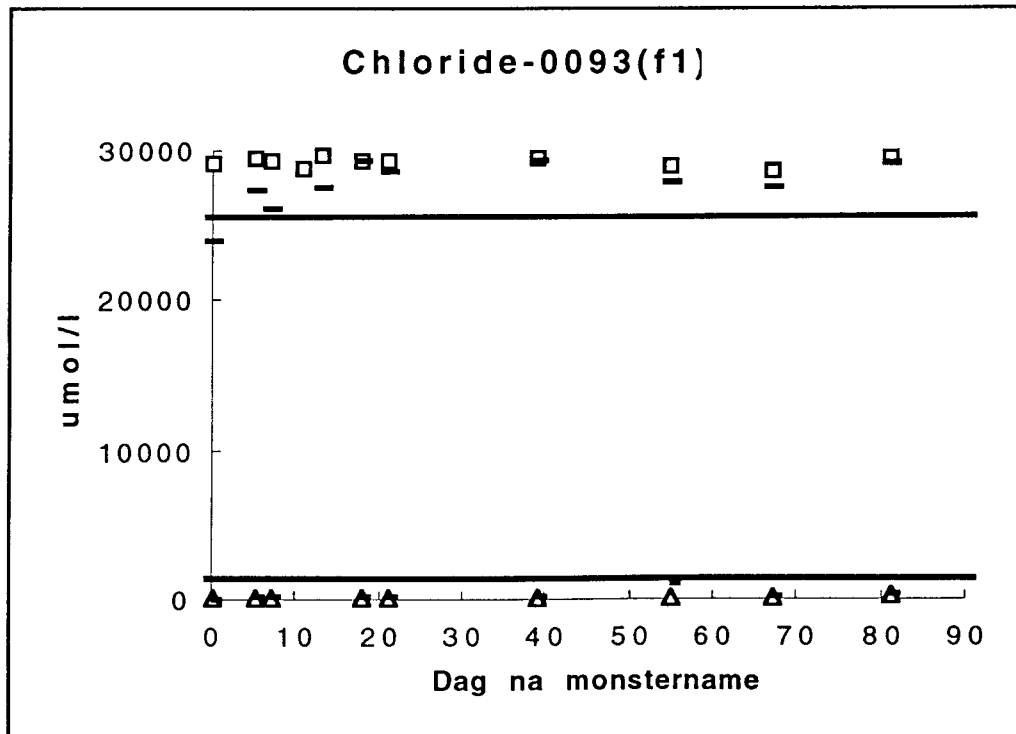
In het geval van put 0093 (zie fig. 14) is het nivo niet stabiel voor de geconserveerde monsters, en ook is het gemiddelde verschil tussen 'geconserveerd' en 'niet-geconserveerd' in dit geval 5%, dus groter dan dat voor de andere putten waarvoor het verschil, gemiddeld over de drie onderzoeksmaanden,  $\leq 1\%$  is. De oorzaak daarvoor kan zijn dat de conservering voor de monsters uit deze put 0093 niet met 3 M fosforzuur, maar met een 85%-ige oplossing van fosforzuur is uitgevoerd. Door het toevoegen van het geconcentreerde zuur, met als gevolg een lagere pH (niet 3, maar gelegen in het traject 1.5 - 2.3) zijn stringen opgetreden in piek-performance ('dubbele pieken') en daarmee in het te integreren oppervlak van de chloridepieken in de betrokken chromatogrammen. De hogere zuur-concentraties kunnen ook de verhoogde blankowaarden (zie tabel 5) verklaren vanwege het mogelijke hogere contaminatienivo. De hogere blanco's komen immers ook voor bij put 0077, waar ook de 85%-ige oplossing is gebruikt. Vanwege de hogere chlorideconcentratie in put 0077, vergeleken met 0093 (ca. 50 mmol/l versus ca. 29 mmol/l) is het effect van de hogere fosforzuurconcentratie daar minder goed waarneembaar. Voor de (hoge) blanco's is overigens niet gecorrigeerd, omdat de verschillen tussen 'geconserveerd' en 'niet-geconserveerd' eerder worden toegeschreven aan een gemelde storing in de analyse, en geen verhoogd chloridegehalte door conserveren weergegeven. De hoge blanco's illustreren het effect van de onjuiste toevoeging van fosforzuur in de geconserveerde monsters van de putten 0077 en 0093.

De kwaliteit van de chloridedata in termen van RSD-waarden voor duplo-bepalingen is uitstekend, ook voor die met betrekking tot de putten 0077 en 0093: op een paar incidenten na overall kleiner dan 3%.

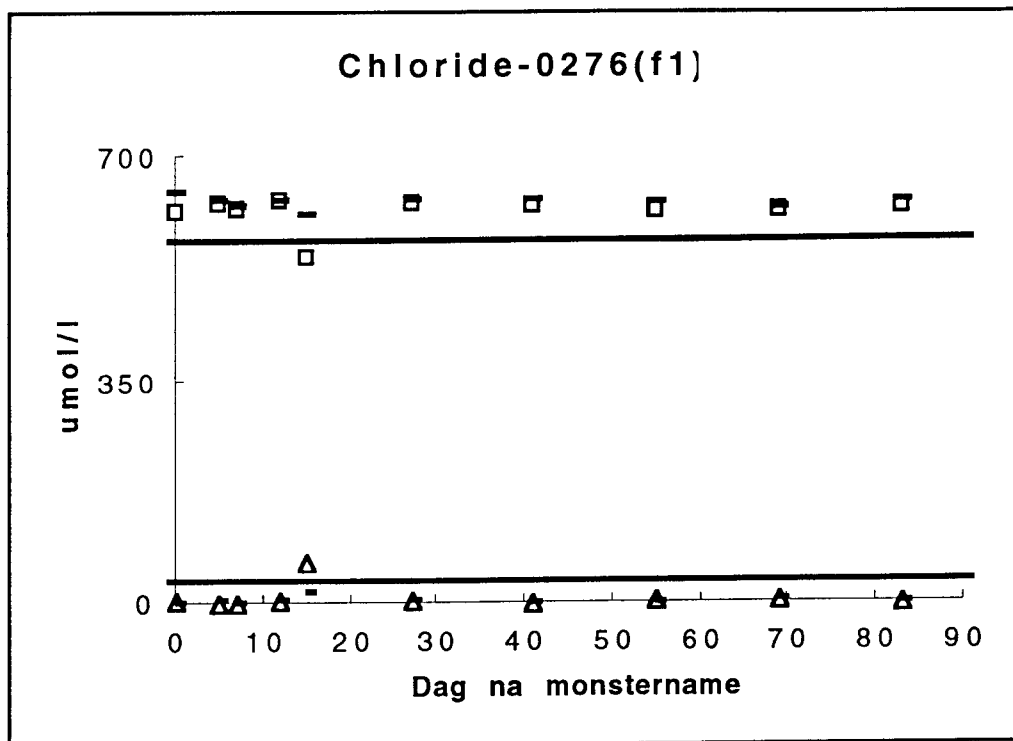
Uit de resultaten blijkt dat het voor de component 'chloride' evident is dat voor een aanzurende conservering geen enkele noodzaak bestaat.



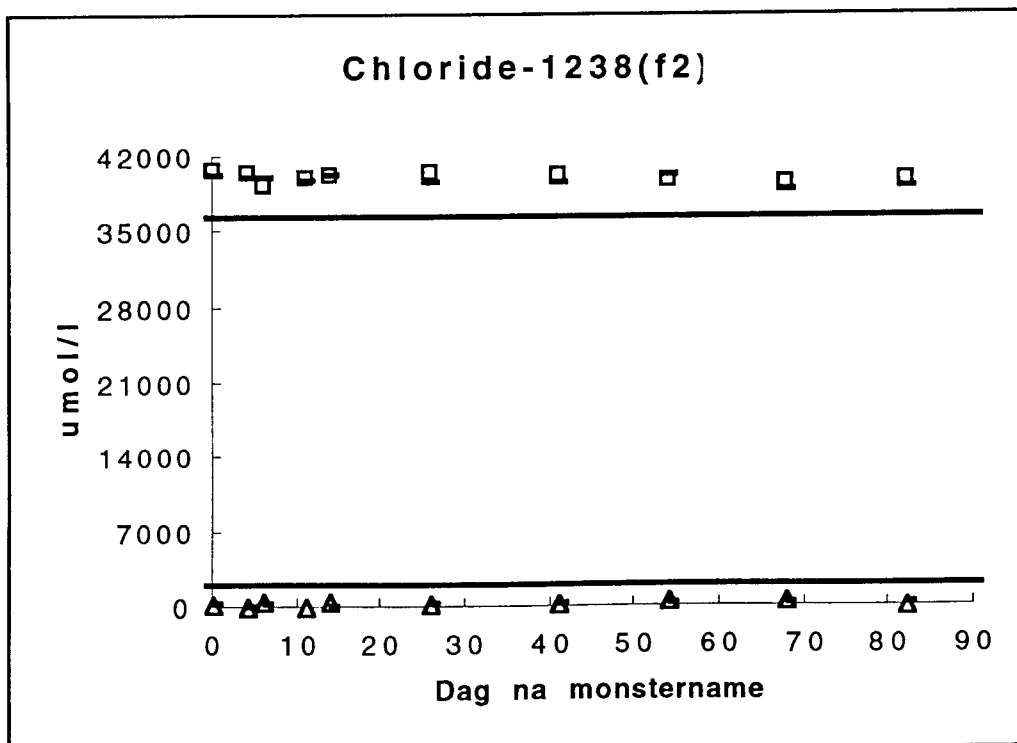
Figuur 13. Resultaten voor chloride, Putnr. 0077(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 14. Resultaten voor chloride, Putnr. 0093(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 15. Resultaten voor chloride, Putnr. 0276(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 16. Resultaten voor chloride, Putnr. 1238(f2). Verklaring tekens: zie pag. 15.

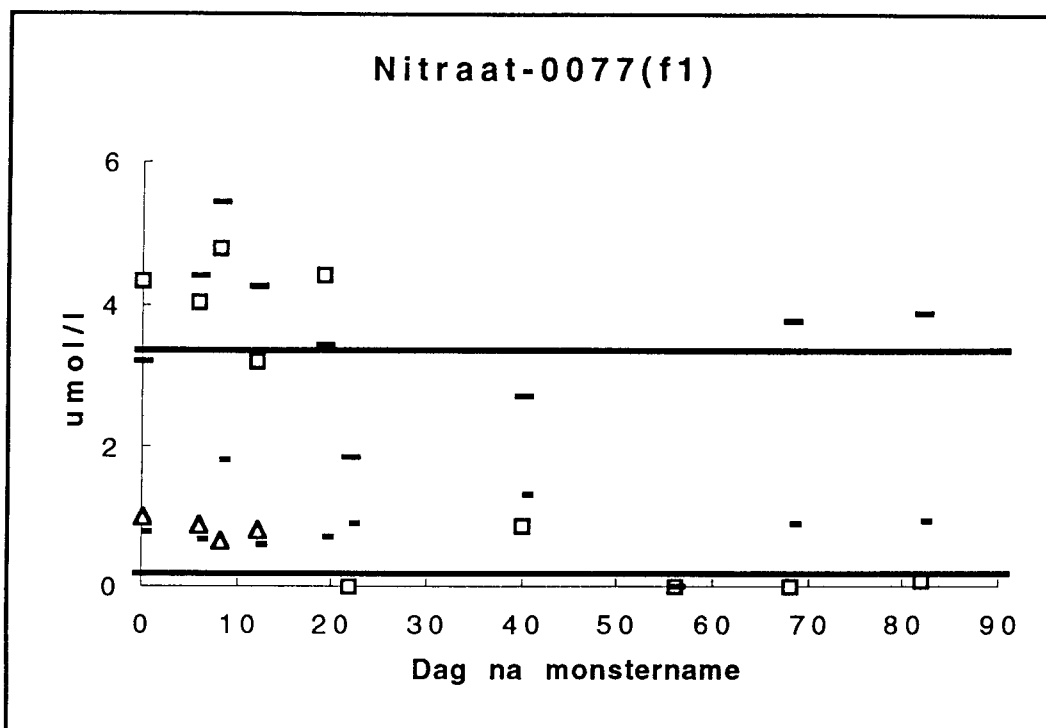
### 3.5 Nitraat

Uit de gegevens van de niet-geconserveerde monsters uit putten 0077, 0093 en 1238 (zie fig. 17, 18 en 20) waarbij het, vlak na monsterneming, om nitraatconcentraties van ca. 4 tot ca. 50  $\mu\text{mol/l}$  gaat (niet zeer ver van de aantoonbaarheidsgrens van 2  $\mu\text{mol/l}$ ), blijkt duidelijk dat in deze gevallen het gehalte aan nitraat snel daalt in de tijd. Na drie weken is het nitraat uit de niet-geconserveerde monsters van putten 0077 en 0093 geheel verdwenen, uit het niet-geconserveerde monster uit put 1238 verdwijnt het nitraat in ca. 7 weken. Blijft het nitraatnivo in niet-geconserveerde monsters van de putten 0077 en 0093 de eerste twee weken na monsterneming nog redelijk op peil, in het niet-geconserveerde monster uit put 1238 is het initiële nivo van ca. 8  $\mu\text{mol/l}$  na een week al ongeveer gehalveerd. De neergang in de nitraatconcentratie lijkt daarmee niet proportioneel gecorreleerd aan de initiële concentratie, daar het initiële nitraatnivo van ca. 1.17 mmol/l in het niet-geconserveerde monster van put 0276 niet meetbaar afneemt de tijd.. Voor metingen aan het niet-geconserveerde monster uit put 0276 zijn 9 van de 10 betrokken RSD-waarden  $\leq 2\%$ , zodat een concentratiereductie van ca. 50  $\mu\text{mol/l}$  (zoals bijvoorbeeld optreedt bij put 0093) zeker zichtbaar zou zijn geweest.

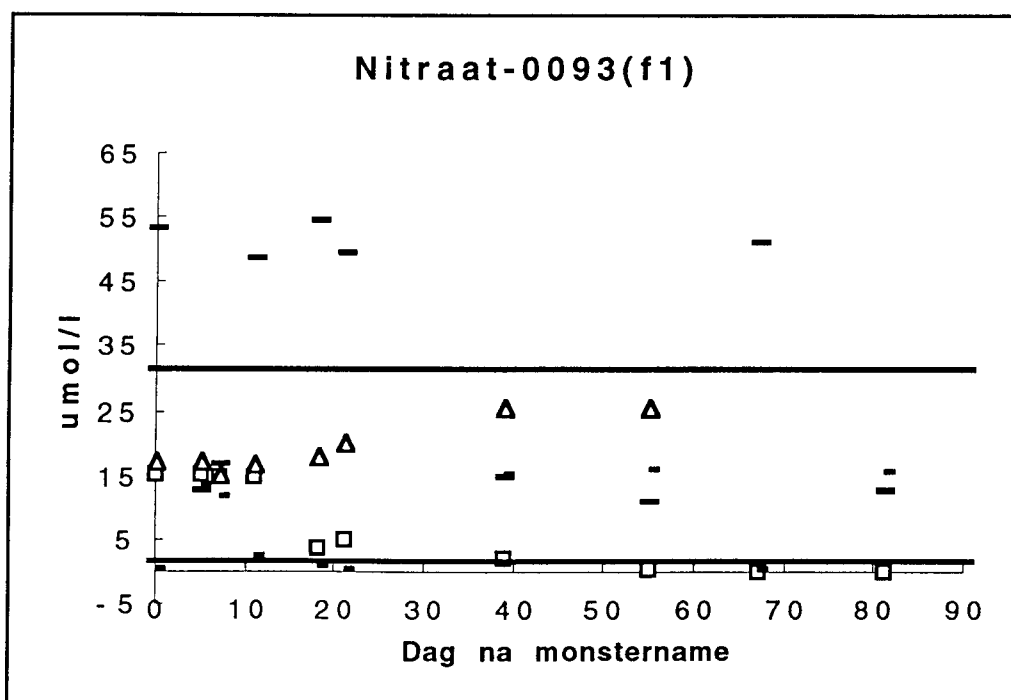
Het effect van conserveren met zuur is duidelijk in de figuren 17 t/m 20 waarneembaar: voor monsters uit al de waarnemingslocaties blijven de nitraatnivo's van de geconserveerde monsters op peil, al gaat dat bij de lage concentraties niet gepaard met een stabiel patroon. Bij de relatief hoge concentratie in het monster van put 0276 zijn 8 van de 10 waarnemingen zelfs samenvallend.

Bij de lagere concentraties valt op dat de RSD-waarden voor 'niet-geconserveerd' veelal groter zijn dan die voor 'geconserveerd', bij put 0093 zelfs fors groter. Dit fenomeen, een grillig verloop van het proces, duidt op een niet fysisch-chemisch mechanisme dat aan de nitraatreductie in de monsters ten grondslag ligt. Mogelijk is het reductieproces van bacteriële aard, temeer daar er geen proportionele relatie met de nitraatconcentratie lijkt te bestaan. Dit kan duiden op een onvolledige efficiëntie van de filtratie, met betrekking tot de verwijdering van bacteriën, bij monsterneming. Voor de component nitraat zijn overigens ook RSD-waarden groter dan 100% in de presentatie opgenomen, omdat ze nu niet op incidentele meetfouten lijken te berusten. maar de weergave vormen van een proces. RSD-waarden ontbreken vanzelfsprekend daar waar in alle betrokken analyses geen nitraat meer werd waargenomen.

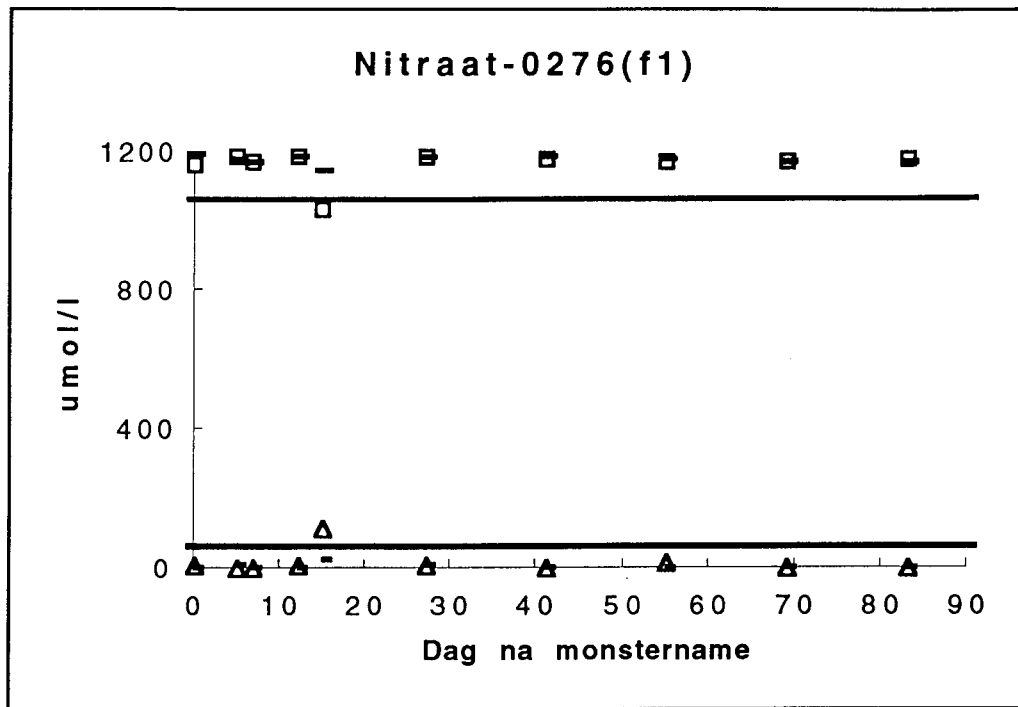
Conserveren met zuur lijkt zinvol voor de bepaling van lage concentraties nitraat in het onderzochte type grondwatermonsters.



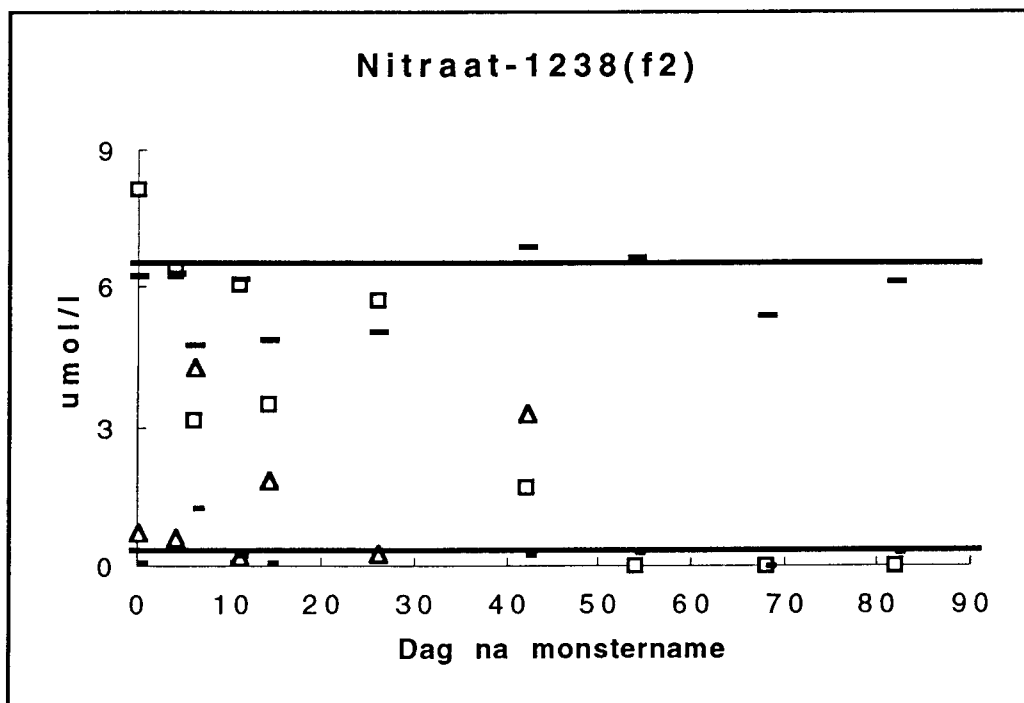
Figuur 17. Resultaten voor nitraat, Putnr. 0077(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 18. Resultaten voor nitraat, Putnr. 0093(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 19. Resultaten voor nitraat, Putnr. 0276(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 20. Resultaten voor nitraat, Putnr. 1238(f2). Verklaring tekens: zie pag. 15.

### 3.6 Sulfaat

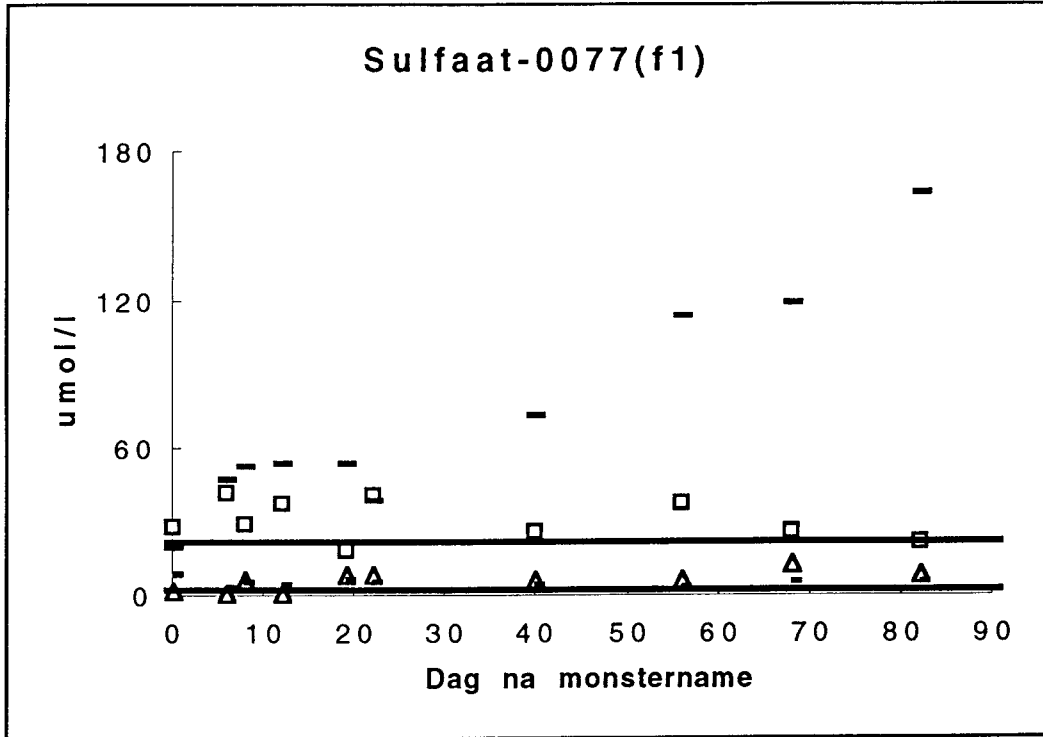
Bij de niet-geconserveerde monsters is in het lage concentratiebereik een zeer lichte, doch nauwelijks significante reductie van het sulfaatgehalte in de tijd waar te nemen (zie figuren 21 t/m 24). Voor het relatief hoge gehalte in de monsters van put 0276 is het patroon bovendien zeer stabiel. Voor de putten 0093 en 1238, waarbij de sulfaatconcentraties vlakbij de aantoonbaarheidsgrens liggen, is het beeld enigszins onrustig.

Bij het geconserveerde monster uit put 0077 valt op dat het sulfaatgehalte sterk stijgt met de tijd. Eerder is al gemeld dat het grondwater uit put 0077 een 'H<sub>2</sub>S-geur' heeft. Het verschijnsel van de sulfaatproductie is dan ook verklaarbaar door oxidatie van sulfide door het 'conserverend' fosforzuur. Bij de lage sulfaatconcentraties (putten 0093 en 1238) is het beeld van 'geconserveerd' onrustig. Voor put 1238 is dit deels verklaarbaar omdat door een storing de duploserie geheel ontbreekt en daarmee ook de 'middellende werking'. De putten 0093 en 1238 bevatten beide relatief veel ijzer. Wellicht is het vrijmaken van door ijzer vastgelegd sulfide en de daaropvolgende oxidatie door het 'conserverend' zuur, maar ook door atmosferische zuurstof, de oorzaak van de dansende beweging in de betreffende data.

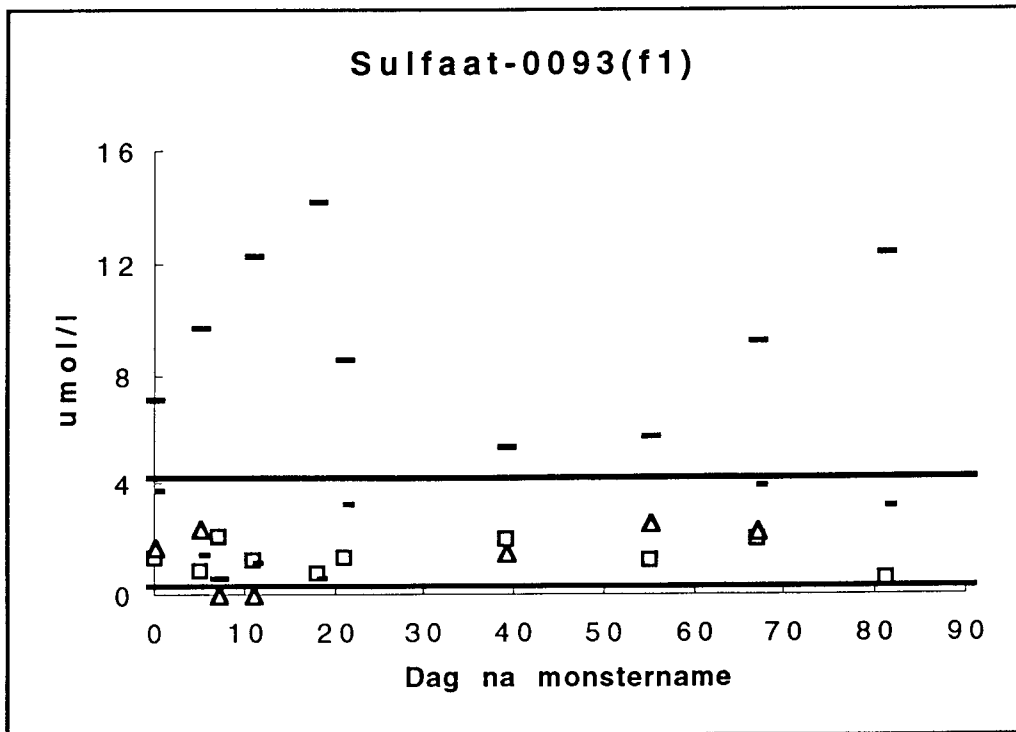
De kwaliteit van de sulfaatdata (wel en niet geconserveerd) is voor de 'ijzerhoudende' monsters (0093 en 1238) beperkt: RSD's vaak boven de 50%. Ook voor het sulfiderijk monster (0077) schommelen de RSD's sterk, voornamelijk in het gebied van 10 - 40%. Het hoog-sulfaatmonster van put 0267 gedraagt zich keurig: 18 van de 20 RSD-waarden liggen beneden de 3%. Dit roept de suggestie op dat het schommelen van de RSD-waarden voor de monsters uit de andere putten is toe te schrijven aan de genoemde (matrix)effecten door de aanwezigheid van ijzer en sulfides in de monsters.

Tegen de achtergrond van een mogelijke oxidatie van sulfide kan gesteld worden dat voor de component sulfaat een zuurconservering geen noodzaak is.

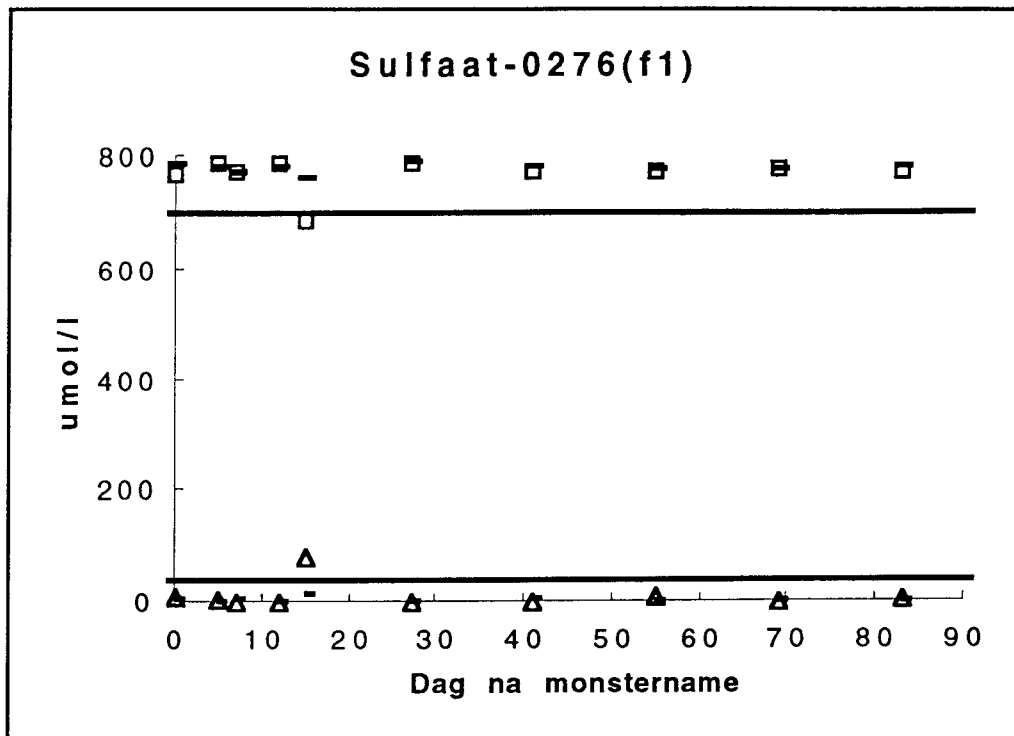




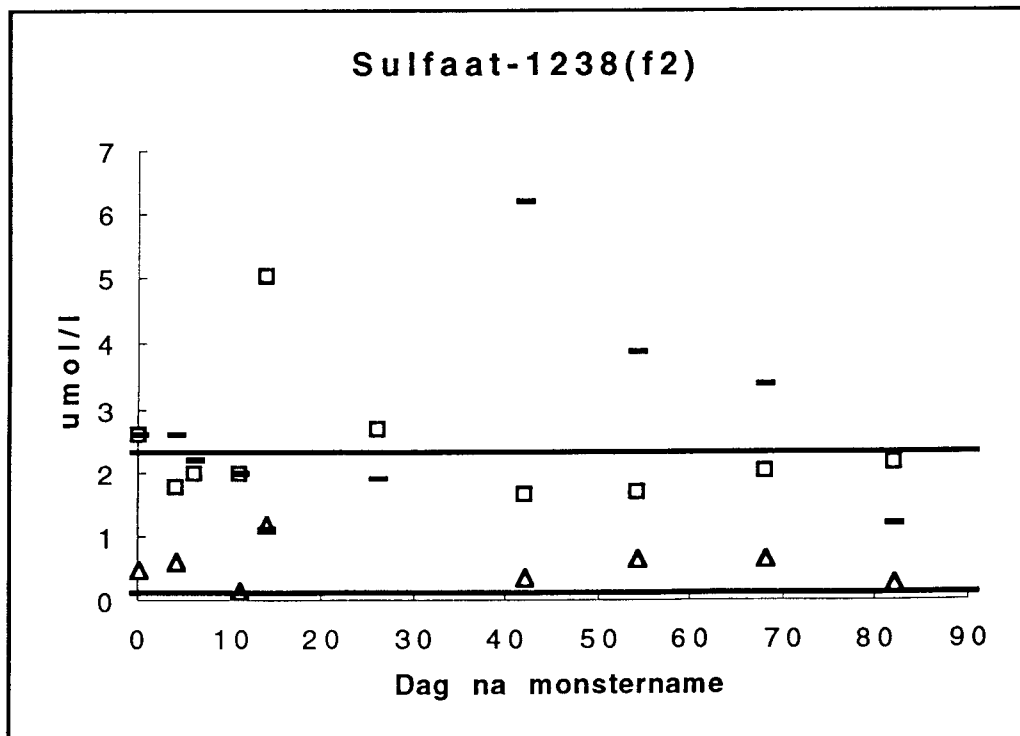
Figuur 21. Resultaten voor sulfaat, Putnr. 0077(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 22. Resultaten voor sulfaat, Putnr. 0093(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



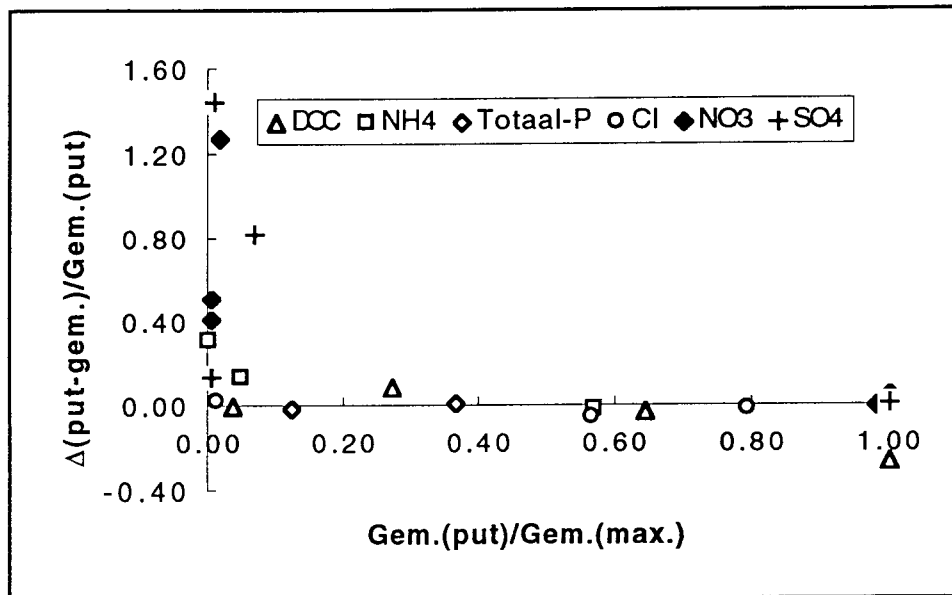
Figuur 23. Resultaten voor sulfaat, Putnr. 0276(f1). Verklaring tekens: zie pag. 15.



Figuur 24. Resultaten voor sulfaat, Putnr. 1238(f2). Verklaring tekens: zie pag. 15.

### 3.7 Concentratie-afhankelijkheid conservering

Een van de opvallende verschijnselen bij de verschillen tussen 'wel' en 'niet' geconserveerd, is dat de verschillen voor 'NH<sub>4</sub>', maar met name voor 'NO<sub>3</sub>' en 'SO<sub>4</sub>' relatief het grootst zijn voor de lage concentraties van de betrokken component. Dit wordt in figuur 25 in beeld gebracht. In de Y-asrichting is voor elke component het genormeerde gemiddelde verschil ( $\Delta$ ) tussen de gemeten concentraties 'geconserveerd' en de gemeten concentraties 'niet-geconserveerd' voor een monsterpunt uitgezet. In de X-as-richting is de genormeerde gemiddelde concentratie voor de betrokken component voor een monsterpunt weergegeven. Bij het berekenen van het verschil  $\Delta$  is gemiddeld over alle betrokken paren van de component voor een bepaalde put. Het werd genormeerd tegen de tegen dat 'over-all'-gemiddelde, gemiddeld dus over alle gemeten concentraties van de betrokken component voor een bepaalde put. Het normeren van de X-as-waarden is tot stand gekomen door het 'over-all'-gemiddelde te delen door het grootste van de vier putgemiddelden.



Figuur 25. Het genormeerde gemiddelde verschil  $\Delta$  tussen 'geconserveerd' en 'niet-geconserveerd' voor elke component per put, als functie van de genormaliseerde gemiddelde gemeten concentratie van de component per put.

Duidelijk wordt daarmee gevisualiseerd dat voor met name nitraat, sulfaat, en enigszins voor ammonium (en niet voor DOC, totaal-P en chloride) in het lage concentratiegebied het effect en van conserveren het grootst zijn. Bovendien wordt zichtbaar dat effecten van conserveren niet op lineaire wijze gecorreleerd zijn aan de totaal-concentratie van de betrokken componenten. Voor nitraat leeft de suggestie (zie § 3.5) dat de afname voor 'niet-geconserveerd' wellicht een bacteriële oorsprong heeft, en voor sulfaat (zie § 3.6) een ijzer- dan wel sulfide-gerelateerde oorzaak. Het opmerkelijke negatieve verschil voor DOC bij hoge concentraties lijkt verbonden met de reactie van bestanddelen van het DOC zelf op de toevoeging van het oxiderend zuur.

### 3.8 Herhaalbaarheid monsterneming

Extra informatie over de kwaliteit van de standaarddeviatie voor duplobepalingen kan worden verkregen uit het feit dat put 0077 tweemaal is bemonsterd. Daartoe zijn, zie tabel 6, de gemiddelde relatieve standaarddeviaties (RSD) voor de beide series (A,B) en (C,D) onderling vergeleken, en met de gemiddelde RSD-waarden voor die van het totaal van de bepalingen.

Tabel 6. Gemiddelde waarden voor de relatieve standaarddeviatie (RSD in %) voor meervoudige monsternemingen

Komponent	RSD(A,B)	RSD(C,D)	RSD(A-D)	RSD(A,B)	RSD(C,D)	RSD(A-D)
	(niet geconserveerd)			(wel geconserveerd)		
DOC	0.8	2.5	1.9	1.6	5.7	5.5
Ammonium	4.2	3.6	6.2	2.8	3.2	4.5
Totaal fosfor	3.1	0.8	2.9	4.7	0.4	4.8
Chloride	0.9	0.5	0.8	0.7	1.5	1.3
Nitraat	19	63	45	44	68	51
Sulfaat	22	29	31	17	27	26

Uit de tabel blijkt, bij vergelijking van de gemiddelde RSD-waarden voor  $n=2$ , dat de verschillen gering zijn, behalve voor nitraat en sulfaat vanwege de grote bijdrage aan de RSD-waarden door de meetonzekerheden bij concentraties rondom de betreffende analyzegrenzen. De waarden voor RSD(A-D), waarbij  $n=4$  (in enkele gevallen: 3), verschillen weinig van de grootste korresponderende waarden voor  $n=2$ , hetgeen strookt met een normale verdeling.

#### 4. KONKLUSIES EN AANBEVELINGEN

De matrix 'grondwater' is zeer divers: er bestaan grote verschillen in soorten en concentraties van componenten in 'grondwater' op verschillende lokaties binnen Nederland. Bovendien bestaan er soortgelijke grote verschillen tussen grondwatermonsters van eenzelfde lokatie die op verschillende diepten zijn genomen. De grondwatermonsters die in deze studie zijn onderzocht, zijn genomen op ongeveer tien meter diepte, en zijn derhalve relatief 'schoon'. De konklusies uit deze studie kunnen slechts in beperkte mate van toepassing zijn op andere monsterpunten, primair voor relatief 'schone' monsters.

Konklusies die uit deze studie kunnen worden getrokken zijn:

- Van de onderzochte componenten, Opgelost organisch koolstof (DOC), ammonium, totaal-fosfor, chloride, nitraat en sulfaat in de niet-geconserveerde grondwatermonsters uit de in het onderzoek betrokken waarnemings-putten, is alleen voor lage concentraties nitraat een significante vermindering van het gehalte in de tijd geconstateerd.
- Verschillen tussen 'geconserveerd' en 'niet geconserveerd' zijn alleen voor chloride voor alle vier de waarnemingsputten geheel afwezig.
- Voor 'NH<sub>4</sub>', 'totaal-P' en 'SO<sub>4</sub>' zijn verschillen tussen 'geconserveerd' en 'niet geconserveerd' vrijwel afwezig bij relatief hogere concentraties, en gering maar waarneembaar bij de lagere concentraties, rondom de desbetreffende aantoonbaarheidgrenzen.
- Ook bij 'NO<sub>3</sub>' is het verschil tussen 'geconserveerd' en 'niet geconserveerd' vrijwel afwezig bij relatief hoge concentraties, maar is het verschil wel substantieel bij relatief lagere concentraties, in deze studie < ca. 60 µmol/l.
- Voor 'NH<sub>4</sub>' lijkt er bij zeer lage concentraties sprake van een mogelijk vrijmaken van 'NH<sub>4</sub>' door aanzuren.
- Voor 'totaal-P' is er bij de zeer lage concentraties gemiddeld een gering verschil, tussen 'geconserveerd' en 'niet geconserveerd', dat echter de eerste week na monsterneming binnen de meetnauwkeurigheid valt.
- Bij de hoogste concentratie DOC (put 0077) zijn verliezen opgetreden bij conserveren, gemiddeld zo'n 10 %. Een nader onderzoek is nodig als vastgesteld zou moeten worden of dit fenomeen typisch voor put 0077 is, daar het bij de andere drie putten niet werd waargenomen.
- Bij 'SO<sub>4</sub>' is in de geconserveerde monsters van put 0077 een toename in de tijd waargenomen.
- Het effect van de toegepaste zuur-conserveringen is sterk matrix- en component-concentratie-afhankelijk.
- Hoge zuurconcentraties kunnen de ionchromatografische bepaling van chloride storen.

- Monsteraanzuren lijkt het meest zinvol voor nitraat, maar dat spoort niet met de strategie dat de analyse van nitraat samen met chloride en sulfaat in één analysegang wordt uitgevoerd.
- Voor de componenten waar er effecten van conserveren zijn waar te nemen, zijn deze effecten niet op lineaire wijze gecorreleerd aan de totaal-concentratie van de betrokken componenten.
- De kwaliteit van de meetresultaten zoals naar voren komt uit de herhaalbaarheid van de - monsternemingen is in het algemeen goed: RSD-waarden voor duplomonsters zijn vrij algemeen < 10%, behalve voor de nitraat- en sulfaat-concentraties in het gebied rondom de desbetreffende aantoonbaarheidsgrenzen.

De slotconclusie luidt dat, omdat voor de componenten 'chloride' en 'sulfaat' aanzuren met fosforzuur meetrisico's met zich meebrengt, aanzuren van de monsters bij monsterneming voor de ionchromatografisch te meten componenten niet aanbevolen wordt. Het nadeel van niet-aanzuren is dat er twijfel kan bestaan voor de betrouwbaarheid van de metingen in het lage concentratiebereik van nitraat. Dit nadeel kan ondervangen worden, in de huidige opzet van de grondwatermonitoring, door in twijfelgevallen extra meting(en) met monstermateriaal uit de aangezuurde DOC-fles uit te voeren, ondanks het feit dat deze fles van glas is, hetgeen voor nitraat door de ISO-richtlijn niet wordt aanbevolen. Voor DOC, NH<sub>4</sub> en totaal-P is er alle aanleiding voor, vanwege soms optredende ongewenste neveneffecten van conserveren met zuur, om niet aan te zuren bij de grondwatermonitoring. De beste manier om betrouwbare resultaten van de onderzochte componenten te verkrijgen blijft (zoals nu al wordt gepraktiseerd) zo spoedig mogelijk na monsterneming te meten, voornamelijk met het oog op eventuele effecten in de lage concentratiebereiken voor de componenten, in het bijzonder voor nitraat.

**DANKWOORD**

Dit rapport is tot stand gekomen door de samenwerking van medewerkers van het Laboratorium voor Bodem en Grondwater, en het Laboratorium voor Anorganische Chemie. De monsternemers van LBG, en de groep Operationeel Onderzoek van LAC worden dankgezegd voor hun inspanningen.

**LITERATUUR**

1. H.A. van 't Klooster, Analytisch-chemische aspecten van het milieu-onderzoek in het RIVM, Nota 454/89 LOC/vtK/wn (1989).
2. ISO 5667-3 Water quality - Sampling - Guidance on the preservation and handling of samples. Ref. nr.: ISO 5667-3:1994(E).
3. R.F.M.J. Cleven, M.W.G. Moayeri-Mirck en J. J. van Staden, Prestatiekenmerken van meetmethoden voor de automatische analyse van een aantal meetnet-komponenten, Rapport nr. 502501018, RIVM, Bilthoven, 1994.
4. R.F.M.J. Cleven, M.R. Duits, Prestatiekenmerken totaal-fosfor bepaling, Rapport nr. 502501028, RIVM, Bilthoven, 1995.
5. Kwaliteitshandboek LAC, uitgave 22 april 1994, RIVM, Bilthoven, 1994.
6. Ontwerp NPR 6601, Water -- Richtlijn voor de conservering en behandeling van monsters, NNI, Delft, 1992,
7. Water - Conservering van het monster. Verslag Taakgroep 'Conservering' van de Werkgroep Analyse Anorganische parameters, WAAP doc. 91-20, KIWA, Nieuwegein, 1991.
8. J. Harmsen en H. van Drumpt, Conservering van watermonsters, Rapport 6, Inst. Cultuurtechniek en Waterhuishouding (ICW), Wageningen, 1982.
9. Protocol LBG/P054, Monsterneming van grondwater (LMP/PMG) ten behoeve van het deelonderzoek conservering/bewaartijd door LAC, RIVM, Bilthoven, 1994.
10. SOP LAC/M049. Automatische fotometrische bepaling van het opgelost organisch koolstof (DOC) in verschillende watersoorten. Laboratorium voor Anorganische Chemie, RIVM, Bilthoven, 1993.
11. SOP LAC/M041. Automatische fotometrische bepaling van ammonium in waterige oplossingen. Laboratorium voor Anorganische Chemie, RIVM, Bilthoven, 1993.
12. SOP LAC/M046. Fotometrische bepaling van het gehalte aan fosforverbindingen in verschillende soorten water, RIVM, Bilthoven, 1994.
13. SOP LAC/M302. Automatische ionchromatografische bepaling van chloride, nitraat en sulfaat in water met behulp van systeem 1 en systeem 2. Laboratorium voor Anorganische Chemie, RIVM, Bilthoven, 1994.
14. Cleven RFMJ. LAC-NOTITIE Nr. 5, Literatuurverslag Interferenties Totaal-fosfor Bepaling RIVM, Bilthoven, 1994.